PolyPublie
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Title:	Modélisation des équilibres thermodynamiques impliquant le fer dans la cryolithe lors de l'électrolyse de l'aluminium à l'aide d'anodes inertes
Auteur: Author:	Elizabeth Renaud
Date:	2009
Type:	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis
Référence: Citation:	Renaud, E. (2009). Modélisation des équilibres thermodynamiques impliquant le fer dans la cryolithe lors de l'électrolyse de l'aluminium à l'aide d'anodes inertes [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/208/

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: PolyPublie URL:	https://publications.polymtl.ca/208/
Directeurs de recherche: Advisors:	Patrice Chartrand
Programme: Program:	Génie métallurgique

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

MODÉLISATION DES ÉQUILIBRES THERMODYNAMIQUES IMPLIQUANT LE FER DANS LA CRYOLITHE LORS DE L'ÉLECTROLYSE DE L'ALUMINIUM À L'AIDE D'ANODES INERTES

ELIZABETH RENAUD

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)

DÉCEMBRE 2009

© Elizabeth Renaud, 2009.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

MODÉLISATION DES ÉQUILIBRES THERMODYNAMIQUES IMPLIQUANT LE FER DANS LA CRYOLITHE LORS DE L'ÉLECTROLYSE DE L'ALUMINIUM À L'AIDE D'ANODES INERTES

présenté par : RENAUD Elizabeth

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. PELTON Arthur, Ph.D., président

M. CHARTRAND Patrice, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. DAVIS Boyd, Ph. D., membre

REMERCIEMENTS

Je voudrais d'abords remercier mon directeur de recherche, Patrice Chartrand, qui m'a proposé ce projet de recherche qui m'a permis de me dépasser.

Je tiens également à remercier Christian Robelin pour son aide, sa disponibilité et ses conseils sans lesquels ce projet aurait été tellement plus ardu.

Merci à mes parents, qui m'ont toujours poussé à aller plus loin et qui mon transmis cette passion pour les sciences.

Merci à mes amies, Kim, Mélissa, Marie-Ève et Élise qui ont partagé mes joies et mes réussites et m'ont encouragé dans les moments plus difficiles.

Merci André, pour ton soutien de tous les jours.

Ce projet a été financé en partie par des bourses d'études supérieures du FQRNT, du CRSNG et de RioTinto Alcan ainsi que par le RÉGAL-FQRNT. Les partenaires industriels ayant également financé ce projet sont : Rio-Tinto Alcan, Alcoa et Hydro Aluminium. Cette aide a été grandement appréciée.

RÉSUMÉ

Depuis la fin du 20e siècle, l'industrie de l'aluminium s'intéresse sérieusement au développement d'anodes dites inertes pour remplacer les anodes de carbone dans le procédé Hall-Héroult. La ferrite de nickel ($NiFe_2O_4$) est une candidate prometteuse pour le remplacement des anodes traditionnelles en carbone. L'usage de telles anodes peut toutefois engendrer la présence de fer et de nickel dans le bain cryolithique et donc dans l'aluminium produit. La vitesse de dissolution dans l'électrolyte de telles anodes doit être minimisée. De plus, la présence de fer dans le métal à ce stade de la production (avant la mise en alliage) n'est pas souhaitable. Il devient alors intéressant de modéliser le comportement des anodes inertes dans la cryolithe afin de comprendre les phénomènes de dissolution en cause. Le mandat du présent projet, qui s'inscrit dans le projet de «laboratoire virtuel pour l'industrie de l'aluminium» (CRSNG, Rio Tinto Alcan, Alcoa, Hydro Aluminium) est d'ajouter le fer à une base de données déjà existante sur le bain cryolithique.

Le système chimique global à l'étude est $NaF\text{-}AlF_3\text{-}Al_2O_3\text{-}CaF_2\text{-}FeO\text{-}Fe_2O_3$. L'étude thermodynamique doit donc porter sur les ions suivants : Na^+, Ca^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} // F^-, O^{2-}, Va^- (lacune anionique). Les cations Fe^{2+} et Fe^{3+} ont été ajoutés au modèle Na^+, Ca^{2+}, Al^{3+} // F^-, O^{2-}, Va^- de Chartrand et Pelton [1] . Les propriétés thermodynamiques des composés purs du fer ont été évaluées. Le modèle quasichimique avec l'approximation des quadruplets a été utilisé afin de décrire le comportement du bain cryolithique liquide. Les solutions solides ont été modélisées selon le «Compound Energy Formalism» (CEF).

Les paramètres du modèle pour le liquide et des modèles de solutions solides ont été optimisés à partir des données expérimentales disponibles. Les mesures expérimentales ont été critiquées et analysées et seules celles jugées fiables ont été sélectionnées. Les paramètres d'interaction du modèle du liquide ont été évalués dans les systèmes binaires Fe-F ($FeF_2\text{-}FeF_3$), $NaF\text{-}FeF_2$, $NaF\text{-}FeF_3$, $CaF_2\text{-}FeF_3$. Les systèmes binaires $FeF_2\text{-}AlF_3$ et $CaF_2\text{-}FeF_2$ sont des estimations basées sur des analogies avec des systèmes chimiquement proches et $FeF_3\text{-}AlF_3$ est supposé idéal. Les paramètres d'interaction du modèle du liquide ont aussi été évalués pour les systèmes ternaires $NaF\text{-}FeF_2\text{-}AlF_3$ et $NaF\text{-}FeF_3\text{-}AlF_3$ (selon les mesures disponibles pour les sections $Na_3AlF_6\text{-}FeF_2$ et $Na_3AlF_6\text{-}FeF_3$). Les solutions solides modélisées sont : la cryolithe cubique de haute température $((Na^+,Va)_8(Na^+)_4(AlF_6^{3-},FeF_6^{3-})_1(AlF_6^{3-}(AlF_4^-),FeF_6^{3-}(FeF_4^-))_3)$, la cryolithe de basse

température ($Na_3(Al,Fe^{3+})F_6$), la chiolite ($Na_5(Fe^{3+},Al)3F_{14}$), AlF_3-FeF_3 ($(Al,Fe^{3+})F_3$), la weberite ($Na_2(Al,Fe^{3+})(Fe,Mg^{2+})F_7$) et $CaAlF_5$-$CaFeF_5$ ($Ca(Al,Fe^{3+})F_5$).

Les systèmes binaires d'oxyde Na_2O-FeO et Na_2O-Fe_2O_3 ont été optimisés à partir des données expérimentales sélectionnées. La solution solide de wustite (FeO-[Na_2O,Fe_2O_3]) disponible dans la base de données FToxid de FactSage™ a été modifié pour tenir compte de la solubilité de Na (sous forme Na_2O). Le corindon (Al_2O_3-Fe_2O_3) et la spinelle ($(Al, Fe^{2+}, Fe^{3+})(Al,Fe^{2+}Fe^{3+})_2O_4$) ont été directement prises de la base de données FToxid de FactSage™.

Les systèmes multicomposants réciproques NaF-FeF_2-AlF_3-Na_2O-FeO-Al_2O_3 et NaF-FeF_3-AlF_3-Na_2O-Fe_2O_3-Al_2O_3 ont été optimisés pour des compositions riches en NaF-AlF_3 à partir de mesures de solubilité du fer dans NaF-AlF_3 en fonction du ratio cryolithique (CR) et de la teneur en alumine (Al_2O_3). Le système NaF-CaF_2-FeF_3-AlF_3-Na_2O-Fe_2O_3-Al_2O_3 a également été optimisé pour des compositions riches en NaF-AlF_3 et une faible teneur en CaF_2 (1% poids).

Le fer ajouté au bain cryolithique sous forme d'oxyde (FeO et Fe_2O_3) se dissout préférentiellement sous forme de fluorures et sa solubilité diminue lors de l'augmentation de la teneur en alumine. Pour des conditions oxydantes (Fe^{3+}), le maximum de solubilité du fer est atteint pour des valeurs de CR voisines de trois et diminue pour des valeurs de CR plus élevées ou plus faibles. Pour des conditions réductrices (Fe^{2+}), le minimum de solubilité du fer est obtenu pour une valeur de CR voisine de trois et augmente pour des valeurs de CR plus élevées ou plus faibles. Ces tendances sont reproduites de manière satisfaisante par le nouveau modèle.

ABSTRACT

Since the end of the 20th century, the aluminium industry is seriously interested in replacing consumable carbon anodes in the Hall-Heroult process by the so-called inert anodes. Nickel ferrite ($NiFe_2O_4$) is a promising material for the replacement of the traditional carbon anodes. However, the use of such anodes can cause iron and nickel to be dissolved in the cryolitic bath and therefore in the final product, which is not desirable. The dissolution rate of inert anodes in the electrolyte has to be minimized. Modeling the thermodynamic and phase equilibria behavior of inert anodes in contact with cryolite is useful to understand the dissolution processes. The mandate of this project, included in the project of «a virtual laboratory for the aluminium industry» (CRSNG, Rio Tinto Alcan, Alcoa, Hydro Aluminium) is to add the iron to an already existing database for the cryolitic bath.

The global system under consideration is $NaF\text{-}AlF_3\text{-}Al_2O_3\text{-}CaF_2\text{-}FeO\text{-}Fe_2O_3$. The thermodynamical study has to take in account the following ions Na^+, Ca^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} // F^-, O^{2-}, Va^- (anionic vacancy). The two cations Fe^{2+} and Fe^{3+} have been added to the existing model for the Na^+, Ca^{2+}, Al^{3+} // F^-, O^{2-}, Va^- system optimized by Chartrand and Pelton [1] . Thermodynamic properties of new pure compounds have been evaluated. The quasichemical model in the pair approximation has been used in order to describe the cryolitic bath (liquid) behavior. New solid solutions have been modeled using the Compound Energy Formalism (CEF).

Parameters for the liquid phase and solid solutions models have been optimized using available experimental data. Experimental techniques have been examined and only reliable data have been selected. Parameters for the liquid phase have been evaluated from experimental data for the following binary fluoride systems: Fe-F ($FeF_2\text{-}FeF_3$), $NaF\text{-}FeF_2$, $NaF\text{-}FeF_3$, $CaF_2\text{-}FeF_3$. The binary systems $FeF_2\text{-}AlF_3$ and $CaF_2\text{-}FeF_2$ are estimations based on chemically similar systems and the $FeF_3\text{-}AlF_3$ liquid solution is assumed to be ideal. Parameters for the liquid phase have also been evaluated in the two ternary fluorides systems $NaF\text{-}FeF_2\text{-}AlF_3$ and $NaF\text{-}FeF_3\text{-}AlF_3$ (based on available data for the isoplete sections $Na_3AlF_6\text{-}FeF_2$ and $Na_3AlF_6\text{-}FeF_3$). The new evaluated solid solutions for the fluoride systems are : high-temperature cubic cryolite ($(Na^+,Va)_8(Na^+)_4(AlF_6^{3-},FeF_6^{3-})_1(AlF_6^{3-}(AlF_4^-),FeF_6^{3-}(FeF_4^-))_3$), low-temperature cryolite

($Na_3(Al,Fe^{3+})F_6$), chiolite ($Na_5(Fe^{3+},Al)3F_{14}$), AlF_3-FeF_3 ($(Al,Fe^{3+})F_3$), weberite ($Na_2(Al,Fe^{3+})(Fe^{2+},Mg)F_7$) and $CaAlF_5$-$CaFeF_5$ ($Ca(Al,Fe^{3+})F_5$).

Parameters for the liquid phase have also been evaluated for the two binary oxide systems Na_2O-FeO et Na_2O-Fe_2O_3 based on selected experimental data. The wustite solid solution (FeO-[Na_2O,Fe_2O_3]) from the FToxid FactSage^{TM} database has been modified to take in account Na solubility. The corundum (Al_2O_3-Fe_2O_3) and the spinel ($(Al, Fe^{2+}, Fe^{3+})(Al,Fe^{2+}Fe^{3+})_2O_4$) solid solutions have been directly taken from the FactSage^{TM} database FToxid .

Multi-component reciprocal systems NaF-FeF_2-AlF_3-Na_2O-FeO-Al_2O_3 and NaF-FeF_3-AlF_3-Na_2O-Fe_2O_3-Al_2O_3 have been optimized for NaF-AlF_3 rich melts based on iron solubility data as a function of the cryolitic ratio (CR) and the alumina (Al_2O_3) content at diluted iron concentrations. The system NaF-CaF_2-FeF_3-AlF_3-Na_2O-Fe_2O_3-Al_2O_3 has been estimated as well for low CaF_2 content (1 wt%) at diluted iron concentrations.

Thermodynamic calculations show that iron added to the cryolitic bath as oxides (FeO or Fe_2O_3) seems to dissolve preferentially as fluorides and its solubility decreases with increasing alumina content. In oxidizing conditions (Fe^{3+}), the maximum solubility of iron is obtained for a CR value of about three and iron solubility decreases for higher or lower CR values. In reducing conditions (Fe^{2+}), the minimum solubility of iron is obtained for a CR value of about three and increases for higher or lower CR values. These tendencies are well reproduced by the new model.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS III

RÉSUMÉ IV

ABSTRACT VI

TABLE DES MATIÈRES VIII

LISTE DES TABLEAUX XI

LISTE DES FIGURES XII

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS XVI

LISTE DES ANNEXES XIX

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE 3

1.1 Technologie du carbone versus technologie des anodes inertes 3

1.2 Développement d'anodes inertes 4

1.2.1 Métaux 5

1.2.2 Céramiques 6

1.2.3 Cermets 7

CHAPITRE 2 MODÉLISATION THERMODYNAMIQUE 9

2.1 Diagrammes de phases et données thermodynamiques 9

2.2 Modélisation thermodynamique de solutions ioniques 11

2.2.1 Solutions idéales 11

2.2.2 Solutions régulières 12

2.2.3 Modèle quasichimique 13

2.2.4 Modèle quasichimique modifié 14

2.2.5 Application des modèles aux systèmes ternaires 18

2.2.6 Application du modèle quasichimique modifié aux systèmes réciproques.....21

2.3 Modélisation thermodynamique de solutions solides 26

2.3.1 Exemple 1 : composé solide non-stœchiométrique.....27

2.3.2 Exemple 2 : solution solide de substitution.....29

2.4 Propriétés thermodynamiques des éléments purs, composés, solutions solides et solution liquides préalablement optimisés 31

2.4.1 Éléments purs 31

2.4.2 Composés purs et solutions solides.....31

2.4.3 Modèle pour la solution liquide Na^{+}, Al^{3+}, Ca^{2+} // F^{-}, O^{2-}, Va^{-} préalablement développé 32

CHAPITRE 3 ÉVALUATION ET OPTIMISATION THERMODYNAMIQUES DU SYSTÈME Na^{+}, Al^{3+}, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} // F^{-}, Va^{-} 33

3.1 Système Fe-F.....33

3.1.1 Système FeF_3-FeF_2.....34

3.2 Système Na-Fe-F.....48

3.2.1 Phase gazeuse.....49

3.2.2 Système NaF-FeF_2.....51

3.2.3 Système NaF-FeF_3.....53

3.3 Système Al-Fe-F 58

3.3.1 Système FeF_2-AlF_3.....59

3.3.2 Système FeF_3-AlF_3.....60

3.4 Système Ca-Fe-F 61

3.4.1 Système CaF_2-FeF_2 61

3.4.2 Système CaF_2-FeF_3 62

3.5 Système NaF-AlF_3-FeF_2.....63

3.6 Système $NaF-AlF_3-FeF_3$ 68

CHAPITRE 4 ÉVALUATION ET OPTIMISATION THERMODYNAMIQUES DU SYSTÈME Na^+, Al^{3+}, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} // O^{2-}, Va^- 72

4.1 Système Na-Fe-O 73

CHAPITRE 5 ÉVALUATION ET OPTIMISATION THERMODYNAMIQUES DU SYSTÈME Na^+, Al^{3+}, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} // F^-, O^{2-}, Va^- 87

5.1 Systèmes Fe^{3+} // F^-, O^{2-} et Fe^{2+} // F^-, O^{2-} 88

5.2 Système Na^+, Al^{3+}, Fe^{3+} // F^-, O^{2-} 90

5.3 Système Na^+, Al^{3+}, Fe^{2+} // F^-, O^{2-} 95

5.4 Système Na^+, Al^{3+}, Fe^{3+}, Ca^{2+} // F^-, O^{2-} 99

CHAPITRE 6 APPLICATIONS DU MODÈLE 101

6.1 Nouvelles conditions d'opération 101

6.2 Modélisation d'une cuve d'électrolyse 102

6.3 Réaction à l'anode 103

6.3.1 Cas des anodes de carbone 103

6.3.2 Cas des anodes inertes 103

6.4 Réaction à la cathode 107

6.5 Effet de la composition du bain cryolithique 108

CONCLUSION 110

BIBLIOGRAPHIE 113

ANNEXES 127

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3-1 : Enthalpies standards de formation de FeF_2 solide et méthodes de mesure.....34

Tableau 3-2 : Températures de fusion de FeF_2 et méthodes de mesure.....36

Tableau 3-3 : Enthalpies standards de formation de FeF_3 solide et méthodes de mesure.....39

Tableau 3-4 : Enthalpies de réaction en phase gazeuse dans le système NaF-FeF_2-FeF_3.....49

Tableau 6-1 : Solubilité du fer total (%poids) et activité de l'alumine dans un bain cryolithique contenant 5%poids CaF_2 à CR et %poids d'alumine fixés pour une surchauffe constante de 15°C.....108

LISTE DES FIGURES

FIGURE 2-1 : (a) - (d) modèles géométriques d'estimation des propriétés ternaires à partir des propriétés des sous-systèmes binaires. 19

FIGURE 2-2 : Structure cristalline de la cryolithe cubique (structure elpasolite K_2NaAlF_6) 28

FIGURE 3-1 : Calcul de la tension de vapeur du gaz en équilibre avec $FeF_{2(s)}$. 37

FIGURE 3-2 : Tension de vapeur du gaz (99.8% FeF_2 ; 0.2% FeF_3 ; reste : FeF, Fe_2F_6) en équilibre avec $FeF_{2(l)}$. 39

FIGURE 3-3 : Calculs des pressions partielles de $FeF_{3(g)}$ et $Fe_2F_{6(g)}$ en équilibre avec $FeF_{3(s)}$. 43

FIGURE 3-4 : Calcul de la pression totale du gaz en équilibre avec $FeF_{3(s)}$. 44

FIGURE 3-5 : Diagramme de phases FeF_2-FeF_3 calculé. 47

FIGURE 3-6 : Diagramme de phase F-Fe calculé. 48

FIGURE 3-7 : Pression du gaz en équilibre avec le liquide $NaFeF_4$. 50

FIGURE 3-8 : Calcul de force électromotrice (fem) associée à la réaction de formation de $NaFeF_3$: $NaF\ (s) + FeF_2(s) \rightarrow NaFeF_3(s)$. 51

FIGURE 3-9 : Diagramme de phases NaF-FeF_2 calculé. 52

FIGURE 3-10 : Diagramme de phases NaF-FeF_3 [66]. 53

FIGURE 3-11 : Mesures de H_T-$H_{298.15K}$ pour le composé Na_3FeF_6. 54

FIGURE 3-12 : Variation avec les compositions des coordinations 4 et 5 de Fe^{3+} (respectivement Al^{3+}) dans le liquide NaF-FeF_3 (respectivement NaF-AlF_3) à 960°C. 57

FIGURE 3-13 : Diagramme de phases NaF-FeF_3 calculé. 58

FIGURE 3-14 : Diagramme de phases AlF_3-FeF_2 calculé à 1 atm. 59

FIGURE 3-15 : Diagramme d'équilibre AlF_3-FeF_3. 60

FIGURE 3-16 : Diagramme de phases CaF_2-FeF_2 calculé (estimé). 61

FIGURE 3-17 : Diagramme de phases CaF_2-FeF_3 calculé. 63

FIGURE 3-18 : Section isoplèthe Na_3AlF_6-FeF_2 calculée (CR = 3). 64

FIGURE 3-19 : Section isoplèthe Na_3AlF_6-FeF_2 calculée : zoom sur les compositions riche en Na_3AlF_6. 65

FIGURE 3-20 : Activité calculée de FeF_2 (état standard liquide) dans des bains de Na_3AlF_6-FeF_2. 66

FIGURE 3-21 : Calcul des tensions de vapeur de différents bains Na_3AlF_6-FeF_2. 67

FIGURE 3-22 : Tension de vapeur calculée en équilibre avec le bain cryolithique Na_3AlF_6-FeF_3 en fonction de la teneur en FeF_3 à 1000°C. 69

FIGURE 3-23 : Section isoplèthe Na_3AlF_6-FeF_3 calculée. 70

FIGURE 3-24 : Calcul des tensions de vapeur de différents bains Na_3AlF_6-FeF_3. 71

FIGURE 4-1 : Section Na_2O-FeO (en équilibre avec Fe) dans le système ternaire Na-Fe-O 73

FIGURE 4-2 : Calcul de la variation d'énergie de Gibbs de la réaction $\frac{1}{2}Na_2O + \frac{1}{2}Fe_2O_3 \rightarrow NaFeO_2$ en fonction de la température. 75

FIGURE 4-3 : Calcul de la variation d'enthalpie ($H_{(T)}$ - $H_{(298.15K)}$) pour le composé $NaFeO_2$ 77

FIGURE 4-4 : Calcul de la variation d'énergie de Gibbs de la réaction $\frac{3}{2}Na_2O + \frac{5}{2}Fe_2O_3 \rightarrow Na_3Fe_5O_9$ en fonction de la température. 78

FIGURE 4-5 : Calcul de la variation d'énergie de Gibbs de la réaction $4Na_{(l)} + Fe_{(s)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \rightarrow Na_4FeO_{3(s)}$ en fonction de la température. 79

FIGURE 4-6 : Pression de $Na_{(g)}$ calculée correspondant à la réaction de décomposition $Na_4FeO_{3(s)} \rightarrow Na_3FeO_{3(s)} + Na_{(g)}$ 80

FIGURE 4-7 : Calcul de la variation d'enthalpie ($H_T - H_{298.15K}$) pour le composé $Na_8Fe_2O_7$.....82

FIGURE 4-8 : Diagramme de phases Fe_2O_3-Na_2O calculé pour $P(O_2)$ = 0.1atm. 83

FIGURE 4-9 : Diagramme de phases FeO-Na_2O calculé en équilibre avec Fe. 84

FIGURE 4-10 : Calcul de la solubilité du sodium (Na_2O) dans la wustite (FeO) à 1000°C et $P(O_2)$ = 1.2×10^{-15}. 86

FIGURE 5-1 : Calcul de $\Delta G_{form}^{1020°C}(FeOF_{(s)})$ (équation 5-7) en fonction du CR en absence d'alumine et à saturation dans un bain cryolithique NaF-AlF_3 saturé en Fe_2O_3 à 1020°C. ..89

FIGURE 5-2 : Solubilité du fer total calculée à 1020°C et $P(O_2)$ = 1 atm dans la cryolithe (Na_3AlF_6, CR = 3) en fonction de la teneur en oxygène totale (la teneur en alumine du bain initial en supposant que le fer se dissout exclusivement sous forme de fluorures est indiquée en pointillés). 91

FIGURE 5-3 : Solubilité du fer total calculée à 1020°C et $P(O_2)$ = 1 atm dans la cryolithe (Na_3AlF_6) en fonction du CR (rapport molaire NaF/AlF_3) pour des teneurs en alumine de 0%poids, 3%poids ou correspondant à la saturation. 92

FIGURE 5-4 : Montage expérimental utilisé par Diep [103] pour les mesure de solubilité du fer (ajouté sous forme de Fe_2O_3) dans le bain cryolithique. 93

FIGURE 5-5 : Section isoplèthe Na_3AlF_6-Fe_2O_3 calculée ($P(O_2)$ = 1 atm). 95

FIGURE 5-6 : Solubilité du fer total (en équilibre avec Fe) calculée à 1020°C dans la cryolithe (Na_3AlF_6, CR = 3) en fonction de la teneur en oxygène (la teneur en alumine du bain initial en supposant que le fer se dissout exclusivement sous forme de fluorures est indiquée en pointillés).....96

FIGURE 5-7 : Solubilité du fer total (en équilibre avec Fe) calculée à 1020°C dans la cryolithe (Na_3AlF_6) en fonction du CR (rapport molaire NaF/AlF_3) à saturation en alumine. 97

FIGURE 5-8 : Solubilité du fer total (en équilibre avec Fe) calculée à 1020°C dans la cryolithe (Na_3AlF_6) en fonction du CR (rapport molaire NaF/AlF_3) à saturation en alumine pour des valeurs de CR < 2. 98

FIGURE 5-9 : Section isoplèthe Na_3AlF_6-FeO calculée en équilibre avec Fe. 99

FIGURE 5-10 : Solubilité du fer total (ajouté sous forme de Fe_2O_3) calculée avec $P(O_2)$ = 0.21 atm dans des bains cryolithiques (NaF-AlF_3-CaF_2-Al_2O_3) contenant 1% poids de CaF_2 et ayant un BR et une teneur en alumine variables. 100

FIGURE 6-1 : Schématisation des équilibres dans une cuve d'électrolyse en opération. 102

FIGURE 6-2 : %poids de fer total et %poids d'oxygène total dissout dans un bain cryolithique avec CR=1.8 et %poids Al_2O_3 = 2, 3.5 et 5 à 910°C et 1 atm en fonction du courant (moles d'électrons (e^-) transférées entre l'anode et la cathode). 104

FIGURE 6-3 : Évolution de la masse et de la composition de l'anode (spinelle) pour un bain cryolithique ayant un CR de 1.8 et contenant 3.5%poids d'alumine à 910°C et 1 atm en fonction du courant (charge transférée entre l'anode et la cathode). 105

FIGURE 6-4 : Évolution de gaz du bain cryolithique (CR = 1.8, %poids Al_2O_3 = 3.5) sans fer lors de l'effet d'anode en fonction de la charge imposée à 910°C et P = 1 atm. 106

FIGURE 6-5 : Phases précipitant dans une cuve d'électrolyse (CR = 1.8 et %poids Al_2O_3 = 3.5) à 910°C entre l'anode et la cathode en régime permanent.....107

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

a_i	Activité de l'espèce i
BR	Ratio cryolithique (rapport massique NaF / AlF_3)
CEF	Compound Energy Formalism
CR	Ratio cryolithique (rapport molaire NaF / AlF_3)
CRCT	Centre de recherche en calcul thermochimique
C_p	Capacité calorifique (J/mol-K)
η	Paramètre entropique (modèle de solution régulière) (J/mol-K)
F	Constante de Faraday (96 485 C/mole d'électrons)
fem	Force électromotrice (V)
G	Énergie de Gibbs totale (J)
G_T^0	Énergie de Gibbs totale standard à la température T (J)
G^E	Énergie de Gibbs totale en excès (J)
g	Énergie de Gibbs molaire (J/mol)
g^E	Énergie de Gibbs molaire en excès (J/mol)
g_i	Énergie de Gibbs molaire de l'espèce i (J/mol)
g_i^0	Énergie de Gibbs molaire standard de l'espèce i (J/mol)
$g_i^{0,hyp(j)}$	Énergie de Gibbs molaire standard hypothétique de l'espèce i dans la strucutre cristalline de l'espèce j (J/mol)

$\Delta G^{0}_{298.15K}$	Variation d'énergie de Gibbs standard totale (J)
$\Delta G^{0}_{form(i)}$	Variation d'énergie de Gibbs standard totale de formation du composé i (J)
Δg_{AB}	Variation d'énergie de Gibbs molaire de la réaction quasichimique (J/mol)
Δg_{i}	Variation d'énergie de Gibbs molaire de l'espèce i (J/mol)
Δg_{m}	Variation d'énergie de Gibbs molaire de mélange (J/mol)
$\Delta g^{idéal}$	Variation d'énergie de Gibbs molaire de mélange idéale (J/mol)
gef	*Gibbs energy function*
h^{E}	Enthalpie molaire en excès (J/mol)
h_{n}	Coefficient enthalpique (modèle quasichimique) (J/mol)
$\Delta h^{idéale}$	Variation d'enthalpie molaire idéale (J/mol)
Δh_{fusion}	Variation d'enthalpie molaire de fusion (J/mol)
ICP	Plasma couplé par induction
$L_{i,j:k}$	Paramètre binaire (*Compound Energy Formalism*) (J/mol)
n_{i}	Nombre de moles de l'espèce i
n_{ij}	Nombre de moles de paires i-j
γ_{i}	Coefficient d'activité de l'espèce i
q_{i}	Charge de l'espèce i

R	Constante des gaz parfait (8.31451 J/mol-K)
s^E	Entropie molaire en excès (J/mol)
s_n	Coefficient entropique (modèle quasichimique) (J/mol-K)
ΔS^{config}	Variation d'entropie de configuration totale (J/K)
$\Delta s^{idéale}$	Variation d'entropie molaire idéale (J/mol-K)
ω	Paramètre entropique (modèle de solution régulière) (J/mol)
X_i	Fraction molaire de l'espèce i
X_{ij}	Fraction molaire de paires i-j
Y_i	Fraction molaire équivalente de l'espèce i
Z_i	Nombre de coordination de l'espèce i
Z_{ij}^i	Nombre de coordination (2^e voisins) de l'espèce i dans un mélange i-j dilué en i
z_i	Nombre de coordination de premiers voisins d'espèce i

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 – Propriétés thermodynamiques des composés purs.....127

ANNEXE 2 – Solutions solides.....133

ANNEXE 3 – Nombres de coordination, paramètres du modèle quasichimique et méthodes d'interpolation pour la phase liquide Na^{+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ca^{2+} // F^{-}, O^{2-}, Va^{-}.....138

ANNEXE 4 – Calculs de ΔC_p pour $2FeF_{3(g)} \rightarrow Fe_2F_{6(g)}$.....144

ANNEXE 5– Système AF-MF_3 (A = Na, K et M = Cr, Ti, Sc).....145

ANNEXE 6– Méthode d'approximation de Cantor.....148

ANNEXE 7– Calcul de l'activité de FeF_2 dans Na_3AlF_6.....150

ANNEXE 8– Calibration des systèmes d'oxydes.....153

ANNEXE 9– Dérivation de $\Delta G^0_{NaFeO_2}$ et $\Delta G^0_{Na_3Fe_5O_9}$.....158

ANNEXE 10 : Dérivation de $\Delta G^0_{Na_4FeO_3}$.....164

INTRODUCTION

L'aluminium est un matériau tellement commun aujourd'hui qu'on a tendance à oublier que le procédé Hall-Héroult ne fut mis au point qu'à la fin du XIX^{e} siècle (1886). S'il y a eu l'âge du cuivre 7000 ans av. J.-C., l'âge du bronze 2800 ans av. J.-C. et l'âge du fer 1500 ans av. J.-C., l'aluminium prend de plus en plus sa place parmi les métaux depuis la fin du XX^{e} siècle.

L'oxyde d'aluminium, l'alumine (Al_2O_3), est exceptionnellement stable et l'atteinte d'un certain niveau technologique fut nécessaire pour parvenir à le réduire en aluminium métallique. Hall et Héroult ont tous deux découvert que l'alumine pouvait être dissoute dans la cryolithe à des températures voisines de 1000°C, puis décomposée par électrolyse à l'aide d'électrodes de carbone. Or, cette température est bien inférieure à la température de fusion de l'alumine ou à la température nécessaire pour procéder à la carbothermie, procédé de réduction similaire à celui utilisé dans le cas de l'acier. Il fallut néanmoins attendre l'invention d'un procédé de purification de la bauxite pour produire l'alumine avant d'espérer pouvoir produire l'aluminium à l'échelle industrielle. Le procédé Bayer fut par un heureux hasard mis au point l'année suivant l'invention du procédé Hall-Héroult, en 1887, par Carl-Joseph Bayer. Les premières sociétés de production industrielle d'aluminium seront par la suite fondées en 1888.

Dans un contexte socio-économique où l'environnement est au premier plan, des modifications aux procédés d'électrolyse deviennent nécessaires. Dans les dernières années, le taux d'efficacité du procédé a atteint un niveau inégalé. Cependant, l'usage d'anode de carbone ainsi que la composition du bain cryolithique limitent les objectifs atteignables. C'est pour cette raison que des compagnies de renommées mondiales telles que RioTinto-Alcan, Alcoa, Hydro-Aluminium, etc, s'intéressent de plus en plus au développement d'anodes dites inertes et d'électrolytes à basse température de fusion. L'application de ces nouveautés impliquerait une restructuration majeure des usines d'électrolyse, quoique associée à des gains énergétiques probables.

Si on s'intéresse plus particulièrement aux anodes inertes, les activités de recherches semblent s'intensifier de plus en plus depuis les années 80 et particulièrement dans les 10 dernières années. L'idée de telles anodes ne date toutefois pas d'hier puisque Hall, dans sont brevet de 1886, s'intéressait déjà au remplacement des anodes de carbone par une anode non-consommable.

L'investigation des matériaux disponibles a peu à peu menée vers les matériaux de type cermet qui, par la combinaison des propriétés de corrosion des céramiques et de conductivité des métaux, sont les plus prometteurs. Le présent travail s'intéresse plus particulièrement au comportement de la ferrite de nickel ($NiFe_2O_4$) à laquelle est ajoutée une certaine proportion de d'oxyde de nickel (NiO) et de cuivre, pour la conductivité électrique, en contact avec la cryolithe. L'avantage majeur de ce cermet est sa faible solubilité dans la cryolithe.

Ce travail s'intéresse à la modélisation thermodynamique qui consiste à définir un modèle comportant des paramètres ayant une signification physique qu'il est possible de fixer à partir de données expérimentales. À chaque phase optimisée est associée une fonction d'énergie de Gibbs permettant les calculs d'équilibre par la minimisation de l'énergie du système. Pour les solutions liquides le modèle quasichimique modifié dans l'approximation des quadruplets [2-5] est utilisé. Ce modèle tient compte de l'ordre à courte distance dans la solution via les interactions entre premiers (ions de signes opposés) et seconds voisins (ions de mêmes signes). Plusieurs modèles de solutions solides peuvent être utilisés, mais le «Compound Energy Formalism» [6] est préféré.

L'objectif de ce travail consiste donc à modéliser les équilibres chimiques entre les composés du fer provenant des anodes, et parfois du minerai et des composantes des cuves, et le bain cryolithique ($NaF\text{-}AlF_3$). Ceci permettra entre autres de prédire les équilibres chimiques dans les cuves d'électrolyse, mais également le comportement de l'anode en contact avec les gaz provenant de la cuve lors du fonctionnement normal ou lors de l'effet d'anode.

CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE

La mesure de la portée que peut avoir le développement d'anodes inertes dans un contexte industriel passe inévitablement par une comparaison avec la technologie existante. La mise au point d'une anode inerte étant un défi de taille en regard de l'agressivité des produits et des températures auxquelles elle sera exposée, il est pertinent de s'intéresser aux différents matériaux testés et particulièrement à ceux ressortant du lot.

1.1 Technologie du carbone versus technologie des anodes inertes

La différence majeure entre la technologie des anodes de carbone et celle des anodes inertes réside dans la réaction d'électrode. Contrairement à l'anode traditionnelle en carbone, qui réagit avec le bain de cryolithe produisant du gaz carbonique (CO_2), l'anode inerte sert de catalyseur pour la réduction de l'alumine en oxygène gazeux (O_2) et en aluminium métallique. Voici les deux réactions à l'anode selon qu'une anode de carbone ou une anode inerte est utilisée :

$$2Al_2O_3 + 3C \rightarrow 4Al + 3CO_2 \qquad \Delta G^0_{960°C} = 1379 \text{ kJ} \qquad (1\text{-}1)$$

$$2Al_2O_3 \rightarrow 4Al + 3O_2 \qquad \Delta G^0_{960°C} = 2568 \text{ kJ} \qquad (1\text{-}2)$$

Le potentiel standard de réduction est donné par la relation $E^0_{red(T)} = -\frac{\Delta G^0_T}{nF}$ où n est le nombre d'électrons en jeu dans la réaction ($n = 12$) et F la constante de Faraday ($F = 96485$ *C/mole d'électrons*). Le potentiel standard de réduction de l'alumine sur une anode inerte à 960°C est de *-2.19V* comparativement à *-1.17V* pour une anode de carbone ; l'énergie d'oxydation du carbone en gaz carbonique (CO_2) contribuant au bilan énergétique de réduction de l'alumine (Al_2O_3). De prime abord, l'usage d'une anode inerte implique donc une plus grande consommation d'énergie électrique. De ce point de vue, l'utilisation de l'anode de carbone est plus rentable.

Cependant, le potentiel nécessaire au fonctionnement d'une cuve d'électrolyse ne se réduit pas uniquement au potentiel de réduction. Trois surtensions (η) doivent également être prises en compte : la surtension de réaction anodique (η_{RA}), la surtension de concentration anodique (η_{CA})

et la surtension due à la concentration cathodique (η_{CC}). Une surtension se définit comme un potentiel supplémentaire à appliquer pour obtenir une cinétique de réaction satisfaisante, *i.e.* pour atteindre l'énergie d'activation de la réaction. Le potentiel de réduction total s'écrit donc :

$$E_{red} = E^0_{red} + \eta_{RA} + \eta_{CA} + \eta_{CC} \quad (1\text{-}3)$$

Le potentiel d'une cuve d'électrolyse est généralement donné par une équation de la forme suivante :

$$E_{cuve} = E_{red} + E_{ext} + E_{bain} \quad (1\text{-}4)$$

où E_{ext} est la chute ohmique des barres de distribution et E_{bain} est la résistance ohmique du bain cryolithique.

Typiquement, η_{RA} et η_{CA} représentent une surtension de 0.5V dans le cas des anodes de carbone, mais seulement de 0.1V pour les anodes inertes selon les mesures de Haupin et Kvande [7]. Avec des anodes inertes, il serait potentiellement possible de réduire la distance anode-cathode en raison d'une surface plus régulière et de l'échappement plus facile des gaz ce qui réduirait la chute ohmique dans l'électrolyte. Il est difficile de prédire les gains énergétiques exacts, mais déjà les estimations ajoutées aux avantages environnementaux sont non négligeables.

1.2 Développement d'anodes inertes

La quête d'un matériau stable en contact avec la cryolithe et aux températures d'électrolyse, qui doit de plus avoir une bonne conductivité électrique, n'est pas simple. Les défis majeurs relatifs au développement des anodes inertes se résument en quelques lignes. Le matériau d'anode choisi doit avoir une très faible solubilité dans le bain cryolithique. En effet, la majorité des métaux étant plus nobles que l'aluminium, advenant le cas où ils se retrouvent à l'interface bain-métal (cathode) ils seront réduits et pourront se dissoudre dans l'aluminium produit selon leur solubilité. De plus, l'anode doit être un conducteur purement électronique afin d'avoir la conductivité la plus élevée possible. La présence de conductivité ionique pourrait affecter sa composition et ses propriétés physiques, particulièrement diminuer de manière importante la conductivité.

Les alternatives possibles sont donc :

- Métaux passivables
- Céramiques
- Cermets

Parmi ces trois possibilités, seules les céramiques à base d'oxydes sont stables en présence d'oxygène. Les cermets et les métaux doivent pouvoir former une couche de passivation ou d'oxyde étanche pour pouvoir être utilisés à des fins d'électrolyse.

1.2.1 Métaux

Le cuivre fut le premier matériau testé en tant qu'anode inerte par Hall lui-même [8]. Déjà à cette époque, les inventeurs de la technique d'électrolyse étaient préoccupés par la consommation des anodes de carbone. Malheureusement, le cuivre possédant deux degrés d'oxydation (+1, +2), la couche d'oxyde formée à la surface du métal est incohérente et peu dense en raison des différences physiques (densité, expansion volumique, conductivité ionique, etc.) entre les deux oxydes (Cu_2O et CuO).

La majorité des métaux ne forment pas de couche d'oxyde cohérente à leur surface. Même les métaux à haut point de fusion tels que Mo, W, Zr, Hf, Ti, Cr, Ta et Nb possédant des conductivités électroniques adéquates et des solubilités possiblement faibles se sont trouvés oxydés lors de tests menés par les laboratoires d'Alcoa dans les années 80 [9]. Certains alliages Cu-Ni-Cr-Al ont donné de bons résultats au début des années 90 [10], sans toutefois être satisfaisants.

Le platine, ainsi que les autres métaux nobles comme l'or, l'argent ou le palladium, donnent de bons résultats en tant qu'anode inerte. Toutefois, dans un bain cryolithique ne contenant pas d'alumine, le platine se corrode rapidement [11]. De plus, le platine présente des traces de corrosion pour des densités de courant supérieures à 5 A/cm^2 [12]. Pour des raisons économiques évidentes, ces métaux sont exclus des alternatives pour la production industrielle.

Un nouvel alliage mis au point au milieu des années 90 par Beck [13] a ravivé l'intérêt pour les matériaux métalliques comme anode inerte. Cependant, cet alliage composé de 29.5 %poids Ni, 15 %poids Cr et 55.5 %poids Cu est performant dans un bain très acide, puisque la cuve doit pouvoir opérer à des températures entre 750°C et 850°C. Toutefois, les pertes d'énergie dues à la réoxydation de l'aluminium sont alors plus grandes.

1.2.2 Céramiques

Les matériaux céramiques se subdivisent en plusieurs catégories : borures, nitrures, carbures et oxydes. Si les trois premiers sont instables en présence d'oxygène et se trouvent facilement oxydés dans les conditions d'électrolyse, provoquant ainsi la perte de leurs propriétés conductrices [9], les oxydes sont tout à fait indiqués pour la fabrication d'anodes inertes.

En s'assurant de choisir un oxyde ou un mélange d'oxydes de faible solubilité dans la cryolithe, une contamination minime du métal est assurée. La contamination du métal se fait via une réaction du type :

$$M_xO_y + \frac{2y}{3} Al \rightarrow \frac{y}{3} Al_2O_3 + xM_{(Al)} \qquad (1\text{-}5)$$

La possibilité que les oxydes forment des fluorures lors d'un contact avec la cryolithe doit également être considérée :

$$\frac{1}{y} M_xO_y + \frac{2}{3} Na_3AlF_6 \rightarrow \frac{x}{y} MF_{2\frac{y}{x}} + \frac{1}{3} Al_2O_3 + 2NaF \qquad (1\text{-}6)$$

Ray [14] a rapporté que la tendance à former des fluorures augmente avec une augmentation de l'activité de AlF_3 dans le bain.

$$\frac{1}{y} M_xO_y + \frac{2}{3} AlF_3 \rightarrow \frac{x}{y} M_2F_{2\frac{y}{x}} + \frac{1}{3} Al_2O_3 \qquad (1\text{-}7)$$

Un oxyde plus stable en présence d'aluminium, mais dont le fluorure correspondant est moins stable que le fluorure d'aluminium pourra réagir avec l'aluminium pour se dissoudre dans le métal liquide et former du fluorure d'aluminium :

$$MF_n + \frac{n}{3} Al \rightarrow \frac{n}{3} AlF_3 + M_{(Al)} \qquad (1\text{-}8)$$

Certains métaux de transition, dans leur état d'oxydation le plus élevé, ont des oxydes relativement peu solubles dans la cryolithe. C'est le cas de Fe_2O_3 et NiO. De plus, leurs oxydes sont plus stables que leurs fluorures dans le bain cryolithique. Il est important de noter que les céramiques composées de métaux ayant plusieurs degrés d'oxydation (comme la structure spinelle par exemple) favorisent la conductivité électronique. Par exemple, dans une structure spinelle :

$$Fe_T^{2+} + Fe_O^{3+} \xrightarrow[saut électronique]{} Fe_T^{3+} + Fe_O^{2+} \qquad (1\text{-}9)$$

où les indices T et O réfèrent aux sites tétraédriques et octaédriques respectivement de la structure spinelle. La conductivité électrique des céramiques demeure toutefois insuffisante pour en faire des anodes efficaces, ce qui nous amène à considérer la dernière classe de matériau : les cermets.

1.2.3 Cermets

Cette classe de matériaux est composée à la fois de céramiques et de métaux, ceci dans le but d'obtenir des propriétés hybrides entres ces deux types de matériaux. Via la combinaison d'un oxyde et d'un métal, de bonnes propriétés de corrosion dans la cryolithe ainsi qu'une conductivité électronique satisfaisante peuvent être obtenues, la difficulté résidant dans une combinaison adéquate des matériaux.

Les cermets à base d'oxyde d'étain (SnO_2) ont beaucoup attiré l'attention en raison de la très faible solubilité de SnO_2 dans la cryolithe. Alder [15] et Klein [16] ont mis au point des anodes inertes à base d'oxyde d'étain. Ces anodes présentent deux problèmes majeurs : leurs solubilité dans la cryolithe augmente avec une diminution de la teneur en alumine et l'aluminium produit

peut contenir jusqu'à 1000ppm d'étain (Sn). Or, le maximum toléré est d'à peine 10 ppm, Sn ayant un effet négatif sur la résilience de l'aluminium.

Actuellement, un matériau prometteur quant à son utilisation comme anode inerte est le cermet $NiFe_2O_4$-NiO-Cu. Un grand nombre d'auteurs en ont fait l'étude dans les dernières années [17-20], etc. D'ailleurs, c'est ce matériau, la ferrite de nickel avec excès d'oxyde de nickel et dopage de cuivre, qui sera sujet de la présente étude.

CHAPITRE 2 MODÉLISATION THERMODYNAMIQUE

Cette section expose les techniques de modélisations thermodynamiques permettant de reproduire numériquement les comportements des substances chimiques en présence dans les cuves d'électrolyse.

2.1 Diagrammes de phases et données thermodynamiques

Un diagramme de phase ou un équilibre chimique pourra être calculé si les fonctions d'énergie de Gibbs des phases en présence sont connues. Ces fonctions sont compilées sous forme de bases de données pouvant être lues par un logiciel de calculs thermodynamiques. Tous les calculs d'optimisation du présent travail ont été faits à l'aide du logiciel de calculs thermodynamiques FactSage^{TM}. Les fonctions d'énergie de Gibbs inconnues peuvent être obtenues à partir de données expérimentales via une procédure d'optimisation de type CALPHAD. Le principe de cette démarche est l'obtention d'un ensemble de fonctions d'énergies de Gibbs pour toutes les phases du système étudié. L'emphase est généralement mise sur l'optimisation des fonctions d'énergie de Gibbs des solutions solides ou liquides, ce qui revient à optimiser les paramètres des modèles utilisés, mais les fonctions d'énergie de Gibbs des composants purs, y compris les gaz, doivent également être évaluées. Au cas où il des données expérimentales thermodynamiques pour certaines phases ne seraient pas disponibles, une évaluation théorique basée sur des analogies avec des systèmes chimiquement proches pourra être utilisée pour obtenir une fonction d'énergie de Gibbs.

Voici un résumé des différentes étapes de travail généralement suivies :

A. *Identification des systèmes unaires à évaluer*
B. *Identification des systèmes binaires à évaluer.*
C. *Collecte de données expérimentales se basant sur une revue de la littérature pour les systèmes identifiés*. Ces données peuvent se présenter sous forme de diagrammes d'équilibres, enthalpies de mélange, enthalpies (composés purs), tensions de vapeur, activité, etc. Si aucune donnée expérimentale n'est disponible, les propriétés thermodynamiques des composés purs et des solutions liquides et solides peuvent être

estimées raisonnablement par analogie avec des systèmes chimiquement proche. Par exemple, AlF_3-FeF_2 pourra être évalué à partir d'AlF_3-MgF_2, puisque Fe^{2+} et Mg^{2+} ont la même charge et des rayons ioniques voisins.

D. *Choix du modèle thermodynamique.* Un choix de modèle thermodynamique convenable pour la description du système est essentiel. Plus un modèle correspond physiquement au système, meilleures seront les prédictions ou l'extrapolation de ce modèle dans les systèmes multicomposants. Le modèle quasichimique modifié est tout indiqué pour décrire les sels fondus tels que les systèmes cryolithiques, puisqu'il permet de tenir compte de l'ordre à courte distance. De plus, dans le cas des systèmes multicomposants réciproques contenant plus d'un cation et plus d'un anion, *i.e.* il y a un mélange d'ions sur deux sous réseaux, le modèle quasichimique modifié tient compte de l'ordre entre les ions premiers voisins et entre les ions seconds voisins simultanément. Dans le cas des solutions solides, la structure cristalline influence le choix du modèle, le *Compound Energy Formalism* [6] est généralement utilisé.

E. *Évaluation critique des données recueillies.* Il n'est pas inhabituel de noter des inconsistances entre les données expérimentales. Pour cette raison, les données sont évaluées de manière critique selon la méthode expérimentale utilisée. Plus particulièrement dans le cas présent, le fer possédant deux degrés d'oxydation, le contrôle et la description des paramètres expérimentaux sont essentiels pour l'utilisation des données. Sans ces détails, il est difficile, voire impossible, de connaître la composition réelle du système correspondant aux mesures en raison de la dismutation de Fe^{2+} en Fe^{3+} et Fe^0 suivant la réaction $3Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+} + Fe^0$. Dans le cas des systèmes binaires déjà évalués, les paramètres existants seront incorporés après conversion s'ils proviennent d'un autre modèle, à la base de données en construction.

F. *Optimisation.* Les paramètres du modèle pour le liquide ainsi que les solutions solides, de même que les propriétés des composants purs sont ensuite optimisés de manière à reproduire le mieux possible les données expérimentales disponibles pour les systèmes binaires. L'optimisation est validée en comparant les calculs aux données expérimentales.

G. *Évaluation des systèmes ternaires.* Une fois les systèmes binaires optimisés de façon satisfaisante, les systèmes ternaires sont évalués à l'aide de la technique d'interpolation appropriée et les calculs sont comparés aux données expérimentales disponibles. Des

paramètres ternaires, habituellement de moins grande amplitude que les paramètres binaires, sont ensuite ajoutés si nécessaire.

H. *Évaluation des systèmes multicomposants.* Enfin, les systèmes multicomposants sont évalués à l'aide de la technique d'interpolation appropriée et les calculs sont encore une fois comparés aux données expérimentales disponibles. Si le système multicomposant est réciproque, des paramètres de type réciproque, *i.e.* plus d'un cation et plus d'un anion, pourront être ajoutés si nécessaire.

2.2 Modélisation thermodynamique de solutions ioniques

Depuis l'avènement de la méthode CALPHAD, l'expérience et la réflexion sur le comportement des solutions ioniques ont mené à des modèles performants. Pour bien assimiler les principes des modèles actuels, il est indispensable de revoir le raisonnement y ayant mené en commençant par les solutions idéales en abordant ensuite les modèles régulier et quasichimique pour finalement aboutir au modèle quasichimique modifié. Les techniques de prédiction dans les systèmes ternaires et multicomposants seront également décrites.

2.2.1 Solutions idéales

Pour une solution liquide, le modèle le plus simple permettant de décrire son comportement est un modèle de solution idéale. L'application de ce modèle implique les hypothèses suivantes : (i) les particules mélangées sont identiques, (ii) le mélange est purement aléatoire, (iii) l'énergie de mélange est nulle. L'énergie de Gibbs de mélange d'un système binaire A-B, par exemple, est alors donnée par l'équation (2-1).

$$\Delta g^{idéal} = \Delta h^{idéal} - T\Delta s^{idéal} = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \qquad (2\text{-}1)$$

L'équation (2-1) implique également que l'activité des composants du système est égale à leur fraction molaire pour toute concentration. L'activité d'un composant est définie par la différence entre son énergie partielle dans le mélange (g_i) et son énergie dans l'état standard fixé comme référence (g_i^0), en général l'état pur. Cette différence correspond au potentiel chimique du composant (Δg_i).

$$\Delta g_i = g_i - g_i^0 = RT \ln(a_i) \quad (2\text{-}2)$$

Où a_i correspond à l'activité du composant *i*. L'activité indique la tendance d'un élément à former une solution, une activité de 1 indiquant que l'élément est dans son état pur. De l'équation (2-2) est dérivée l'énergie de mélange idéale:

$$\Delta g_m = X_A \Delta g_A + X_B \Delta g_B = RT(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B) \quad (2\text{-}3)$$

L'équation (2-3) est équivalente à l'équation (2-1) quand $a_i = X_i$, et la solution est dites idéale. Fait à noter : ce modèle est purement prédictif et n'implique aucun paramètre en excès.

2.2.2 Solutions régulières

Dans un système réel, les composants ne sont pas identiques et leur distribution est rarement purement aléatoire. Afin de tenir compte de cette non-idéalité, un nouveau concept peut être défini : les propriétés en excès auxquelles correspond une énergie de Gibbs en excès (g^E). Les propriétés en excès sont en fait la différence entre les propriétés du système réel et les propriétés d'un système idéal :

$$g^E = \Delta g_m - \Delta g_m^{idéal} \quad (2\text{-}4)$$

Connaissant l'expression de $\Delta g_m^{idéal}$ donnée par l'équation (2-1), il est possible de dériver une équation définissant g^E et ayant la même forme:

$$\Delta g_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (2\text{-}5)$$

Où γ_i est le coefficient d'activité du composant *i*. Il est défini par :

$$\gamma_i = \frac{a_i}{X_i} \quad (2\text{-}6)$$

Donc, pour une solution idéale, $\gamma_i = 1$ et $a_i = X_i$; ce qui implique que l'énergie en excès est nulle.

Les équations ci-dessus traitent de systèmes binaires. Elles s'appliquent également aux systèmes multicomposants via :

$$\Delta g_m = \sum_{i=1}^{n} X_i \Delta g_i \qquad (2\text{-}7)$$

Ainsi, la difficulté majeure lors de la définition d'un modèle thermodynamique décrivant le comportement d'une solution est la manière d'exprimer les propriétés en excès.

Un des premiers modèles fut le modèle de solution régulière qui permet de décrire plusieurs particularités des diagrammes de phase binaires. L'énergie de Gibbs en excès est alors exprimée sous la forme :

$$g^E = X_A X_B(\omega - \eta T) \qquad (2\text{-}8)$$

Ce modèle décrit de manière satisfaisante le comportement d'un système lorsque g^E est petit.

2.2.3 Modèle quasichimique

Jusqu'au milieu des années 80, des modèles de type régulier polynomial étaient généralement utilisés. Les propriétés thermodynamiques des systèmes étaient exprimées de la manière suivante :

$$\begin{aligned} g^E &= h^E - Ts^E \\ &= X_A X_B(h_0 + h_1 X_B + h_2 X_B^2 + h_3 X_B^3 + ...) \\ &- T \cdot X_A X_B(s_0 + s_1 X_B + s_2 X_B^2 + s_3 X_B^3 + ...) \end{aligned} \qquad (2\text{-}9)$$

Cependant, pour décrire des comportements plus complexes, entre autres l'ordonnancement à courte distance, d'autres modèles ont dû être développés. En effet, les modèles de type polynomial décrivent de manière non satisfaisante les systèmes ayant un fort ordonnancement (*i.e.* non-aléatoires). Les modèles polynomiaux ne sont pas des modèles physiques et décrivent donc moins bien des comportements non standards, puisque'ils sont en fait une extension du modèle de solution régulière.

Le modèle quasichimique s'inspire de la théorie quasichimique de Fowler et Guggenheim [21], dans laquelle un réseau est considéré sur lequel les molécules A et B, pour un système binaire par exemple, se mélangent. Il existe alors trois types de paires de plus proches voisins : A-A, B-B et A-B. Une équation quasichimique est définie pour tenir compte de l'énergie de formation des paires de premiers voisins :

$$(A-A)+(B-B) \rightarrow 2(A-B) \qquad \Delta g_{AB} \tag{2-10}$$

Plus Δg_{AB} est négatif et plus la formation des paires A-B est favorisée. (2-12)

2.2.4 Modèle quasichimique modifié

Le travail de Temkin [22], qui fut le premier à présenter un modèle thermodynamique impliquant un mélange aléatoire d'anions et de cations sur deux sous-réseaux distincts, ainsi que celui de Grjotheim [23], qui fut le premier à reconnaître l'importance de tenir compte des anions et cations complexes ont mené à la modification du modèle quasichimique de Fowler et Guggenheim [21]. En fait, Temkin [22] et Grjotheim [23] tiennent explicitement compte de la polarisation, cause de l'ordonnancement observé.

Les principales modifications sont [24] : une nouvelle expression de l'entropie de mélange, une plus grande flexibilité dans la définition de la composition d'ordonnancement maximum et une dépendance des paramètres ω et η (h et s de l'équation (2-9)) en fonction de la fraction molaire équivalente et non plus de leur fraction molaire.

Dans le but de déplacer la composition d'ordonnancement maximum les fractions molaires équivalentes sont définies selon :

$$Y_A = \frac{Z_A X_A}{Z_A X_A + Z_b X_B}$$
$$Y_B = \frac{Z_B X_B}{Z_A X_A + Z_b X_B} \tag{2-11}$$

Où Z_A et Z_B sont des coefficients choisis de manière à conserver $Y_A = Y_B = 0.5$ à la composition d'ordonnancement maximum. ω et η deviennent donc :

$$\omega = \omega_0 + \omega_1 Y_B + \omega_2 Y_B^2 + \omega_3 Y_B^3 + ...$$
$$\eta = \eta_0 + \eta_1 Y_B + \eta_2 Y_B^2 + \eta_3 Y_B^3 + ... \qquad (2\text{-}12)$$

Dans les années 2000, une nouvelle modification a été apportée au modèle quasichimique qui s'appellera dorénavant le modèle quasichimique modifié [2]. Les fractions équivalentes ne sont plus définies en fonction de la composition molaire, mais bien en fonction de la fraction molaire des paires de premiers ou seconds voisins.

Le modèle est toujours basé sur la réaction quasichimique de l'équation (2-10). Dans un premier temps, il faut s'assurer de respecter le bilan de masse lors de la définition des fractions molaires de paires. Si n_A et n_B sont les nombres de mole de A et B, n_{ij} est le nombre de mole de paires (i-j) et Z_A et Z_B sont les nombres de coordinations de A et B, alors :

$$Z_A n_A = 2n_{AA} + n_{AB}$$
$$Z_B n_B = 2n_{BB} + n_{AB} \qquad (2\text{-}13)$$

Aussi :

$$X_{ij} = \frac{n_{ij}}{n_{AA} + n_{BB} + n_{AB}} \qquad (2\text{-}14)$$

où *ij = AA, BB ou AB.*

et :

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = 1 - X_B \qquad (2\text{-}15)$$

Donc, si les nouvelles fractions molaires du modèle sont définies par :

$$Y_A = \frac{Z_A n_A}{Z_A n_A + Z_B n_B} = \frac{Z_A X_A}{Z_A X_A + Z_B X_B} = 1 - Y_B \tag{2-16}$$

alors:

$$\begin{aligned} Y_A &= X_{AA} + \frac{X_{AB}}{2} \\ Y_B &= X_{BB} + \frac{X_{AB}}{2} \end{aligned} \tag{2-17}$$

L'énergie de Gibbs du liquide est alors donnée par :

$$G = (n_A g_A^0 + n_B g_B^0) - T\Delta S^{config} + \frac{n_{AB}}{2}\Delta g_{AB} \tag{2-18}$$

La constante d'équilibre de la réaction (2-10) est donnée par :

$$\Delta g_{AB} = -RT \ln\left(\frac{X_{AB}^2}{4 X_{AA} X_{BB}}\right) \Rightarrow \frac{X_{AB}^2}{X_{AA} X_{BB}} = 4 \exp\left(\frac{-\Delta g_{AB}}{RT}\right) \tag{2-19}$$

Si $\Delta g_{AB} = 0$, alors la distribution des particules est aléatoire. Ceci implique que :

$$X_{AA} = Y_A^2;\ X_{BB} = Y_B^2;\ X_{AB} = 2 Y_A Y_B \tag{2-20}$$

Dans le but de paramétrer le modèle, Δg_{AB} est développé en termes de fractions molaires de paires. Contrairement à la première version du modèle quasichimique de 1984 [24], l'expansion se fait non plus en termes de fractions équivalentes, mais en termes de fractions molaires de paires [2] :

$$\Delta g_{AB} = \Delta g_{AB}^0 + \sum_{i \geq 1} g_{AB}^{i0} X_{AA}^i + \sum_{j \geq 1} g_{AB}^{0j} X_{BB}^j \tag{2-21}$$

où les coefficients g_{AB}^{i0} et g_{AB}^{0j} deviennent les paramètres du modèle et peuvent être fonction de la température. L'avantage majeur de ce type de paramètre est que, pour des systèmes ordonnés, dans la région riche en A, les paramètres $g_{AB}^{0j}X_{BB}^{j}$ on très peu d'effet sur l'énergie calculée puisque X_{BB}^{j} est petit. Les régions riches en A ou en B deviennent alors plus faciles à optimiser puisqu'elles sont pratiquement indépendantes l'une de l'autre dans les systèmes ordonnés.

Une autre variable importante du modèle est le nombre de coordination Z. Par exemple, si la composition d'ordonnancement maximum se trouve à $X_B = 1/3$, alors Z_B doit être égal à $2Z_A$ dans cette région. Toutefois, ceci ne doit pas impliquer que $Z_B = 2Z_A$ dans le liquide pur B. De plus, considérant la modélisation de systèmes multicomposants, les nombres de coordination ne peuvent être constants. En effet, pour un système ternaire A-B-C, si les rapports Z_A/Z_B et Z_C/Z_B sont fixés de façon à reproduire les compositions d'ordonnancement maximum dans les systèmes binaires A-B et B-C, alors Z_C/Z_A est automatiquement fixé. Cependant, ce ratio ne correspond pas nécessairement à la composition d'ordonnancement dans le système binaire A-C, d'où la nécessité de définir autrement les nombres de coordination. En fait, il est pertinent de définir les nombres de coordination Z comme étant dépendants de la composition du liquide. Les nombres de coordination Z_A et Z_B varient avec la composition de la manière suivante :

$$\frac{1}{Z_A} = \frac{1}{Z_{AA}^{A}}\left(\frac{2n_{AA}}{2n_{AA}+n_{AB}}\right) + \frac{1}{Z_{AB}^{A}}\left(\frac{n_{AB}}{2n_{AA}+n_{AB}}\right)$$
$$\frac{1}{Z_B} = \frac{1}{Z_{BB}^{B}}\left(\frac{2n_{BB}}{2n_{BB}+n_{AB}}\right) + \frac{1}{Z_{AB}^{B}}\left(\frac{n_{AB}}{2n_{BB}+n_{AB}}\right) \qquad (2\text{-}22)$$

Z_{AA}^{A} et Z_{AB}^{A} sont respectivement les nombres de coordination dans A pur quand tous les voisins de A sont des A et dans un mélange A-B ordonné quand tous les voisins de A sont des B. Z_{BB}^{B} et Z_{AB}^{B} sont définis de manière similaire. Il faut noter que Z_{AB}^{A} et Z_{AB}^{B} sont propres au système binaire A-B tandis que Z_{AA}^{A} et Z_{BB}^{B} sont communs à tous les systèmes contenant A et B respectivement.

L'expression d'entropie choisie pour le modèle et apparaissant dans l'équation (2-18) est :

$$\Delta s^{config} = -R\left(n_A \ln X_A + n_B \ln X_B\right) - R\left[n_{AA} \ln\left(\frac{X_{AA}}{Y_A^2}\right) + n_{BB} \ln\left(\frac{X_{BB}}{Y_B^2}\right) + n_{AB} \ln\left(\frac{X_{AB}}{2Y_A Y_B}\right)\right] \quad (2\text{-}23)$$

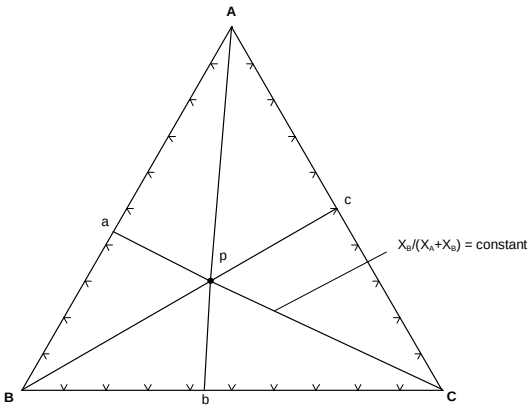
L'équation (2-23) n'est exacte que pour un système à une seule dimension (particules alignées dans une seule direction) et n'est en conséquence qu'une approximation pour les systèmes étudiés. Considérons un système ordonné pour lequel $\Delta g_{AB} \to -\infty$ et $Z_A = Z_B = Z$. On a alors $X_A = X_B = \frac{1}{2}$ et $X_{AA} = X_{BB} = 0$, $X_{AB} = 1$. En substituant dans (2-23) le résultat suivant est obtenu :

$$\Delta s^{config} = -Rn_{AB}\left(1 - \frac{2}{Z}\right)\ln(2) \quad (2\text{-}24)$$

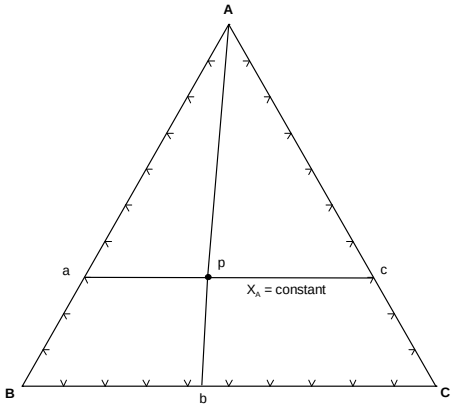
Pour un système complètement ordonné, l'entropie de configuration est nulle et donc Z=2 d'après l'équation (2-24). Pour les systèmes ordonnés, le nombre de coordination devrait donc tendre vers 2. À l'inverse, pour les systèmes avec $\Delta g_{AB} \geq 0$, le nombre de coordination choisi doit être plus grand, l'expérience indiquant que des nombres de coordination de l'ordre de 6 donnent de bons résultats dans les systèmes peu ordonnés.

2.2.5 Application des modèles aux systèmes ternaires

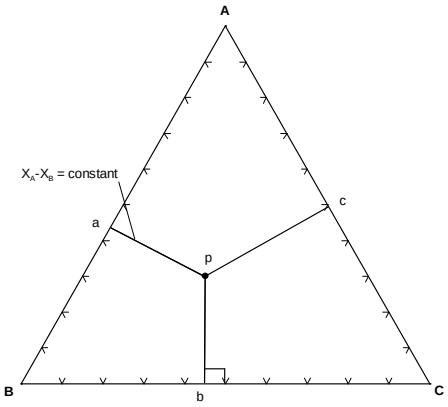
Dans le but d'estimer l'énergie de Gibbs en excès pour un système ternaire à partir des paramètres des trois sous-systèmes binaires, des modèles géométriques ont été proposés. Chartrand et Pelton [25] présente plusieurs de ces modèles dont les principaux sont illustrés à la figure 1.



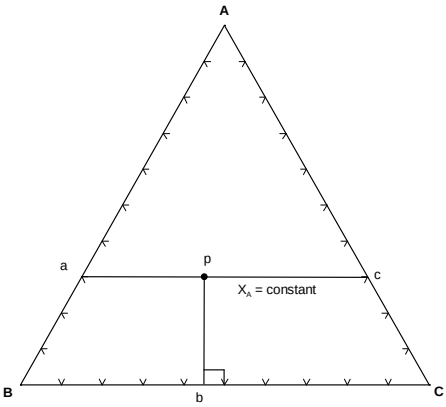
(a) Modèle de Kohler



(b) Modèle Toop



(c) Modèle de Muggianu



(d) Modèle Muggianu-Toop

FIGURE 2-1 : (a) - (d) modèles géométriques d'estimation des propriétés ternaires à partir des propriétés des sous-systèmes binaires.

Pour un modèle géométrique donné, l'énergie de Gibbs en excès peut être calculée pour toute composition p à partir des propriétés des sous-systèmes binaires aux point a, b et c. L'emplacement de ces points dépend du modèle géométrique choisi.

Pour le modèle quasichimique modifié, l'énergie de Gibbs en excès est donnée par :

$$g^E = \frac{X_{AB}\Delta g_{AB}}{2} + \frac{X_{BC}\Delta g_{BC}}{2} + \frac{X_{AC}\Delta g_{AC}}{2} \qquad (2\text{-}25)$$

Où Δg_{ij} désigne l'énergie de Gibbs des réactions d'échange dans les systèmes binaires :

$$(i-i)+(j-j) \rightarrow 2(i-j) \qquad (2\text{-}26)$$

Si des données expérimentales ternaires sont disponibles, un paramètre ternaire pourra être introduit si nécessaire afin de les reproduire. Un tel paramètre devrait en principe être relativement petit par rapport aux paramètres binaires, autrement la capacité de prédiction du modèle pourrait être remise en question.

Il existe deux types de modèles géométriques : symétrique et asymétrique. Les modèles de Kohler et de Muggianu sont symétriques tandis que les modèles de type Kohler/Toop ou Muggianu/Toop sont asymétriques compte tenu du fait que l'un des trois composants est traité différemment des deux autres. Ceci est physiquement raisonnable si l'un des trois composants est effectivement chimiquement différent des deux autres. Dans ces conditions et pour étendre la notion de symétrie/asymétrie aux systèmes multicomposants, on introduit les variables de composition χ_{12} suivantes:

$$\chi_{12} = \frac{\sum_{i=1,k}\sum_{j=1,k} X_{ij}}{\sum_{i=1,2,k,l}\sum_{j=1,2,k,l} X_{ij}} \qquad (2\text{-}27)$$

Où *k* représente toutes les valeurs de *k* pour les sous-systèmes ternaires asymétriques 1-2-*k* dans lesquels 2 est le composant asymétrique, et *l* représente toutes les valeurs de *l* pour les sous-systèmes ternaires asymétriques 1-2-*l* dans lesquels 1 est le composant asymétrique.

Si g^E est grand et si Δg_{ij} dépend fortement de la composition, alors le résultat de l'interpolation dépendra fortement du modèle géométrique utilisé. Pelton [26] montre d'ailleurs qu'un mauvais choix de modèle géométrique peut mener à des résultats aberrants pour les cas limites.

Chartrand et Pelton [25] décrivent en détail l'estimation de g^E pour une solution ternaire lorsque le modèle quasichimique modifié est utilisé. Dans un système ternaire A-B-C dont les paramètres binaires Δg_{AB}, Δg_{AC} et Δg_{BC} ont été optimisés (équation (2-21)), Δg_{AB} s'écrit de la manière suivante pour une interpolation symétrique de type Kohler :

$$\Delta g_{AB} = \Delta g^0_{AB} + \sum_{i\geq 1} g^{i0}_{AB}\left(\frac{X_{AA}}{X_{AA}+X_{AB}+X_{BB}}\right)^i + \sum_{j\geq 1} g^{0j}_{AB}\left(\frac{X_{BB}}{X_{AA}+X_{AB}+X_{BB}}\right)^j \qquad (2\text{-}28)$$

et $\frac{X_A}{X_A+X_B}$ est constant si la solution est purement aléatoire. Pour les systèmes multicomposants χ_{ij} est substitué à X_{ij} dans l'équation (2-28).

Pour une interpolation asymétrique de type Toop où A est le composant asymétrique, Δg_{AB} s'écrit :

$$\Delta g_{AB} = \Delta g^0_{AB} + \sum_{i\geq 1} g^{i0}_{AB} X_{AA}{}^i + \sum_{j\geq 1} g^{0j}_{AB}\left(X_{BB}+X_{BC}+X_{CC}\right)^j \qquad (2\text{-}29)$$

Il faut noter que, dans le système binaire A-B, les équations (2-28) et (2-29) se réduisent à l'équation (2-21).

2.2.6 Application du modèle quasichimique modifié aux systèmes réciproques

2.2.6.1 Approximation des paires

Le modèle quasichimique modifié s'applique aux systèmes ayant deux sous-réseaux sur lesquels peuvent se distribuer plusieurs espèces. Dans le cas des solutions ioniques, on dira qu'il y a un sous-réseau cationique et un sous-réseau anionique. Chartrand et Pelton [27] démontrent d'ailleurs que le modèle reproduit de manière satisfaisante des systèmes réciproques.

Les nombres de coordination entre premiers voisins doivent respecter le bilan de matière :

$$\begin{aligned} z_i n_i &= \sum_j n_{i/j} \\ z_j n_j &= \sum_i n_{i/j} \end{aligned} \qquad (2\text{-}30)$$

où z_i et z_j sont les nombres de coordination des premiers voisin et i et j se distribuent sur deux sous-réseaux distincts. Ces derniers simulent un réseau cationique dans lequel seulement des cations sont présents et un réseau anionique dans lequel seulement des anions sont présents. Les deux sous-réseaux sont intimement reliés. Aussi :

$$\begin{aligned} \frac{1}{z_i} &= \left[\sum_j \frac{n_{i/j}}{Z^i_{i/j}}\right] \times \frac{1}{\sum_j n_{i/j}} \\ \frac{1}{z_j} &= \left[\sum_i \frac{n_{i/j}}{Z^j_{i/j}}\right] \times \frac{1}{\sum_i n_{i/j}} \end{aligned} \qquad (2\text{-}31)$$

En combinant les équations (2-30) et (2-31) on obtient :

$$\begin{aligned} n_i &= \sum_j \frac{n_{i/j}}{Z^i_{i/j}} \\ n_j &= \sum_i \frac{n_{i/j}}{Z^j_{i/j}} \end{aligned} \qquad (2\text{-}32)$$

Les fractions de sites X_i, les fractions de paires $X_{i/j}$ et les fractions de sites équivalentes de coordination Y_i sont définies par:

$$x_i = \frac{n_i}{n_i + \ldots} \qquad (2\text{-}33)$$

$$x_j = \frac{n_j}{n_j + \ldots} \qquad (2\text{-}34)$$

$$x_{i/j} = \frac{n_{i/j}}{\sum n_{i/j}} \tag{2-35}$$

$$Y_i = \frac{Z_i n_i}{Z_i n_i + ...} \tag{2-36}$$

$$Y_j = \frac{Z_j n_j}{Z_j n_j + ...} \tag{2-37}$$

Il est alors possible de montrer que :

$$\begin{aligned} Y_i &= \sum_j X_{i/j} \\ Y_j &= \sum_i X_{i/j} \end{aligned} \tag{2-38}$$

Pour une solution ionique, la contrainte suivante est nécessaire à l'électroneutralité :

$$\frac{Z^i_{i/j}}{Z^j_{i/j}} = \frac{q_i}{q_j} \tag{2-39}$$

où q_i et q_j sont les charges (en valeur absolue) du cation i et de l'anion j respectivement.

Ainsi, si $q_i = 2q_j$, l'ion *i* aura deux fois plus de premiers voisins que l'ion *j*.

Les énergies de formation standard des composants purs (J/mol) sont définies de la manière suivante :

$$g^0_{i/j} = \left(\frac{n}{Z^i_{i/j}}\right) g^0_{\frac{i_1}{n}\frac{j_1}{m}} = \left(\frac{m}{Z^j_{i/j}}\right) g^0_{\frac{i_1}{n}\frac{j_1}{m}} = \left(\frac{m}{Z^j_{i/j}}\right) \frac{g^0_{i_m j_n}}{n \times m} \tag{2-40}$$

où $g^0_{i/j}$ est l'énergie standard de formation du composé pur $i_m j_n$ par mole de pairs *i-j*.

L'énergie de Gibbs (J/mol) de la solution s'écrit :

$$G = \left(\sum n_{i/j} g^{0}_{i/j}\right) - T\Delta S^{config} + \left(\sum n_{i/j}\right) \times \left(\sum_{i} \frac{X_{i/j} X_{(i+1)/j}}{Y_j} \Delta g_{i(i+1)/j} + \sum_{j} \frac{X_{i/j} X_{i/(j+1)}}{Y_i} \Delta g_{i/j(j+1)} \right) + g^{E}_{Réciproque} \quad (2\text{-}41)$$

où *i, i+1, …* et *j, j+1, …* désignent respectivement les cations et les anions du système.

L'entropie de mélange configurationnelle (J/mol·K) est donnée par :

$$\Delta S^{config} = -R\left(\sum_{i}\sum_{j} n_{i/j} \ln X_{i/j} \right) + R\left(\sum_{i}\sum_{j} n_{i/j} \ln Y_i Y_j \right) - R\left(\sum_{i} n_i \ln X_i + \sum_{j} n_j \ln X_j \right) \quad (2\text{-}42)$$

Dans l'équation (2-41), le paramètre $\Delta g_{i(i+1)/j}$ caractérise l'interaction entre les seconds plus proches voisins *i* et *(i+1)* sur le sous-réseau cationique lorsque le sous-réseau anionique est occupé seulement par l'espèce *j*. L'équation d'entropie (2-42) est exacte pour un système à une dimension, mais constitue une approximation pour un système à trois dimensions. Lorsqu'il n'y a pas d'ordonnancement à courte distance, le mélange est aléatoire et $X_{i/j}=Y_iY_j$; les deux premiers termes de l'équation (2-42) s'annulent alors et seul le troisième terme demeure. Ce dernier terme est l'expression correcte de l'entropie pour un mélange aléatoire de cations *i, i+1, …* sur le sous-réseau cationique et d'anions *j, j+1, …* sur le sous-réseau anionique.

2.2.6.2 Approximation des quadruplets

Une nouvelle modification du modèle lui permettant de mieux traiter les systèmes réciproques a été proposée par Chartrand et Pelton en 2001 [4]. Plutôt que de considérer des paires d'atomes, le modèle peut maintenant considérer des quadruplets d'atomes dans les systèmes réciproques.

En considérant seulement des paires d'atomes, il est impossible de tenir compte simultanément de l'ordre à courte distance entre les premiers voisins et entre les seconds voisins.

L'équation d'échange caractérisant les premiers voisins est :

$$(A-X-A)+(B-X-B)\rightarrow 2(A-X-B) \qquad \Delta g_{AB/X} \qquad (2\text{-}43)$$

Tandis que celle caractérisant les premiers voisins est :

$$(A-X)+(B-Y)\rightarrow (A-Y)+(B-X) \qquad \Delta g_{AB/XY}^{Échange} \qquad (2\text{-}44)$$

Où A et B sont deux cations distincts et x et Y sont deux anions distincts. Si $\Delta g_{AB/XY}^{Échange} < 0$, les paires de premiers voisins *(A-Y)* et *(B-X)* dominent dans le système réciproque. La probabilité de former les paires de seconds voisins *(A-X-B)* se trouvera réduite. L'approximation des quadruplets permet de tenir compte de cette contrainte, qui revient à considérer simultanément l'ordre à courte distance de premiers et seconds voisins.

Les fractions de paires équivalentes ainsi que les nombres de coordination peuvent ensuite être redéfinis suivant le même raisonnement qu'auparavant, mais en termes de quadruplets d'atomes.

Pour une espèce *i* donnée, le ratio entre le nombre de coordination seconds voisins (Z_i) et le nombre de coordination premiers voisins (z_i) est défini par :

$$\frac{Z_i}{z_i}=\frac{\zeta}{2} \qquad (2\text{-}45)$$

En principe, la valeur de ζ pourrait varier selon l'espèce *i* et pourrait même dépendre de la composition. Toutefois, afin de simplifier le modèle, il sera d'abord considéré que ζ le même pour toutes les espèces *i*.

Les $g^0_{i_2/j_2}$ (équivalents aux $g^0_{i/j}$ de l'équation (2-40) sont maintenant définis par mole de quadruplets (i_2j_2) plutôt que par mole de paires, ce qui donne :

$$g^0_{i_2/j_2}=\left(\frac{2n}{Z^i_{i_2/j_2}}\right)g^0_{\underline{i_1}\,\underline{j_1}/\underline{n}\,\underline{m}}=\left(\frac{2m}{Z^j_{i_2/j_2}}\right)g^0_{\underline{i_1}\,\underline{j_1}\,\underline{n}\,\underline{m}} \qquad (2\text{-}46)$$

La relation entre le modèle de paires et le modèle de quadruplets est :

$$g^{0}_{i_2/j_2} = \left(\frac{4}{\zeta}\right) g^{0}_{i/j} \tag{2-47}$$

L'énergie de Gibbs de la solution peut être exprimée de la manière suivante :

$$G = \left(\sum n_{i_2/j_2} g^{0}_{i_2/j_2}\right) + \left(\sum_{i,j} n_{i(i+1)/j_2} g_{i(i+1)/j_2} + \sum_{i,j} n_{i_2/j(j+1)} g_{i_2/j(j+1)}\right) + \left(\sum n_{i(i+1)/j(j+1)} g_{i(i+1)/j(j+1)}\right) - T\Delta S^{config} \tag{2-48}$$

où i, (i+1), … et j, (j+1), … désignent respectivement les cations et les anions du système, et où $g_{i(i+1)/j_2}$, … sont les énergies de Gibbs d'une mole de quadruplets. L'expression d'entropie se trouve également modifiée par rapport à l'équation (2-42). Le lecteur pourra se référer à la publication de Pelton et Chartrand pour plus de détails [27].

Très récemment, de nouvelles modifications ont été apportées au modèle décrit ci-haut, entre autres une expression pour l'entropie configurationnelle légèrement modifiée, une nouvelle méthode d'extrapolation des paramètres d'interaction binaires dans les systèmes réciproques et des valeurs variables de ζ (auparavant fixé à ζ = 2.4). La valeur de ζ doit être définie pour tous les composants du modèle de solution liquide et se calcul selon l'équation suivante :

$$\varsigma_{AX} = \frac{2Z^{A}_{AA/XX} Z^{X}_{AA/XX}}{\left|Z^{A}_{AA/XX} + Z^{X}_{AA/XX}\right|} \tag{2-49}$$

Cette modification (eq. (2-49)) a un impact dans l'interpolation du modèle pour les systèmes réciproques, mais n'affecte pas les systèmes à ions communs.

2.3 Modélisation thermodynamique de solutions solides

Le *Compound Energy Formalism* de Sundman et Aagren [6] a permis l'uniformisation et la simplification de l'expression des énergies de Gibbs des solutions solides dans le cadre de la

modélisation thermodynamique. Les solutions solides rencontrées dans ce travail sont des composés non-stœchiométriques et des solutions solides substitutionnelles.

Le *Compound Energy Formalism* (CEF) est un formalisme mathématique fréquemment utilisé pour exprimer les propriétés thermodynamiques de modèles de solutions solides impliquant des sous-réseaux. Les propriétés thermodynamiques solutions solides rencontrées dans le présent travail sont exprimées selon le CEF.

Dans le cas le plus simple, deux sous-réseaux existent, un sous-réseau cationique et un autre anionique. En général, les solutions solides sont plus complexes et chaque sous-réseau correspond un site cristallographique particulier.

2.3.1 Exemple 1 : composé solide non-stœchiométrique

Par exemple, la solution solide de cryolithe de haute température est un composé non-stœchiométrique admettant sur son réseau cristallin des lacunes ou dont les propres constituants peuvent se substituer. Sa structure pourrait s'écrire :

$(Na_{(1-x)},Va_x)_3Al(F_{(1-y)},Va_y)_6$

ce qui signifie que les sites atomiques occupés par le sodium (Na) peuvent également être occupés par une lacune cationique (Va) et que les sites occupés par le fluor (F) peuvent aussi être occupés par une lacune anionique (Va). En fait, la structure cristalline de la cryolithe est plus complexe. Il existe deux sites différents pour le sodium et deux sites différents pour les complexes AlF_6.

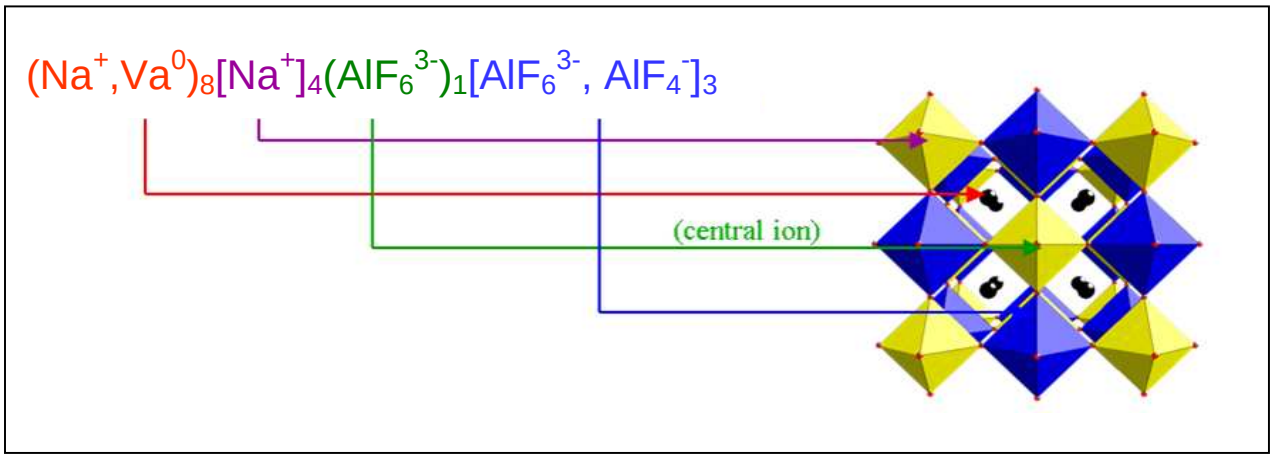


FIGURE 2-2 : Structure cristalline de la cryolithe cubique (structure elpasolite K_2NaAlF_6)

La solution solide modélisée avec le CEF aura donc quatre sous-réseaux (*a*, *b*, *c*, *d*) et tiendra compte de tous les sites cristallographiques de la structure de la cryolithe.

La maille élémentaire de la structure cryolithique, s'écrit :

$(Na^+,Va)_8(Na^+)_4(AlF_6^{3-})_1(AlF_6^{3-}, AlF_4^-)_3$

Les deux des sous-réseaux (*b* et *c*) ne comportant qu'une seule espèce d'atome n'ont aucune contribution entropique et d'excès. Selon le CEF, l'énergie de Gibbs de l'allotrope de haute température de la cryolithe s'écrit :

$$\begin{aligned} g &= y^a_{Na^+} y^d_{AlF_6^{3-}} g^0_{Na_8:Na_4:(AlF_6^{3-}):(AlF_6^{3-})_3} + y^a_{Na^+} y^d_{AlF_4^-} g^0_{Na_8:Na_4:(AlF_6^{3-}):(AlF_4^-)_3} \\ &+ y^a_{Va} y^d_{AlF_6^{3-}} g^0_{Va_8:Na_4:(AlF_6^{3-}):(AlF_6^{3-})_3} + y^a_{Va} y^d_{AlF_4^-} g^0_{Va_8:Na_4:(AlF_6^{3-}):(AlF_4^-)_3} \\ &+ 8RT(y^a_{Na^+} \ln y^a_{Na^+} + y^a_{Va} \ln y^a_{Va}) + 3RT(y^d_{AlF_6^{3-}} \ln y^d_{AlF_6^{3-}} + y^d_{AlF_4^-} \ln y^d_{AlF_4^-}) \\ &+ g^E \end{aligned} \qquad (2\text{-}50)$$

où $y^a_{Na^+}$ désigne la fraction de site du sous-réseau *a* occupés par l'espèce Na^+ , $y^a_{Na^+}$ désigne la fraction de site du sous-réseau *a* occupés par l'espèce Va, etc.

Le terme d'énergie d'excès est régulier et s'écrit :

$$g^E = y^a_{Na} y^a_{Va} y^d_{AlF_6^{3-}} L_{Na,Va:AlF_6^{3-}} + y^a_{Na} y^a_{Va} y^d_{AlF_4^-} L_{Na,Va:AlF_4^-} + y^a_{Na} y^d_{AlF_6^{3-}} y^d_{AlF_4^-} L_{Na:AlF_6^{3-},AlF_4^-} + y^a_{Va} y^d_{AlF_6^{3-}} y^d_{AlF_4^-} L_{Va:AlF_6^{3-},AlF_4^-} + y^a_{Na} y^a_{Va} y^d_{AlF_6^{3-}} y^d_{AlF_4^-} L_{Na,Va:AlF_6^{3-},AlF_4^-} \quad (2\text{-}51)$$

Les quatre premiers termes sont les interactions dans les sous-systèmes binaires et le dernier terme est un paramètre d'interaction réciproque. Les *L* peuvent être dépendants en température et en composition.

2.3.2 Exemple 2 : solution solide de substitution

La plupart des solutions solides impliquées dans ce travail sont des solutions solides substitutionnelle. Une solution solide substitutionnelle est une solution pour laquelle les atomes de plusieurs espèces peuvent se substituer les uns aux autres sur le réseau cristallin de manière aléatoire. Pour une solution solide A-B où A et B peuvent se substituer l'un à l'autre, deux sous-réseaux doivent être pris en compte (*a* et *b*). L'expression de l'énergie de Gibbs est donnée à l'équation (2-52) suivant le CEF.

$$g = (y^a_A y^b_B g^0_{A:B} + y^a_B y^b_B g^0_{B:B} + y^a_B y^b_A g^0_{B:A} + y^a_A y^b_A g^0_{A:A}) + RT(y^a_A \ln y^a_A + y^b_A \ln y^b_A + y^b_B \ln y^b_B + y^a_B \ln y^a_B) + g^E \quad (2\text{-}52)$$

g^E a la forme suivante :

$$g^E = y^a_A y^a_B y^b_B L_{A,B:B} + y^a_A y^a_B y^b_A L_{A,B:A} + y^a_A y^b_A y^b_B L_{A:A,B} + y^a_B y^b_A y^b_B L_{B:A,B} + y^a_A y^a_B y^b_A y^b_B L_{A,B:A,B} \quad (2\text{-}53)$$

Les équations (2-52) et (2-53) ont exactement la même forme que les équations (2-50) et (2-51). Le *compound energy formalism* permet d'exprimer grâce à une seule expression mathématique tous les types de solution solide et simplifie ainsi leur traitement numérique.

Il existe plusieurs cas de figure pour une solution solide substitutionnelle :

A. Si les constituants de la solution ont la même structure cristalline, *i.e.* g_i^0 est un état standard réel, et si $g^E = 0$, alors la solution solide est dite idéale et les constituants de la solution se substituent sur toute la gamme de composition.
B. Si les constituants de la solution ont la même structure cristalline et si $g^E >>> 0$, la solution présente une déviation positive à l'idéalité et chaque constituant peut seulement dissoudre une quantité limitée de l'autre constituant. Une lacune de miscibilité apparaît alors dans le système et deux solution solides distinctenet coexistent : une solution solide riche en A et dissolvant une quantité finie de B et une solution solide riche en B dissolvant une quantité finie de A.
C. Si les constituants de la solution n'ont pas la même structure cristalline, il existera alors au mieux deux solutions solides terminales. On introduit alors $g_A^{0,hyp(B)}$ et $g_B^{0,hyp(A)}$ qui correspondent à des états standards hypothétiques où, respectivement, A pur aurait la même structure cristalline que B et B pur aurait la même structure cristalline que A. Par exemple, si $(g_B^{0,hyp(A)} - g_B^0)$ est suffisamment positif, B ne pourra pas se substituer dans la structure cristalline de A, car il sera trop instable dans cette structure. En revanche, si $(g_B^{0,hyp(A)} - g_B^0)$ est positif mais suffisamment petit, alors B pourra se substituer partiellement à A. La valeur de g^E déterminera dans quelle proportion B pourra se substituer à A. Un raisonnement analogue pourrait être fait pour une solution solide de A dans B.

Dans les systèmes d'intérêt, les solutions solides suivantes seront traitées comme décrit précédemment :

- Na_3AlF_6-Na_3FeF_6 solution solide de cryolithe de haute (cubique) et basse (monoclinique) température.
- $Na_5Al_3F_{14}$-$Na_5Fe_3F_{14}$ solution solide de chiolite.
- FeF_3-AlF_3 de haute température (cubique).
- $CaAlF_5$-$CaFeF_5$.
- Na_2AlFeF_7-$Na_2Fe_2F_7$- Na_2AlMgF_7- Na_2FeMgF_7.

2.4 Propriétés thermodynamiques des éléments purs, composés, solutions solides et solution liquides préalablement optimisés

L'évaluation thermodynamique des systèmes impliquant le fer pour la modélisation du comportement des anodes inertes ($NaFe_2O_4$-NiO-Cu) fait suite à une série de travaux consistant en l'optimisation de toutes les phases des systèmes suivants : Na^+, Al^{3+}, Ca^{2+} // F^-, O^{2-}, Va^- (VLAB) et Al^{3+}, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} // O^{2-} (FToxid). Les systèmes d'oxydes évalués pour la base de données FToxid de FactSage^{TM} seront intégrés (toutes les phases) à la base de données VLAB si nécessaire.

2.4.1 Éléments purs

Les propriétés thermodynamiques des éléments métalliques purs (Al, Ca, Fe et Na) ont été évaluées par SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) et ont été publiées par Dinsdale [28]. Celles du fluor (F) et de l'oxygène (O) purs correspondent à la sélection faite par JANAF [29] et les capacités calorifiques (C_p) ont été lissés au Centre de Recherche en Calcul Thermochimique (CRCT) de l'École Polytechnique de Montréal.

2.4.2 Composés purs et solutions solides

Les composés purs pour les systèmes fluorés proviennent du travail fait dans le cadre du consortium de recherche intitulé « a Virtual Laboratory for the Aluminium Industry» (VLAB) ayant débuté en 2004. Ils sont disponibles dans la base de données VLAB (travaux non publiés).

Les composés purs pour les systèmes d'oxydes proviennent de la base de données FToxid [30]. Les solutions solides *monoxide* (FeO), *spinel* (Fe_3O_4) et *corundum* ($[Al^{3+},Fe^{3+}]_2O_3$) optimisées dans le cadre des travaux sur les systèmes d'oxydes sont également intégrées dans ce travail.

La solution solide *monoxide* inclus les composés suivants : Fe(II)O, CaO, MgO, Mn(II)O, NiO, CoO pour toute composition ; elle peut dissoudre Al, Fe(III), Cr(III), Mn, Ti(IV), Zn, Zr en faibles proportions (*i.e.* solutions diluées). Dans le cas du fer, cette structure porte le nom de wustite.

La solution solide *spinel* a une structure cubique de type AB_2O_4 et peut contenir les éléments Al, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni et Zn. La distribution des cations sur les sites tétraédriques et octaédriques se fait de la manière suivante : (Al, Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Fe(II), Fe(III), Mg, Mn(II), Ni(II), Zn)[Al, Co(II), Co(III), Cr(III), Fe(II), Fe(III), Mg, Mn(II), Mn(III), Mn(IV) Ni, Zn, Va]$_2O_4$. Cette solution solide est optimisée à toute gamme de composition.

La solution solide *corundum* inclut les composés suivants : Al_2O_3, Cr_2O_3 et Fe_2O_3 à toute composition ; elle peut dissoudre Mn_2O_3 et Ti_2O_3 en faibles proportions (*i.e.* solutions diluées). Dans le cas du fer, cette structure porte le nom d'hématite, le corindon désigne un allotrope de l'alumine (Al_2O_3).

2.4.3 Modèle pour la solution liquide Na^+, Al^{3+}, Ca^{2+} // F^-, O^{2-}, Va^- préalablement développé

Certains résultats relatifs à la modélisation de la solution liquide Na^+, Al^{3+}, Ca^{2+} // F^-, O^{2-}, Va^- ont été publiés par Chartrand et Pelton en 2002 [1]. Le modèle quasichimique modifié dans l'approximation des quadruplets [5] a été utilisé. Les cations considérés dans le liquide sont Na^+, Al^{3+}(V), Al^{3+}(IV), Al_2^{6+} et Ca^{2+}, et les anions considérés sont F^-, O^{2-} et Va^-, où Va^- représente une lacune anionique simulant un électron temporairement localisé (théorie des «F-centrés» [31] utilisée pour le système Na-NaF). Cette lacune anionique permet de modéliser la dissolution du métal dans le bain de sels ; cette dissolution est importante dans le système Na-NaF. Al^{3+}(V) est l'aluminium coordonné 5 simulant par exemple le complexe anionique AlF_5^{2-}, Al^{3+}(IV) est l'aluminium coordonné 4 simulant par exemple le complexe anionique AlF_4^- et Al_2^{6+} qui simule par exemple $Al_2F_7^-$ représente l'aluminium dimère. Le fluorure d'aluminium (AlF_3) liquide pur (hypothétique) est donc un mélange de ces trois espèces (Al^{3+}(V), Al^{3+}(IV) et Al_2^{6+}) et de F^- ; ce qui permet de définir trois compositions d'ordonnancement maximum (Na_2AlF_5, $NaAlF_4$ et $NaAl_2F_7$) dans le système binaire NaF-AlF_3. Plusieurs études par spectroscopie Raman [32-36] ont mis en évidence l'existence des «anions complexes» AlF_6^{3-}, AlF_5^{2-} et AlF_4^- dans les liquides AF-AlF_3 (A = Li, Na, K). Le modèle pour le liquide suppose que l'«anion complexe» AlF_6^{3-} est négligeable. La composition d'ordonnancement maximum $NaAlF_7$ a été introduite de façon à reproduire de manière satisfaisante le liquidus expérimental d'AlF_3 qui est très abrupt près de la composition équimolaire.

CHAPITRE 3 ÉVALUATION ET OPTIMISATION THERMODYNAMIQUES DU SYSTÈME Na^+, Al^{3+}, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} // F^-, Va^-

Les propriétés thermodynamiques du système multicomposant Na^+, Al^{3+}, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} // F^-, Va^- (lacune anionique) ont été évaluées et optimisées. Fe^{2+} et Fe^{3+} ont été ajoutés au système déjà évalué Na^+, Al^{3+}, Ca^2// F^-, Va^- [1]. Le modèle quasichimique modifié a été utilisé pour la modélisation des fonctions d'énergie de Gibbs du liquide et le *Compound Energy Formalism* a été utilisé pour l'expression des propriétés thermodynamiques des solutions solides.

Les équilibres de phases n'ont été étudiés que pour tous les sous-systèmes binaires, ternaires et multicomposants pour lesquels des données expérimentales étaient disponibles ou pour lesquels des analogies avec des composés chimiquement semblables pouvaient être faites. L'étude des systèmes fluorés se divise en sept systèmes binaires (Fe-F, NaF-FeF_2, NaF-FeF_3, AlF_3-FeF_2, AlF_3-FeF_3, CaF_2-FeF_2, CaF_2-FeF_3) et deux sections ternaires (Na_3AlF_6-FeF_2, Na_3AlF_6-FeF_3). Toutes les données thermodynamiques des composés purs et des systèmes binaires, ternaires et multicomposants sont consistantes entre elles. Les propriétés des composés purs sont données à l'annexe 1 et seuls les composés ajoutés dans le cadre de ce travail sont discutés. Par soucis de clarté, les paramètres obtenus pour les solutions solides sont données à l'annexe 2 et les paramètres obtenus pour le liquide ainsi que les nombres de coordination Z sont donnés à l'annexe 3.

3.1 Système Fe-F

L'évaluation du système Fe-F se base sur l'optimisation du sous-système binaire FeF_2-FeF_3. La manière dont est fixé ce système influe sur la solubilité du fer dans la phase liquide. Cette propriété est critique en raison des deux degrés d'oxydation du fer et de la réaction de dismutation de Fe^{2+} :

$$3Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+} + Fe^0 \qquad (3\text{-}1)$$

Il faut noter que la réaction (3-1) peut être soit homogène ou hétérogène, c'est-à-dire que le fer produit peut être soit en solution dans le liquide ou sous forme solide pur.

3.1.1 Système FeF_3-FeF_2

Tsiklauri *et al.* [37] est le seul auteur ayant rapporté des mesures pour le système binaire FeF_2-FeF_3. Avant de pouvoir procéder à l'évaluation du système binaire, il faut cependant évaluer les propriétés des composants purs.

3.1.1.1 FeF_2

Le nombre d'études traitant des propriétés thermodynamiques de FeF_2 étant non négligeable, le choix d'une enthalpie standard de formation pour le solide dans le cadre de la présente étude se base sur l'analyse des méthodes expérimentales utilisées par les différents auteurs. Les valeurs déjà disponibles dans les bases de données de FactSage™ (FACT53 et SGPS) ont également joué un rôle dans le choix de l'enthalpie standard de formation de FeF_2. Voici une brève description des mesures expérimentales disponibles :

Tableau 3-1 : Enthalpies standards de formation de FeF_2 solide et méthodes de mesure

$H^0_{298.15K}$ /kJ·mol^{-1}	**Méthode de mesure**	**Références**
-716.8	Mesure de force électromotrice (EMF) avec les piles suivantes ($Fe + NiF_2 \leftrightarrow Ni + FeF_2$) : Pt | Fe, FeF2 | CaF2 | NiF2, Ni | Pt Pt | Fe, FeF2 | Alumine-β | NiF2, Ni | Pt $H^0_{298.15K}$ a été dérivé par un traitement de la seconde loi.	[38]
-717.5[a]	Mesure de force électromotrice (EMF) avec la pile suivante ($Fe + NiF_2 \leftrightarrow Ni + FeF_2$) : Pt | Fe, FeF2 | CaF2 | NiF2, Ni | Pt	[39]

-705.841	Estimation à partir des mesures de Jellinek et Rudat [40] pour la réaction : $FeF_{2(cr)} + H_{2(g)} \leftrightarrow Fe_{(cr)} + 2HF_{(g)}$ à 773K, 873K et 973K. La valeur de $\Delta H^{0}_{298.15K}$ de la réaction a été dérivée de la 3^{ième} loi. La déviation sur les valeurs de $\Delta H^{0}_{298.15K}$ calculée via la 3^{ième} loi est estimée à ±55.6 J·mol^{-1}.	[29]
-667.6[b] -656.1[a]	Mesure de force électromotrice (EMF) $Fe + NiF_2 \leftrightarrow Ni + FeF_2$ Selon Bagshaw [41], l'usage de CaF_2 sous forme pressée plutôt que monocristalline comme électrolyte peut être une source d'erreur.	[42]
-712.5	Valeur dérivée de données expérimentales de Schaefer [43], Bagshaw[41], Lofgren et McIver [44], Mah et Pankratz [45], Markin [46] et Skelton et Patterson [47].	[48]
-705.841	Valeurs de JANAF [29]	FACT53
-713	Source non disponible.	SGPS
-713	-	Ce travail

[a] Valeur obtenue à partir de la valeur de gef d'Azad et Sreedharan [38] supposé linéaire pour l'intervalle de mesure.

[b] Valeur obtenue par les auteurs.

Les propriétés thermodynamiques de NiF_2 ne sont pas bien connues et doivent d'ailleurs être évaluées dans un travail futur. En conséquence, le choix de $H^{0}_{298.15K}$ est difficile. Les résultats des différentes études de force électromotrice, excluant celle de Vecher *et al*. [42], sont consistantes entre elles et sont proches de la valeur sélectionnée pour la base de données SGPS de FactSage^{TM}. La valeur acceptée par JANAF[29] est significativement inférieure aux autres

mesures. Compte tenu du bon compromis offert par la base de données SGPS sur la valeur de $H^{0}_{298.15K}$ (FeF_2), les propriétés thermodynamiques (enthalpie et entropie de formation et capacités calorifiques (C_p)) recommandées par SGPS ont été choisies pour ce travail. Il est à noter qu'aucune mesure de C_p n'est disponible pour valider les valeurs données par SGPS.

L'optimisation du liquide pur FeF_2 se base sur les résultats de Johansen *et al.* [49]. Ses valeurs d'enthalpie et d'entropie de formation standard on été préférée à celle disponible dans la base de données non référencée SGPS de FactSage™. Johansen *et al.* [49] combine l'entropie de fusion recommandée par JANAF [29] (38 J/mol·K) à la température de fusion qu'il a mesurée (1248K ou 975°C) pour estimer une enthalpie de fusion de FeF_2 (47 424 J/mol). Cette enthalpie de fusion a été utilisée pour fixer les propriétés de FeF_2 liquide. La température de fusion a été fixée à 975°C suivant les résultats de Johansen *et al.* [49]. Ce choix se base également sur la mesure de Samouel [50], car les températures de fusions mesurées pour plusieurs composés correspondent à celle déjà inclues dans les bases de données de FactSage™. Un sommaire des données disponibles pour FeF_2 liquide pur est donné au tableau 3-2 :

Tableau 3-2 : Températures de fusion de FeF_2 et méthodes de mesure

$T_{fusion}\,/\,°C$	**Méthode de mesure**	**Référence**
950	Analyse thermique différentielle.	[37]
1100	Estimation à partir des données de Biltz et Rahlfs [51].	[29]
978	Analyse thermique différentielle. Les températures de fusion d'autres fluorures (CoF_2, CuF_2et BaF_2) mesurées par cet auteur s'accordent bien aux valeurs la base données FACT53 de FactSage™.	[50]
950	Analyse thermique différentielle.	[52]
975	Analyse thermique	[49]
1100	Valeurs de JANAF [29]	FACT53
950	Source non disponible.	SGPS

Trois auteurs ont étudié la sublimation de FeF_2. Les résultats de Bardi *et al.* [53] et de Zhuravleva *et al.* [54] sont très proches tandis que ceux de Kent et Margrave [55] divergent quelque peu. Comme les données de Zhuravleva *et al.* [54] sont en bon accord avec les autres séries de données relatives à la sublimation de FeF_3 (voir section suivante) et comme ces mesures ont également été utilisées pour l'optimisation des espèces gazeuses du système Na-Fe-F (voir section 3.2.1), les mesures de Zhuravleva *et al.* [54] et donc de Bardi *et al.* [53] ont été favorisées pour l'estimation des propriétés thermodynamiques du gaz FeF_2.

Bardi *et al.* [53], Zhuravleva *et al.* [54] et Kent et Margrave [55] utilisent une cellule de Knudsen pour effectuer leurs mesures. Bardi *et al.* [53] utilise également une technique de torsion et valide ses mesures avec la cellule de Knudsen. La figure 3-1 compare les données expérimentales aux calculs.

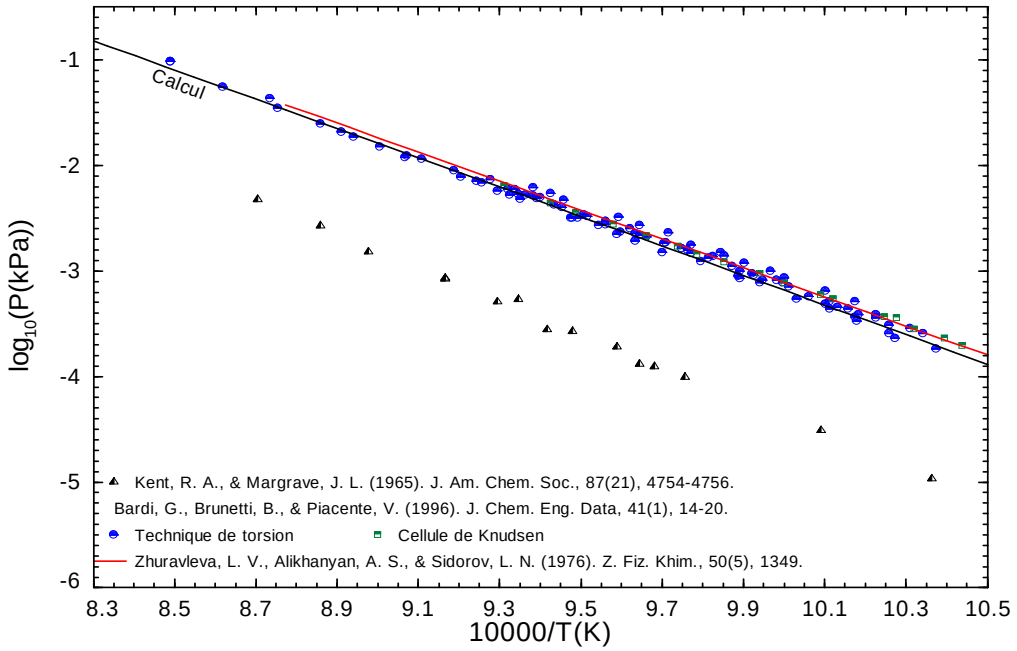


FIGURE 3-1 : Calcul de la tension de vapeur du gaz en équilibre avec $FeF_{2(s)}$.

Les différents auteurs présentent fréquemment des analyses de seconde et de troisième loi afin de valider leur technique de mesure. En général, l'obtention de résultats semblables à l'aide des deux méthodes d'analyse indique que la méthode expérimentale est consistante. Comme aucune inconsistance n'a été mise en évidence lors des analyses de seconde et de troisième loi des

auteurs cités, l'écart observé entre les données de Kent et Margrave [55] et celles des deux autres auteurs est probablement dû à la pureté des réactifs utilisés plutôt qu'à la méthode expérimentale. Bardi *et al.* [53] rapporte une pureté de 99.5% des réactifs (FeF_2) et spécifie que les réactifs on été soumis à un dégazage sous vide à haute température afin d'éliminer les impuretés plus volatiles que FeF_2. Kent et Margrave [55] rapporte la présence d'eau dans les réactifs et mentionne un dégazage des réactifs sans mentionner la procédure utilisée ni les résultats obtenus. La présence d'impuretés aurait comme effet de diminuer la pression partielle de FeF_2 mesurée. Comme déjà mentionné, les mesures de de Zhuravleva *et al.* [54] et de Bardi *et al.* [53] ont donc été favorisées.

Johansen [56] rapporte des mesures de tension de vapeur pour l'équilibre liquide-gaz. La reproduction simultanée des tensions de vapeur mesurées en équilibre avec le solide (figure 3-1) et le liquide (figure 3-2) a permis de fixer les propriétés thermodynamiques de FeF_2 gazeux. La technique expérimentale utilisée par Johansen [56] est la méthode du point d'ébullition. Une cellule contenant le fluorure de fer (FeF_2) liquide et ayant un orifice de type capillaire sur un de ses côtés est insérée dans une enceinte contenant un gaz inerte (argon). La pression dans l'enceinte est supérieure à la pression de vapeur à l'équilibre dans la cellule. Les pertes de gaz par diffusion sont jugées négligeables, car la vitesse de transport du gaz est très faible. La pression dans l'enceinte est graduellement diminuée jusqu'à ce qu'il y ait échappement de gaz par l'orifice capillaire. La tension de vapeur du FeF_2 à la température de mesure est alors égale à la pression imposée dans l'enceinte. Il s'agit en fait d'une mesure de perte de masse de la cellule. La figure 3-2 compare les tensions de vapeur mesurées par Johansen [56] aux calculs :

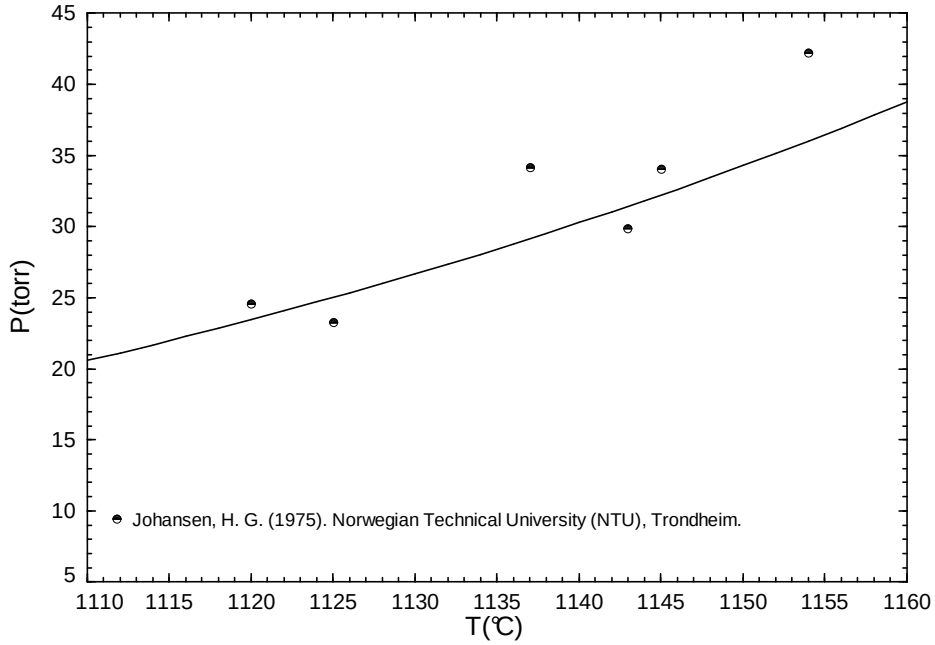


FIGURE 3-2 : Tension de vapeur du gaz (99.8% FeF_2 ; 0.2% FeF_3 ; reste : FeF, Fe_2F_6) en équilibre avec $FeF_{2(l)}$.

3.1.1.2 FeF_3

Comme dans le cas de FeF_2, les auteurs s'étant intéressés à FeF_3 donnent des propriétés thermodynamiques relativement dispersées pour la phase solide. Le tableau 3-3 rassemble les valeurs d'enthalpie standard de formation de FeF_3 solide disponibles dans la littérature:

Tableau 3-3 : Enthalpies standards de formation de FeF_3 solide et méthodes de mesure

$H^0_{298.15K}$ /kJ·mol^{-1}	**Méthode de mesure**	**Références**
-989.6	Bombe calorimétrique. Probabilité d'erreur élevée, car la combustion de Fe dans F_2 produit une petite proportion de FeF_2. Un nombre important de corrections doit être appliqué (composition du gaz, impuretés, FeF_2).	[57]
-990.8	Bombe calorimétrique, détails non-disponibles.	[58]

-1037.6	Mesure de force électromotrice (EMF) L'enthalpie calculée par cet auteur a été confirmée par des analyses de deuxième et troisième loi. L'erreur possible serait donc probablement due à la pile elle-même (réaction entre les électrodes et l'électrolyte par exemple).	[59]
-1042	Estimation à partir des équilibres suivants mesurés respectivement par Jellinek et Rudat [40] et Dommange [60]: $2FeF_{3(s)} + 3H_2O_{(g)} \leftrightarrow Fe_2O_{3(s)} + 6HF_{(g)}$ $2FeF_{3(s)} + H_{2(g)} \leftrightarrow 2FeF_{2(s)} + 2HF_{(g)}$ Les calculs d'enthalpie standard de formation via la troisième loi faits par [57] et [59] donnent cependant une valeur de -993 kJ/mol.	[29]
-1042	Valeurs de JANAF [29]	FACT53
-990	Source non disponible.	SGPS
-990		Ce travail

Deux études indépendantes par méthode calorimétrique donnent une valeur d'enthalpie standard de formation d'environ -990 kJ/mol et ont été favorisées aux dépends de la méthode par mesure de forces électromotrices (fem). Un choix d'enthalpie standard de formation plus négative pour $FeF_{3(s)}$, tout en conservant les mêmes propriétés de fusion (voir section 3.1.1.3), entraînerait une augmentation de sa stabilité dans le modèle du liquide et la solubilité du fer dans le bain cryolithique (NaF-AlF_3) calculée serait plus élevée (voir section 5.2). Or le modèle prédit déjà une solubilité du fer trop élevée pour de faible teneur en alumine (figures 5-2 et 5-3). Un choix d'enthalpie de formation standard de $FeF_{3(s)}$ de -990 kJ/mol semble donc judicieux.

Finalement, pour FeF_3 solide, l'enthalpie et l'entropie de formation standard de SGPS de FactSage^{TM} et les capacités calorifiques (C_p) provenant de FACT53 de FactSage^{TM} ont été sélectionnées.

Un allotrope solide pour FeF_3 a été observée par Samouel et De Kozak [61] à des températures supérieures à 394°C. Un allotrope de haute température a donc été défini en conservant les mêmes valeurs de C_p que pour la forme allotropique de basse température. L'entropie de transition a été choisie identique à celle de la transition allotropique du fluorure d'aluminium (AlF_3), composé chimiquement proche de FeF_3. Puisque Samouel et De Kozak [61] rapporte une température de transition de 394°C (667K), l'enthalpie de transformation de FeF_3 a pu être évaluée à l'aide de l'équation suivante :

$$\Delta H_{S_1 \to S_2}^{FeF_3} = T_{S_1 \to S_2}^{FeF_3} \Delta S_{S_1 \to S_2}^{FeF_3} = T_{S_1 \to S_2}^{FeF_3} \Delta S_{S_1 \to S_2}^{AlF_3} = 667 \times 0.7736 = 516 \text{ J/mol} \qquad (3\text{-}2)$$

Selon plusieurs auteurs, FeF_3 se sublime à la pression atmosphérique ; en conséquence aucun liquide pur n'a été optimisé. La modélisation de la solution liquide Na^+, Al^{3+}, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} // F^-, Va^- nécessite néanmoins d'évaluer l'énergie de Gibbs du liquide pur hypothétique FeF_3. Cette évaluation est décrite à la section 3.1.1.3.

Les études expérimentales de Johansen [56] et Zmbov et Margrave [62] traitent de la phase gazeuse en équilibre avec FeF_3 solide. Dans un court article, Zhuravleva [54] rapporte la dépendance en température de ses mesures de pression partielle de gaz en équilibre avec FeF_3 sous forme d'équations de la forme $\log_{10} = A + \frac{B}{T}$ issues de régressions linéaires.

La phase gazeuse en équilibre avec FeF_3 est composée en majorité de FeF_3 et de son dimère Fe_2F_6. Les autres composés présents dans le gaz peuvent être négligés. Les données de Zmbov et Margrave [62] et Johansen [56] ont été utilisées pour fixer les enthalpies et entropies standards de formation de $FeF_{3(g)}$ et $Fe_2F_{6(g)}$. Zmbov a utilisé la spectrométrie de masse combinée a une cellule de Knudsen pour mesurer les pressions partielles de gaz en équilibre avec le sel fondu tandis que Johansen a utilisé la méthode du point d'ébullition (correspondant ici à un point de sublimation), pour mesurer la pression totale du gaz en équilibre avec le solide.

Les propriétés thermodynamiques de $FeF_{3(g)}$ ont été fixées à partir de la courbe de pressions partielles de $FeF_{3(g)}$ en équilibre avec $FeF_{3(s)}$ mesurée par Zmbov (figure 3-3). La régression linéaire de Zhuravleva a aussi été comparée aux calculs.

L'évaluation des propriétés thermodynamiques de $Fe_2F_{6(g)}$ a elle-aussi été réalisée à partir des données de Zmbov et Margrave [62]. D'abords, une variation d'énergie de Gibbs nulle a été supposée pour la réaction de dimérisation $2FeF_3 \leftrightarrow Fe_2F_6$. Ensuite, un ΔC_p de 2R a été supposé pour cette même réaction (voir annexe 4). Ceci a permis d'évaluer le C_p de $Fe_2F_{6(g)}$ à partir du C_p de $FeF_{3(g)}$. Finalement, l'enthalpie et l'entropie standard de formation de $Fe_2F_{6(g)}$ ont été estimées de la manière suivante :

A. Choix arbitraire d'un point pivot (T_0, P_0) sur la courbe de pression partielle de $Fe_2F_{6(g)}$ en équilibre avec $FeF_{3(s)}$ mesurée par Zmbov et Margrave [62], puis calcul de l'activité $a_{Fe_2F_6}^{T_0}$ (*i.e.* pression partielle) de $Fe_2F_{6(g)}$ en équilibre avec $FeF_{3(s)}$ à T_0. La régression linéaire de Zhuravleva *et al.* [54] a également été considérée, mais puisqu'il ne rapporte pas la précision de ses mesures, les données de Zmbov et Margrave [62]ont finalement été favorisées.
B. La différence d'énergie de Gibbs $\Delta G = -RT\ln(P_0) + RT\ln(a_{Fe_2F_6}) = \alpha - \beta T_0$. correspond à la valeur à ajouter à l'énergie de Gibbs de formation de $Fe_2F_{6(g)}$ pour que celui-ci soit formé à la température T_0 avec la pression partielle égale à P_0.
C. Les contributions enthalpiques(α) et entropiques (β) sont choisies de manière à reproduire au mieux l'ensemble des points expérimentaux de la courbe de pression partielle $\log_{10}(P)$ en fonction de 1/T (figure 3-3). Particulièrement, la pente de cette droite dépend de α.

Après cette première évaluation des propriétés thermodynamiques de $FeF_{3(g)}$ et son dimère, les énergies de Gibbs de formation des deux espèces gazeuses ont été ajustées une dernière fois à l'aide des mesures de la pression totale de gaz en équilibre avec $FeF_{3(s)}$ (figure 3-3). Les valeurs de pression totale (P_{tot}) rapportées par Zmbov et Margrave [62] ne sont pas compatibles avec les valeurs de pression partielle (P_{FeF_3} et $P_{Fe_2F_6}$) qu'il rapporte et ne sont pas en accord avec les pressions totales mesurées par Zhuravleva *et al.* [54] et Johansen [56]. Les valeurs de P_{tot}

rapportées par Zmbov [62] sont donc erronées : en fait, il a pu être vérifié que l'inconsistance disparaît si pour chaque valeur de P_{tot} rapportée par Zmbov la température rapportée correspondante est augmentée de 100°C (figure 3-4).

La figure 3-3 compare les pressions partielles calculées de $FeF_{3(g)}$ et $Fe_2F_{6(g)}$ en équilibre avec $FeF_{3(s)}$ aux mesures de Zmbov et Margrave [62] et Zhuravleva *et al.* [54]. La figure 3-4 compare la pression totale calculée du gaz en équilibre avec $FeF_{3(s)}$ aux mesures expérimentales disponibles. La température de sublimation est obtenue en extrapolant à 1 atm la courbe de pression totale ($\log_{10}(P(atm) = 0)$,. La température de sublimation optimisée est de 1461.5K.

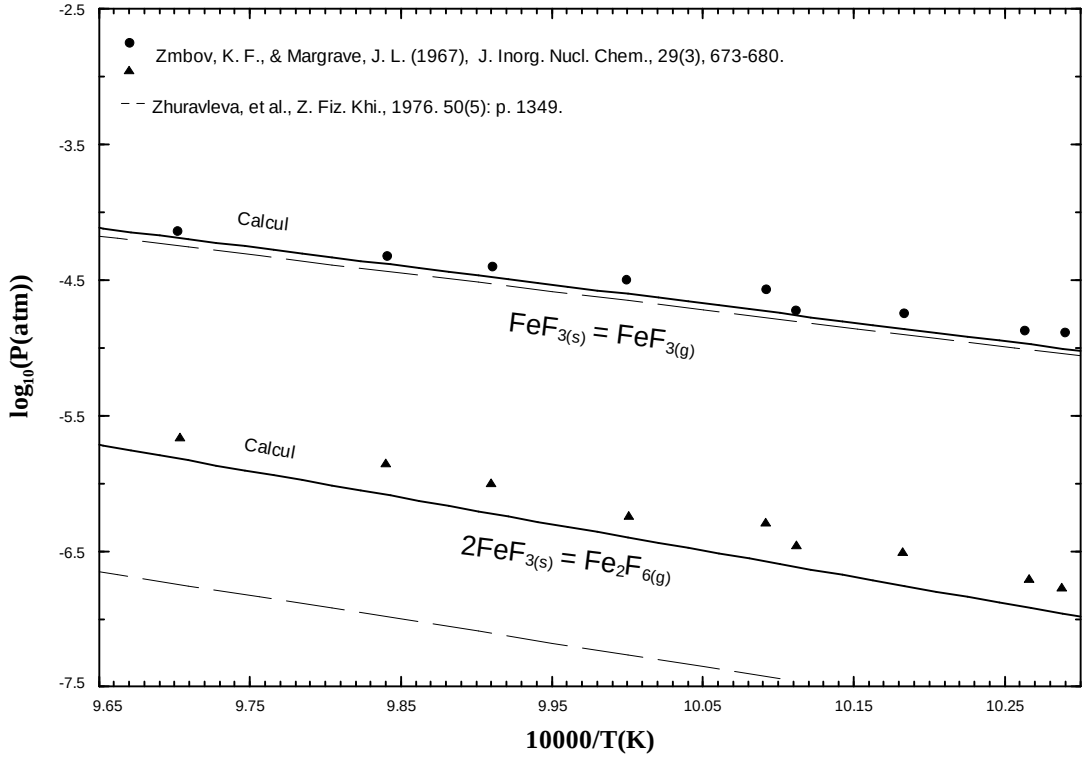


FIGURE 3-3 : Calculs des pressions partielles de $FeF_{3(g)}$ et $Fe_2F_{6(g)}$ en équilibre avec $FeF_{3(s)}$.

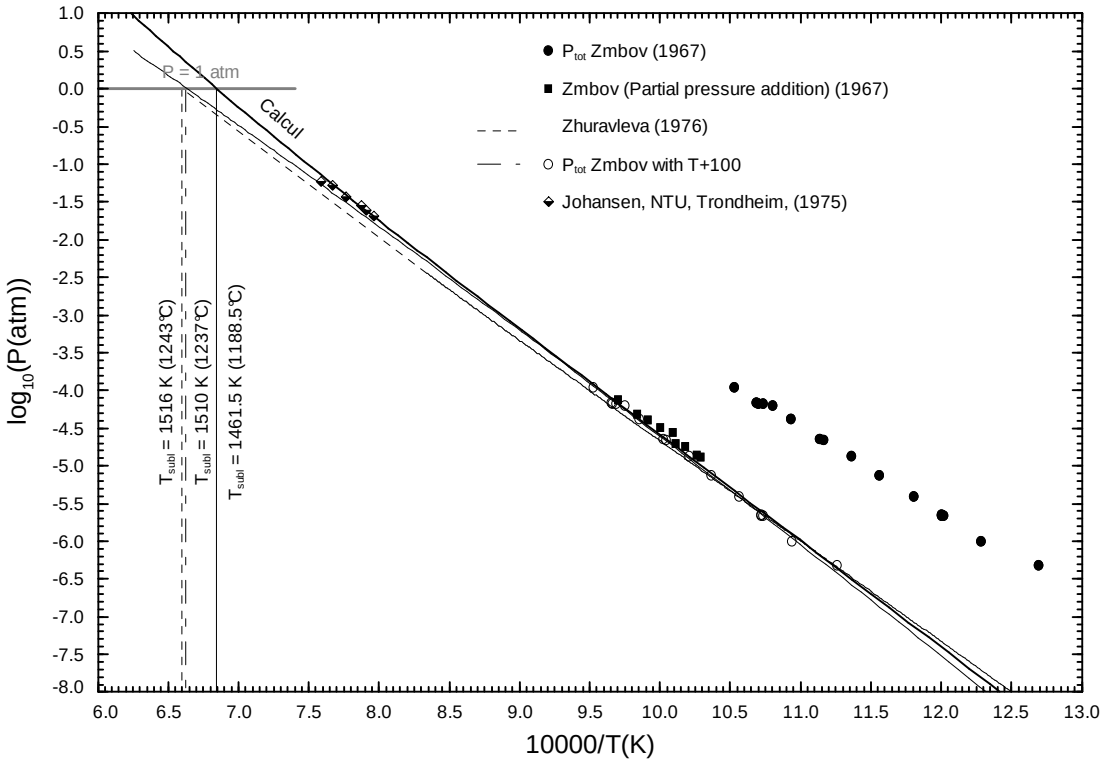


FIGURE 3-4 : Calcul de la pression totale du gaz en équilibre avec $FeF_{3(s)}$.

3.1.1.3 Diagrammes de phases

Les cations ajoutés dans ce travail au modèle du liquide sont : Fe^{2+}, Fe^{3+} de coordination 4 (simulant l'anion complexe FeF_4^-) et Fe^{3+} de coordination 5 (simulant l'anion complexe FeF_5^{2-}). Les différentes coordinations considérées pour Fe^{3+} sont les même que pour le cation Al^{3+} et sont nécessaires à la modélisation des systèmes impliquant le sodium (Na) qui seront abordés dans une section ultérieure. Pour ne pas compliquer le modèle inutilement, le cation dimère Fe_2^{6+} (Al_2^{6+} est utilisé pour NaF-AlF_3) n'a pas été introduit. Les nouveaux pseudo-composants du liquide sont donc : FeF_2, FeF_3 de coordination 4, FeF_3 de coordination 5, $FeVa_2$, $FeVa_3$ de coordination 4 et $FeVa_3$ de coordination 5, où Va représente une lacune anionique simulant un électron temporairement localisé (théorie des «F-centrés» [31] utilisée pour Na-NaF). Cette lacune anionique permet de modéliser la dissolution du métal dans le bain de sels qui est importante dans le système Na-NaF. Dans le cas du fer, la concentration de lacune est très faible dans le système Fe-FeF_3.

L'énergie de Gibbs de $FeF_{2(l)}$ est connue (voir section 3.1.1.1). Comme FeF_3 se sublime à la pression atmosphérique, le liquide pur FeF_3 est hypothétique à haute pression. L'énergie de Gibbs de $FeF_{3(s)}$ est connue (voir section 3.1.1.2). L'enthalpie de fusion de FeF_3 a été estimée à partir du diagramme de phases expérimental FeF_2-FeF_3 mesuré par Tsiklauri *et al.* [37]. Aucune solubilité à l'état solide n'étant rapportée, la pente limite du liquidus de FeF_3 respecte l'équation suivante :

$$\lim_{x_{FeF_3}\to 1}\left(\frac{dT}{dX_{FeF_3}^{liquidus}}\right)=\frac{R\left(T_{fusion}^{0}\right)^2}{\Delta h_{fusion}^{0}} \qquad (3\text{-}3)$$

Autrement dit, la pente du liquidus quand la fraction molaire tend vers zéro (FeF_3 pur) tend vers la valeur du membre de droite de l'équation ci-haut. Le diagramme d'équilibre FeF_3-FeF_2 mesuré par Tsiklauri *et al.* [37] a été utilisé pour dérivé la valeur approximative de l'enthalpie de fusion de FeF_3, ce qui a permis de fixer l'expression de l'énergie de Gibbs de fusion.

La coordination hypothétique la plus naturelle de FeF_3 étant de quatre par analogie avec AlF_3, l'espèce Fe^{3+} de coordination cinq a été artificiellement déstabilisée par rapport à Fe^{3+} de coordination quatre par l'ajout d'un terme d'énergie de Gibbs en excès très positif. Ainsi :

$$g_{FeF_{3((l)}-IV}^{0}=g_{FeF_{3(s)}}^{0}+\Delta g_{fusion}^{0}=g_{FeF_{3(s)}}^{0}+\Delta h_{fusion}^{0}\left(1-\frac{T}{T_{fusion}}\right) \qquad (3\text{-}4)$$

$$g_{FeF_{3((l)}-V}^{0}=g_{FeF_{3(s)}}^{0}+\Delta g_{fusion}^{0}+g_1^0 \qquad (3\text{-}5)$$

L'expression du terme g_1^0 a arbitrairement été choisie identique à celle du terme g_1^0 relatif à l'espèce AlF_3 de coordination 5.

$$g_1^0=30976.8+44.36T \text{ J/mol} \qquad (3\text{-}6)$$

Il ne reste maintenant plus que les énergies de Gibbs du fer liquide ($FeVa_2$, $FeVa_3$ de coordination 4 et $FeVa_3$ de coordination 5) à fixer. Dans le cas du fer métallique dissous dans le liquide, il existe l'équilibre homogène suivant:

$$3Fe^{2+} \leftrightarrow 2Fe^{3+} + Fe^{0} \qquad (3\text{-}7)$$

Dans un liquide riche en Fe^{2+} (aux concentrations voisines de celles de FeF_2 dans ce système par exemple), les activités de Fe^{3+} et de Fe^0 ne sont pas nulles. Un choix doit être fait entre les deux alternatives suivantes pour la modélisation du fer dissous dans le bain :

A. L'énergie de Gibbs de $FeVa_2$ est celle du fer liquide pur et les deux pseudo-composants $FeVa_3$ sont moins stables que $FeVa_2$, le fer liquide pur étant composé presque exclusivement de sa forme la plus réduite. Cette approche permet de reproduire plus ou moins la température de fusion du fer pur. Pour limiter la solubilité du fer métallique dans le liquide, une interaction positive doit être appliquée aux systèmes Fe-FeF_2 et Fe-FeF_3. Cette déviation positive par rapport à l'idéalité assure la démixtion de la solution de sels fondus en un liquide riche en fluorures et un liquide riche en fer métallique ; la proportion de ce dernier liquide étant beaucoup plus faible. Il s'agit de fixer la solubilité du fer en fixant la composition à laquelle il y a démixtion.
B. La seconde possibilité consiste à directement augmenter les énergies de Gibbs des pseudo-composants $FeVa_2$ et $FeVa_3$ de coordinations 4 et 5 de manière à ce que ces trois pseudo-composants soient présents en très faible quantité dans la solution de sels liquide. Un seul liquide existe alors, mais avec de faibles concentrations de fer dissous. Il est alors inutile de fixer les interactions Fe-FeF_2 et Fe-FeF_3. Le modèle du liquide ne peut pas reproduire la température de fusion du fer pur.

L'option B a été choisie, car les températures d'intérêt du modèle en construction n'atteignent jamais la température de fusion du fer et l'optimisation du liquide est plus aisée avec cette option.

L'énergie de Gibbs de $FeVa_2$ a été ajustée de manière à calculer une fusion congruente pour FeF_2 et l'énergie de Gibbs des deux pseudo-composants $FeVa_3$ de coordinations 4 et 5 est très positive :

$$g^{0}_{FeVa_{2((I))}-IV} = g^{0}_{Fe_{(I)}} + 213384\,\text{J/mol} \qquad (3\text{-}7)$$

$$g^{0}_{FeVa_{2((I))}-IV} = g^{0}_{Fe_{(I)}} + 2092000\,\text{J/mol} \qquad (3\text{-}8)$$

La figure 3-5 présente le diagramme de phases FeF_3-FeF_2 calculé. Les paramètres optimisés sont donnés à l'annexe 3:

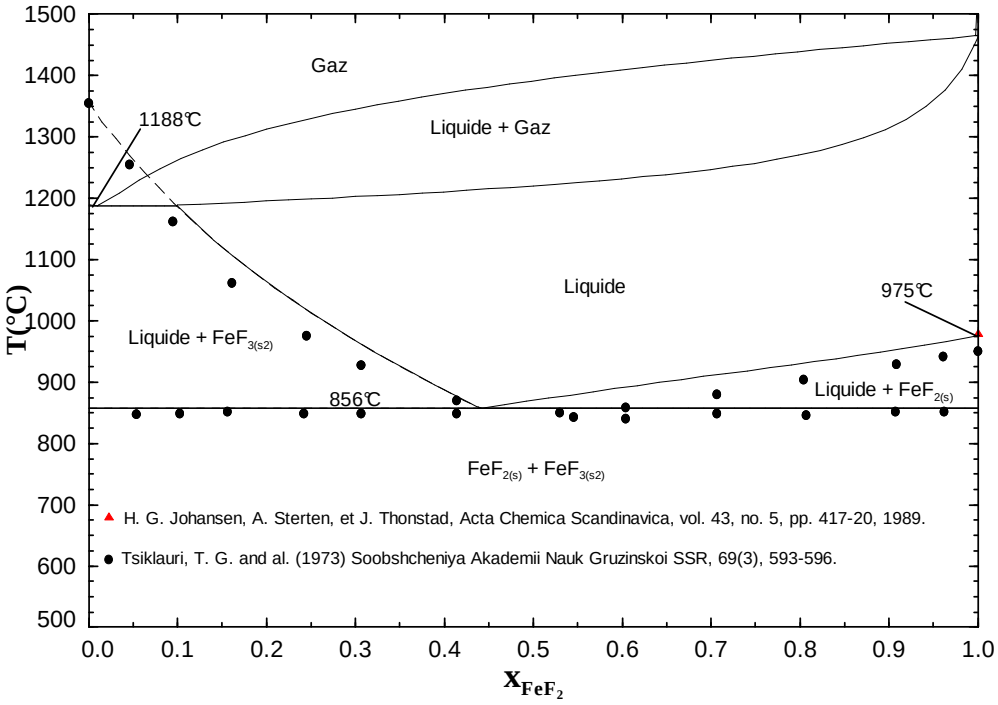


FIGURE 3-5 : Diagramme de phases FeF_2-FeF_3 calculé.

Le diagramme de phases F-Fe calculé, incluant le système binaire FeF_3-FeF_2, est présenté à la figure 3-6:

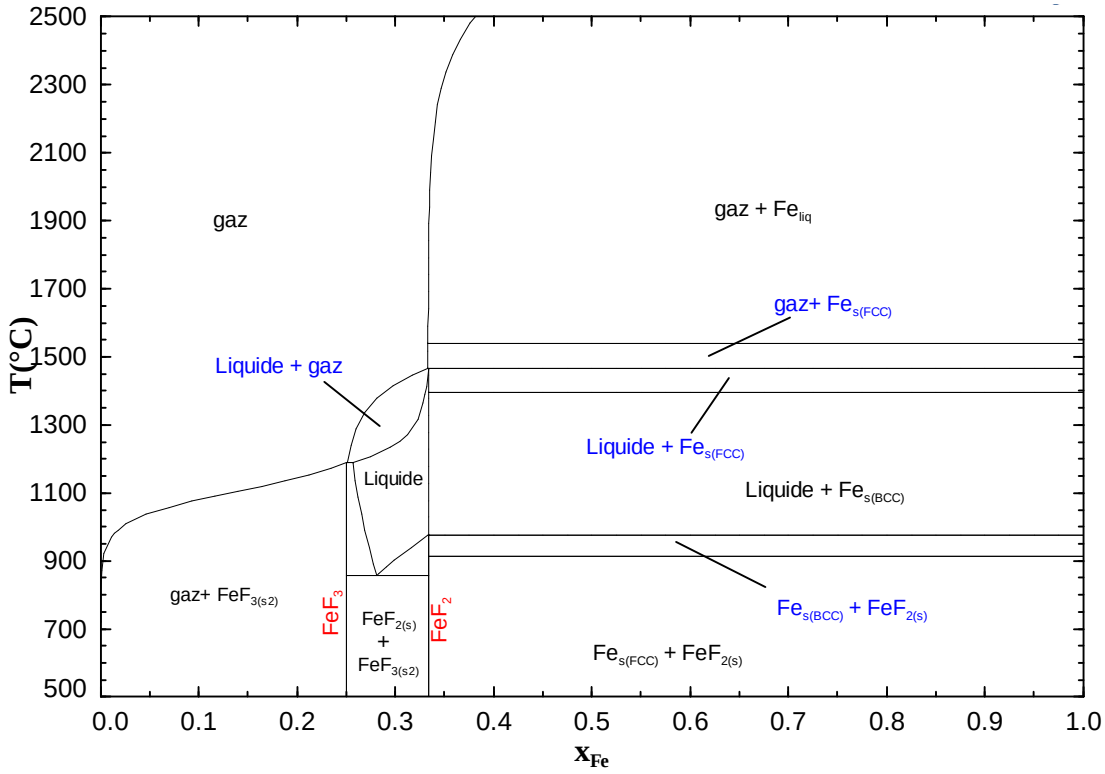


FIGURE 3-6 : Diagramme de phase F-Fe calculé.

3.2 Système Na-Fe-F

Ce système comprend les deux sections NaF-FeF_2 et NaF-FeF_3. En raison de l'équilibre entre les différentes espèces de fer, il est difficile de traiter ces deux systèmes indépendamment. La phase liquide ne se trouve jamais exactement dans le plan des sections. De plus, comme les composés fluorés sont relativement volatiles (FeF_3 se sublime à la pression atmosphérique), l'évaluation de la phase gazeuse ne peut être négligée.

3.2.1 Phase gazeuse

Zhuravleva *et al.* [63] a étudié les espèces gazeuses dans le système NaF-FeF_2-FeF_3. Les pressions partielles des différents gaz ont été mesurées à l'aide d'une cellule de Knudsen. Le tableau 3-4 résume les mesures de l'auteur et les compare aux valeurs calculées.

Tableau 3-4 : Enthalpies de réaction en phase gazeuse dans le système NaF-FeF_2-FeF_3

Réactions en phase gazeuse	**T (K)**	**ΔG^0_T Exp. [63] (kcal/mol)**	**ΔG^0_T Calculé (kcal/mol)**	**ΔH^0_T Exp [63] (kcal/mol)**	**ΔH^0_T Calculé (kcal/mol)**
$NaFeF_3 \rightarrow NaF + FeF_2$ [1]	1161	28.6	30.83	65.8	68.74
	1161	28.7	30.83	65.9	68.74
	1117	29.9	32.27	65.6	68.87
	1139	29.6	31.553	66.0	68.80
$NaFeF_4 \rightarrow NaF + FeF_3$ [2]	1000	-	-	73.6	73.61
$Na_2FeF_4 \rightarrow NaF + NaFeF_3$ [3]	1161	16.5	14.55	49.0	49.41
	1117	13.6	15.86	44.9	48.73
$NaFeF_3 + FeF_3 \rightarrow NaFeF_4 + FeF_2$ [4]	994	7.8	-7.82	7.8*	-7.40
$(NaFeF_4)_2 \rightarrow 2NaFeF_4$ [5]	870-1100	-	-	40.5	40.50

* Erreur de signe de l'auteur (*[1] - [2] = [4]*).

Pour la réaction de dimérisation $2NaFeF_4 \rightarrow (NaFeF_4)_2$, seule la variation d'enthalpie a été mesurée. L'entropie standard de formation du dimère $(NaFeF_4)_{2(g)}$ a été évaluée en supposant que la variation d'entropie de la réaction de dimérisation de $NaFeF_4$ est la même que celle de la réaction de dimérisation de $NaAlF_{4(g)}$.

Puisque les espèces gazeuses $Na_2Al_2F_8$ et $Na_2Fe_2F_8$ ont toutes deux été observées expérimentalement, il est probable que l'espèce mixte Na_2FeAlF_8 existe également. Les propriétés thermodynamiques ont directement été interpolées à partir de celles de $NaAlF_4$(g) et $NaFeF_4$(g).

Johansen [56] rapporte des tensions de vapeur en équilibre avec un liquide de composition $NaFeF_4$. Il a utilisé la technique du point d'ébullition décrite dans la section 3.1.1.1. La figure 3-7 compare les tensions de vapeur mesurées au calcul.

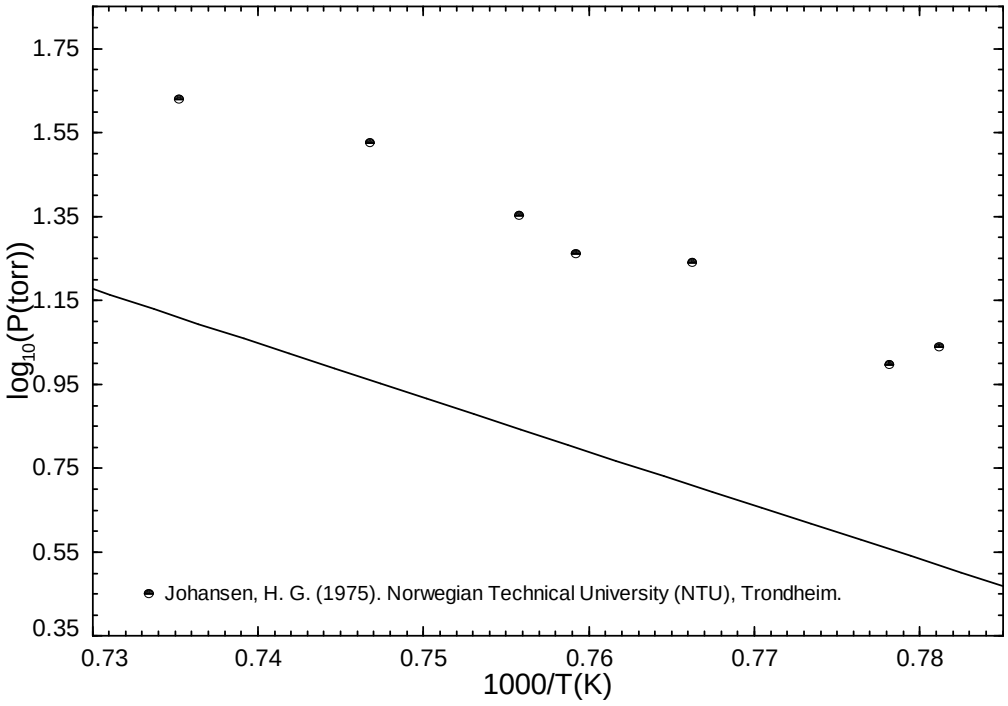


FIGURE 3-7 : Pression du gaz en équilibre avec le liquide $NaFeF_4$.

L'écart entre les calculs et les mesures est probablement dû à la méthode de mesure et peut-être à la pureté ou à la composition réelle du liquide (NaF et FeF_3 sont volatiles). Par exemple, une composition légèrement plus riche en NaF plutôt que équimolaire aura pour effet d'augmenter la pression mesurée. Ce problème de mesures sera discuté plus en détails dans les sections 3.5 et 3.6 dans le cas de gaz en équilibre avec des solutions liquides Na_3AlF_6-FeF_2 et Na_3AlF_6-FeF_3.

3.2.2 Système NaF-FeF_2

Le diagramme de phases a été mesurée par Thoma [64] par analyse thermique différentielle. Les phases solides ont été analysées par diffraction des rayons-x. $NaFeF_3$ est le seul composé intermédiaire rapporté.

3.2.2.1 $NaFeF_3$

En première approximation, une variation d'énergie de Gibbs nulle a été supposée pour la réaction $NaF + FeF_2 \rightarrow NaFeF_3$. L'enthalpie et l'entropie standard de formation à 298.15K de $NaFeF_3$(s) ont ensuite été ajustées de façon à reproduire les mesures expérimentales de force électromotrice (fem) de Petrov *et al.* [65]. La figure 3-8 présente les valeurs de fem expérimentales et celles calculées.

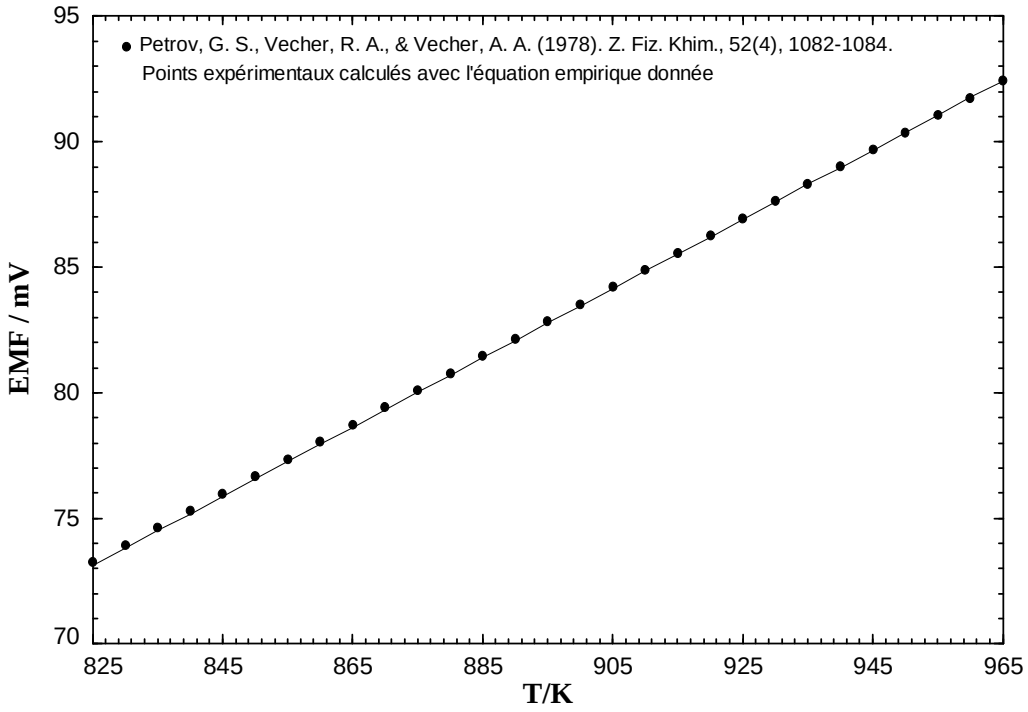


FIGURE 3-8 : Calcul de force électromotrice (fem) associée à la réaction de formation de $NaFeF_3$: $NaF\ (s) + FeF_2(s) \rightarrow NaFeF_3(s)$.

3.2.2.2 Diagramme de phases

La figure 3-9 représente le diagramme de phases NaF-FeF_2 calculé. Les paramètres optimisés pour la phase liquide sont donnés à l'annexe 3. Il faut noter l'introduction d'une interaction entre le fer ($FeVa_2$, $FeVa_{3(IV)}$, $FeVa_{3(V)}$) et la sodium (NaVa) pour reproduire les solubilités mutuelles à l'état liquide du fer et du sodium déjà évaluées dans la base de donnée FT-lite de FactSage^{TM} . Le fer liquide est majoritairement composé de Fe^{2+}, c'est donc l'interaction quasichimique de type $\Delta g_{Fe^{2+}Na/VaVa}$ qui contrôle la solubilité mutuelle de Fe et Na. Les interactions $\Delta g_{Fe^{3+}_{IV}Na/VaVa}$ et $\Delta g_{Fe^{3+}_{V}Na/VaVa}$ ont en conséquence été choisies plus positives (voir annexe 3).

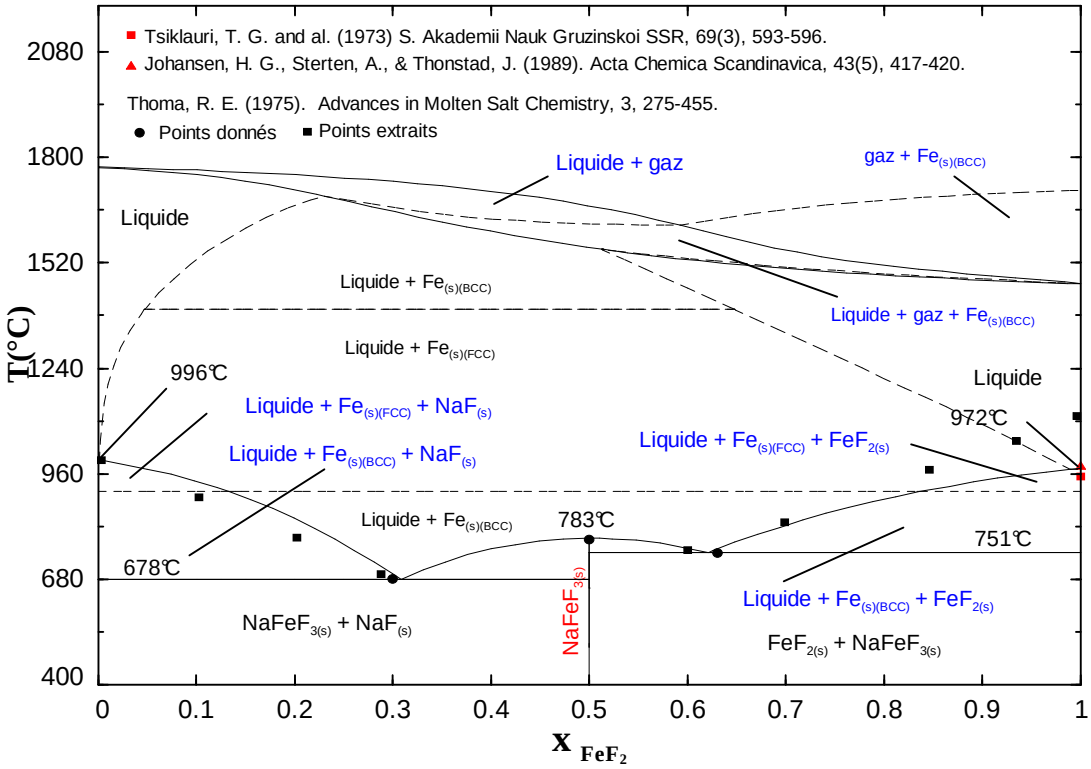


FIGURE 3-9 : Diagramme de phases NaF-FeF_2 calculé.

La figure 3-9 met en évidence la limite de solubilité du fer calculée dans le liquide (Fe^{2+} dissous donne du fer métallique qui précipite et du Fe^{3+} dissous selon la réaction hétérogène $3Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+} + Fe^{0}_{(s)}$). Aucune donnée expérimentale ne permet de valider cette solubilité, qui devrait en principe être relativement faible.

3.2.3 Système NaF-FeF_3

Si le diagramme NaF-AlF_3 a été amplement étudié et mesuré, ce n'est pas le cas du système NaF-FeF_3. Les seules données de liquidus disponibles ont été mesurées par Puschin et Baskow [66]. La publication d'origine n'étant pas disponible, il est difficile de critiquer la méthode expérimentale utilisée. De plus, les phases solides comme la cryolithe (Na_3FeF_6) et la chiolite ($Na_5Fe_3F_{14}$) observées dans des études ultérieures n'apparaissent pas sur le diagramme expérimentale de Puschin et Baskow [66] la température de fusion de NaF mesurée ne correspond pas à celle actuellement acceptée de 996°C (figure 3-10).

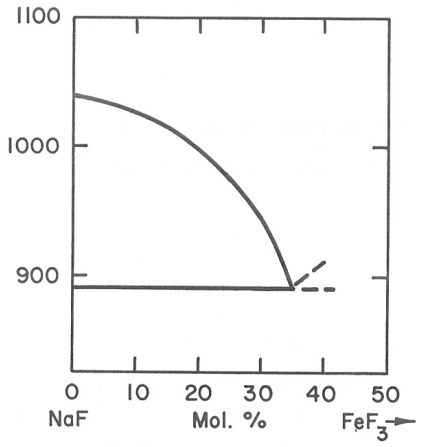


FIGURE 3-10 : Diagramme de phases NaF-FeF_3 [66].

La seule donnée pertinente provenant de ce diagramme est la température de l'eutectique mesurée dans la zone riche en fluorure de sodium (NaF). Les diagrammes NaF-GaF_3 [67] et NaF-AlF_3 ont plutôt été utilisés puisque tous les ions ont la même charge et des rayons ioniques semblables ($r_{Al^{3+}}$ = 0.535 Å, $r_{Fe^{3+}}$ = 0.55 Å, $r_{Ga^{3+}}$ = 0.62 Å) [68]. Aussi, les ions Fe^{3+} et Ga^{3+} ont le même type d'orbitales, soit 3d5 et 3d10 respectivement, ce qui n'est pas le cas de Al^{3+} [68]. Aussi, quelques mélanges de fluorures de type NaF-MF_3 et KF-MF_3 (M = Cr, Ti et Sc) ont le même comportement (voir annexe 5).

Avant de procéder à l'évaluation des propriétés du liquide NaF-FeF_3, il est nécessaire d'examiner les phases solides impliquées. Il s'agit des deux allotropes de la cryolithe (Na_3FeF_6), de la chiolite ($Na_5Fe_3F_{14}$) et de $NaFeF_4$.

3.2.3.1 Cryolithe (Na_3FeF_6)

Nerad et Miksikova [69] et Kosa *et al.* [70] ont étudié les propriétés de la cryolithe de fer par des méthodes calorimétriques. Ils ont mesuré une température de fusion ainsi que l'enthalpie correspondante. D'après Nerad et Miksikova [69], $\Delta h^0_{fusion} = 89 \pm 3$ kJ/mol à $T_{fusion}=1255K$ et d'après Kosa *et al.* [70], $\Delta h^0_{fusion} = 70 \pm 4$ kJ/mol à $T_{fusion}=1224K$. Il est à noter que ces deux études ont été faites au sein du même groupe de recherche.

Pour expliquer la différence entre ces deux séries de mesures, une hypothèse consisterait à supposer que la cryolithe de fer est non-stœchiométrique, comme la cryolithe d'aluminium (Na_3AlF_6). D'ailleurs, pour appuyer cette hypothèse, la courbe d'enthalpie de Na_3FeF_6 mesurée par Nerad et Miksikova [69] (figure 3-11) semble présenter une pente non-infinie à la fusion, ce qui indiquerait que Na_3FeF_6 a une fusion incongruente.

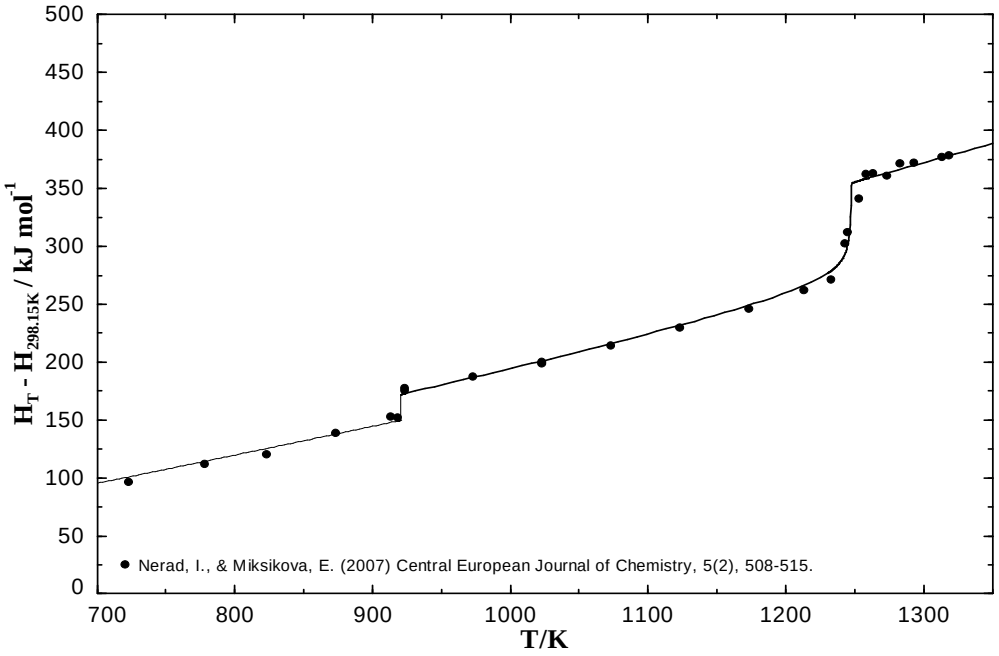


FIGURE 3-11 : Mesures de H_T-$H_{298.15K}$ pour le composé Na_3FeF_6.

La température de fusion mesurée par Kosa *et al.* [70] serait en fait la température à laquelle la fusion débute. Nerad et Miksikova [69] a quant à lui pu donner une température de fusion plus juste grâce à l'analyse de sa courbe d'enthalpie.

Une méthode inspirée d'une publication de Cantor *et al.* [71] a été utilisée afin d'estimer de manière sommaire l'enthalpie et l'entropie standard de formation à 298.15K de Na_3FeF_6. Cantor a utilisé cette méthode pour évaluer les propriétés thermodynamiques de la cryolithe et de la chiolite de chrome (Na_3CrF_6 et $Na_5Cr_3F_{14}$). Les détails de cette méthode et un exemple de calcul sont donnés à l'annexe 6. Après l'évaluation sommaire des propriétés thermodynamiques à 298.15K de la cryolithe de fer, les allotropes de basse et de haute température ont pu être définis grâce aux points expérimentaux de Nerad et Miksikova [69] (figure 3-11).

Puisque la cryolithe de fer et la cryolithe d'aluminium de haute température ont une structure identique et des propriétés similaires, elles présentent probablement une solubilité mutuelle. De plus, les rayons ioniques du fer et de l'aluminium sont très semblables ($r_{Al^{3+}}$ = 0.535 Å, $r_{Fe^{3+}}$ = 0.55 Å)[68]. Fe^{3+} a finalement été ajouté à la solution solide de cryolithe de haute température décrite à la section 2.3.1. La structure devient alors : $(Na^+,Va)_8(Na^+)_4(AlF_6^{3-},FeF_6^{3-})_1(AlF_6^{3-}(AlF_4^-),FeF_6^{3-}(FeF_4^-))_3$. L'expression de l'énergie de Gibbs a été choisie par analogie avec la cryolithe d'aluminium et la solution solide a été supposée idéale (voir annexe 2).

Les allotropes de basse température forment également une solution solide supposée idéale en première approximation. Cet allotrope de la cryolithe étant stœchiométrique (pas de FeF_3 en excès), sa structure est plus simple que la structure non-stœchiométrique de haute température et s'écrit $Na_3(Al^{3+},Fe^{3+})F_6$.

3.2.3.2 Chiolite ($Na_5Fe_3F_{14}$)

La chiolite de fer a été observée expérimentalement par Knox et Geller [72], mais aucune donnée sur ses propriétés thermodynamique n'est disponible. Ces dernières ont ainsi été évaluées à l'aide de la méthode de Cantor *et al.* [71] décrite à l'annexe 6.

Puisque la température de fusion de $Na_5Fe_3F_{14}$ n'a pas été mesurée expérimentalement, elle est dans un premier temps supposée voisine de celle de la chiolite d'aluminium. L'étude de la section

Na_3AlF_6-FeF_3 (section 3.6) permettra de diminuer l'incertitude sur la température de fusion de la chiolite de fer. Comme la structure cristalline de la chiolite de fer est la même que celle de la chiolite d'aluminium [72] et comme Al^{3+} et Fe^{3+} ont des rayons ioniques similaires, une solution solide idéale substitutionnelle ($Na_5(Al,Fe)_3F_{14}$) a été supposée entre les deux composés (voir annexe 2).

3.2.3.3 $NaFeF_4$

Par analogie avec la cryolithe (Na_3FeF_6) et la chiolite ($Na_5Fe_3F_{14}$), les propriétés thermodynamiques de $NaFeF_4$ ont sommairement été évaluées par la méthode de Cantor *et al.* [71]. La réaction d'échange utilisée dans ce cas-ci implique le composé $KAlF_4$ et l'estimation est probablement moins bonne que dans les cas où des composés de l'aluminium et du sodium ont pu êtres directement utilisés.

La seule donnée expérimentale disponible pour $NaFeF_4$ est sa température de fusion (660°C) mesurée par Tressaud *et al.* [73].

3.2.3.4 Diagramme de phases

L'évolution avec la composition de la proportion entre les coordinations 4 et 5 de Fe^{3+} dans le liquide binaire NaF-FeF_3 a été ajustée pour être comparable à l'évolution avec la composition de la proportion entre les coordinations 4 et 5 de Al^{3+} dans le liquide binaire NaF-FeF_3. Ceci est illustré à 1000°C sur la figure 3-12. Il est à noter que comme il y a trois espèces de Al^{3+}(coordination 4, coordination 5 et dimère), la somme des fractions molaires des coordinations 4 et 5 n'est pas nécessairement égale à un.

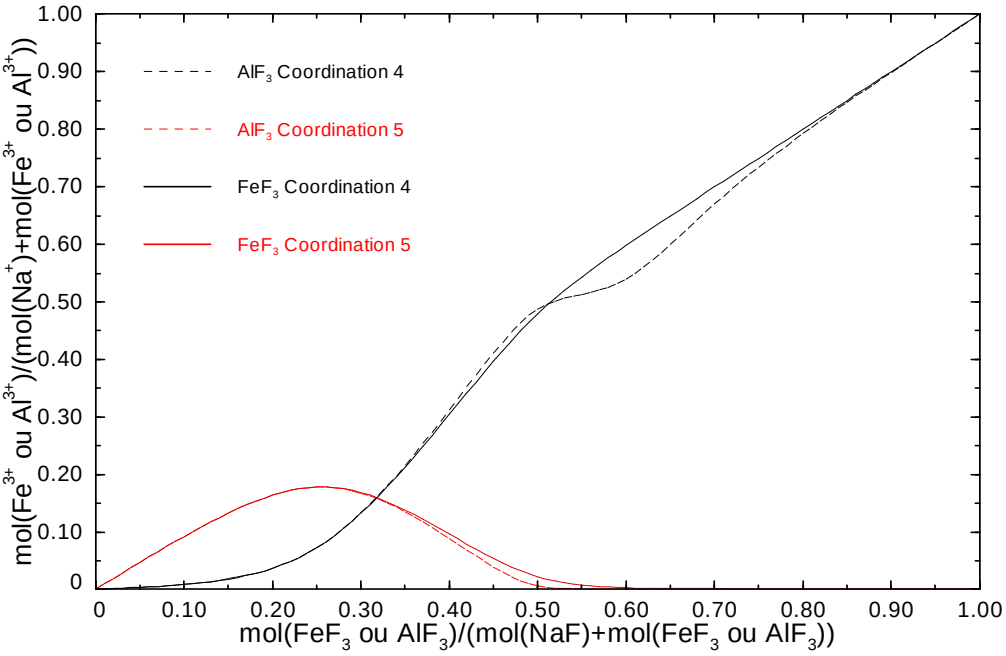


FIGURE 3-12 : Variation avec les compositions des coordinations 4 et 5 de Fe^{3+} (respectivement Al^{3+}) dans le liquide NaF-FeF_3 (respectivement NaF-AlF_3) à 960°C.

Les températures connues du diagramme de phase NaF-FeF_3 sont les températures de fusion et de transition allotropique de la cryolithe de fer Na_3FeF_6 mesurées par Nerad et Miksikova [69] et Kosa *et al.* [70] ainsi que la température de fusion de $NaFeF_4$ mesurée par Tressaud *et al.* [73]. Les données restantes, soient la température eutectique de Puschin et Baskow [74] et le diagramme de phases NaF-GaF_3 de Chassaing [67], ont été considérés comme une approximation de la tendance que devrait avoir le diagramme de phases NaF-FeF_3. La température de fusion de la chiolite $Na_5Fe_3F_{14}$ n'est pas connue, toutefois un arrêt thermique dans le diagramme de phases expérimental Na_3AlF_6-FeF_3 a permis de l'estimer (voir section 3.6). La figure 3-13 présente le diagramme de phases NaF-FeF_3 calculé.

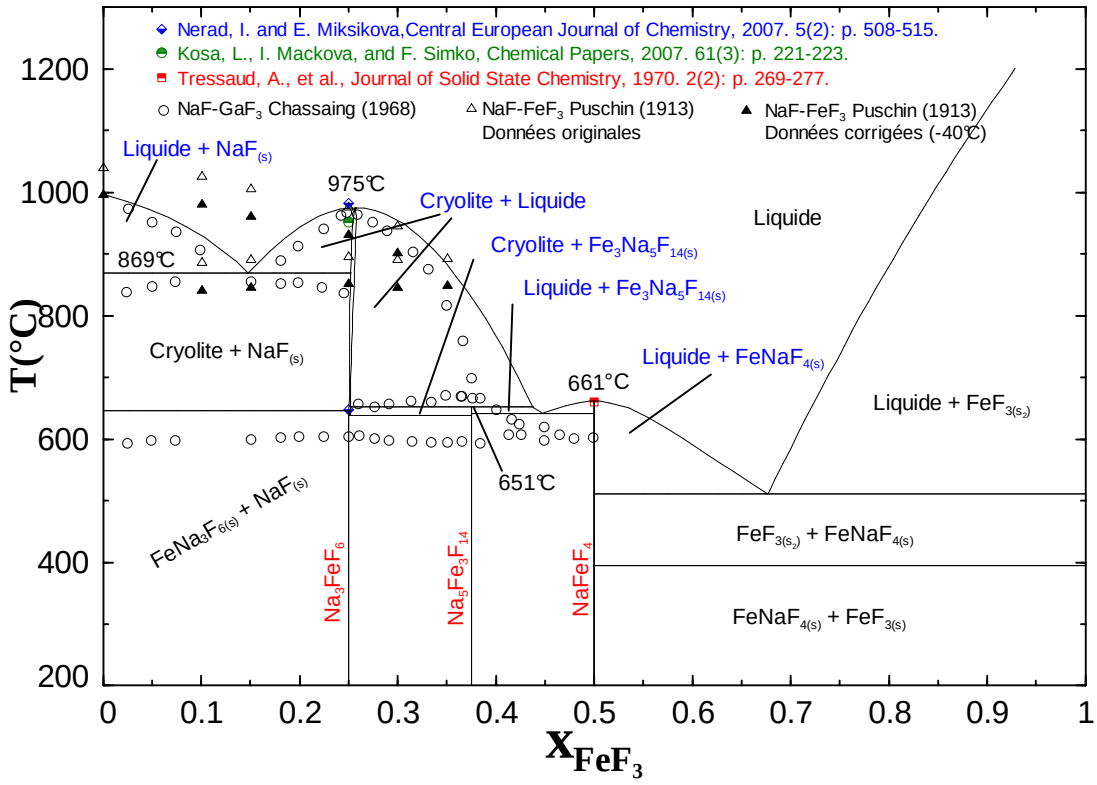


FIGURE 3-13 : Diagramme de phases NaF-FeF_3 calculé.

En plus des données permettant l'optimisation du liquide, des mesures de tensions de vapeur en équilibre avec le liquide $NaFeF_4$ ont été réalisées par Johansen [56] et sont déjà comparées au calcul à la section 3.2.1.

3.3 Système Al-Fe-F

Très peu de mesures expérimentales sont disponibles pour ce système, car, contrairement au système Na-Fe-F qui présente un certain intérêt pour les matériaux utilisés dans les installations nucléaires, Al-Fe-F présente un intérêt limité d'un point de vue industriel. En raison du manque de données, des approximations ont dues être faites lors de l'optimisation des systèmes binaires AlF_3-FeF_2 et AlF_3-FeF_3. Des données expérimentales disponibles pour les systèmes d'ordre supérieur impliquant AlF_3-FeF_2 et AlF_3-FeF_3 ont toutefois pu être prises en compte.

3.3.1 Système FeF_2-AlF_3

Dans un premier temps, ce système binaire a été évalué à partir du système binaire AlF_3-MgF_2, modélisé antérieurement [75], car les rayons ioniques de Mg^{2+} et Fe^{2+} sont voisins dépendamment de la coordination des ions [68].

Finalement, les paramètres du modèle pour le liquide binaire AlF_3-FeF_2 ont été ajustés de façon à reproduire au mieux la section ternaire expérimentale Na_3AlF_6-FeF_2 (voir section 3.5). La figure 3-14 présente le diagramme de phases AlF_3-FeF_2 calculé à une pression de 1 atm. La solution solide AlF_3-FeF_3 apparaissant sur ce diagramme est discutée à la section suivante.

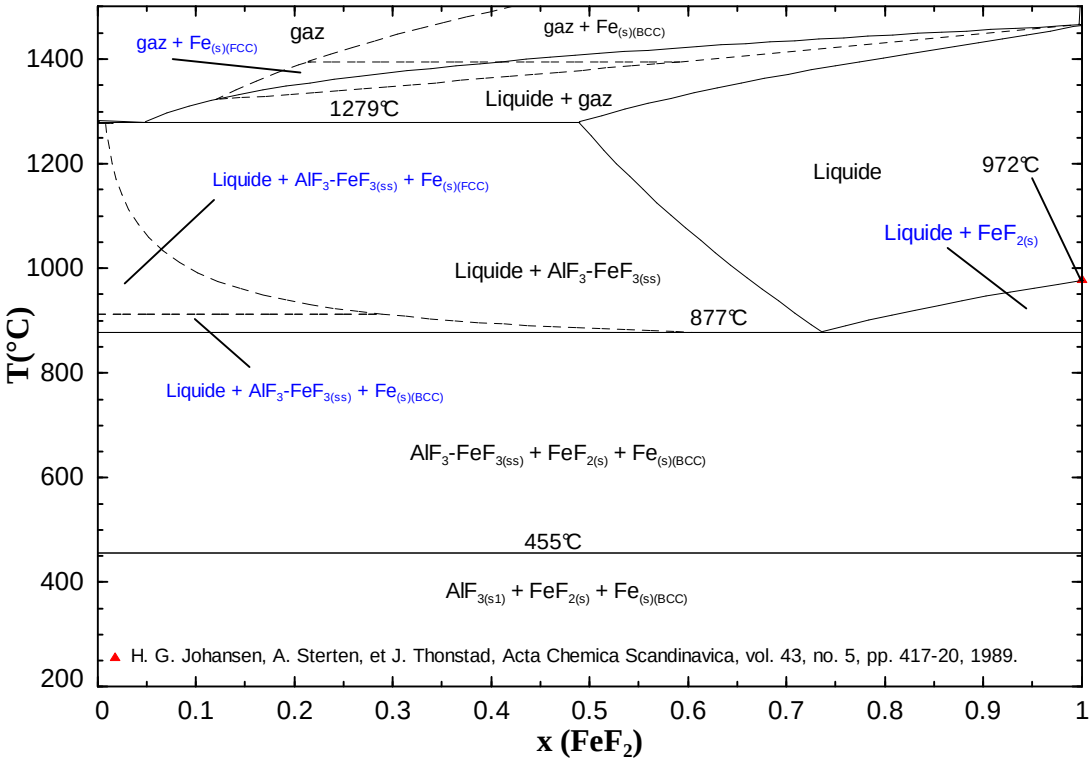


FIGURE 3-14 : Diagramme de phases AlF_3-FeF_2 calculé à 1 atm.

3.3.2 Système FeF_3-AlF_3

Seules des données cristallographiques ont pu être trouvées dans la littérature pour le système binaire AlF_3-FeF_3. AlF_3 et FeF_3 possèdent chacun deux allotropes et les allotropes de haute température ont la même structure cristalline (cubique simple [76] et [77]). Une solution solide substitutionnelle de haute température a donc été modélisée et une déviation positive à l'idéalité a été introduite (voir annexe 2). Le diagramme de phases obtenu avec la déviation positive choisie est semblable à celui rapporté par Semenenko et *al.* [78] pour le système chimiquement semblable $AlCl_3$-$FeCl_3$.

Comme aucune donnée expérimentale n'est disponible pour le liquide et comme les ions Fe^{3+} et Al^{3+} ont des rayons ioniques très proches (($r_{Al^{3+}}$ = 0.535 Å, $r_{Fe^{3+}}$ = 0.55 Å [68]), le liquide est supposé idéal. La figure 3-15 présente le diagramme de phases d'AlF_3-FeF_3 calculé à une pression de 1 atm. Il faut rappeler qu'AlF_3 et FeF_3 se subliment tous deux à la pression atmosphérique.

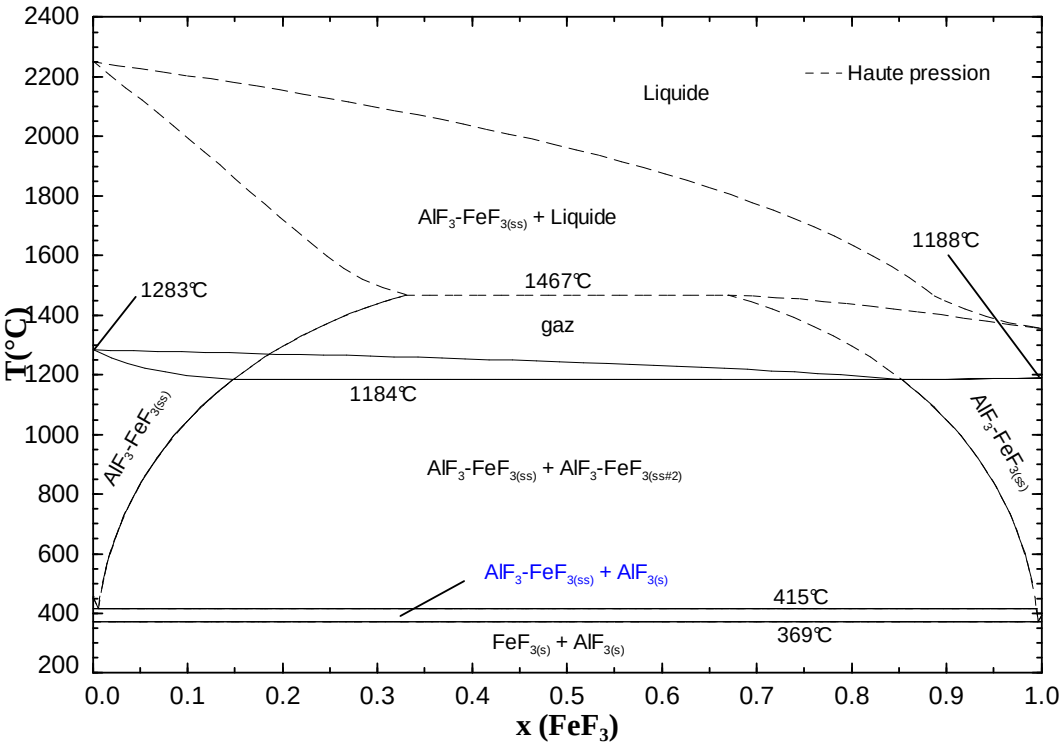


FIGURE 3-15 : Diagramme d'équilibre AlF_3-FeF_3.

3.4 Système Ca-Fe-F

Le fluorure de calcium étant généralement présent dans les cuves d'électrolyse, il a été jugé pertinent d'évaluer les systèmes CaF_2-FeF_2 et CaF_2-FeF_3. Il faut noter que les systèmes binaires CaF_2-NaF et CaF_2-AlF_3 ont déjà été modélisés [1].

3.4.1 Système CaF_2-FeF_2

Les données expérimentales disponibles pour le système binaire CaF_2-FeF_2 se limitent aux études de De Pape et Ravez [79] et de Ravez *et al.* [80] selon lesquelles aucun composé intermédiaire n'existe. Compte tenu de la similarité des rayons ioniques de Fe^{2+} et Mg^{2+} [68], les paramètres binaires choisis pour le modèle du liquide binaire CaF_2-FeF_2 sont les mêmes paramètres que pour le liquide binaire CaF_2-MgF_2 optimisés antérieurement. La figure 3-16 présente le diagramme de phases CaF_2-FeF_2 calculé (estimé).

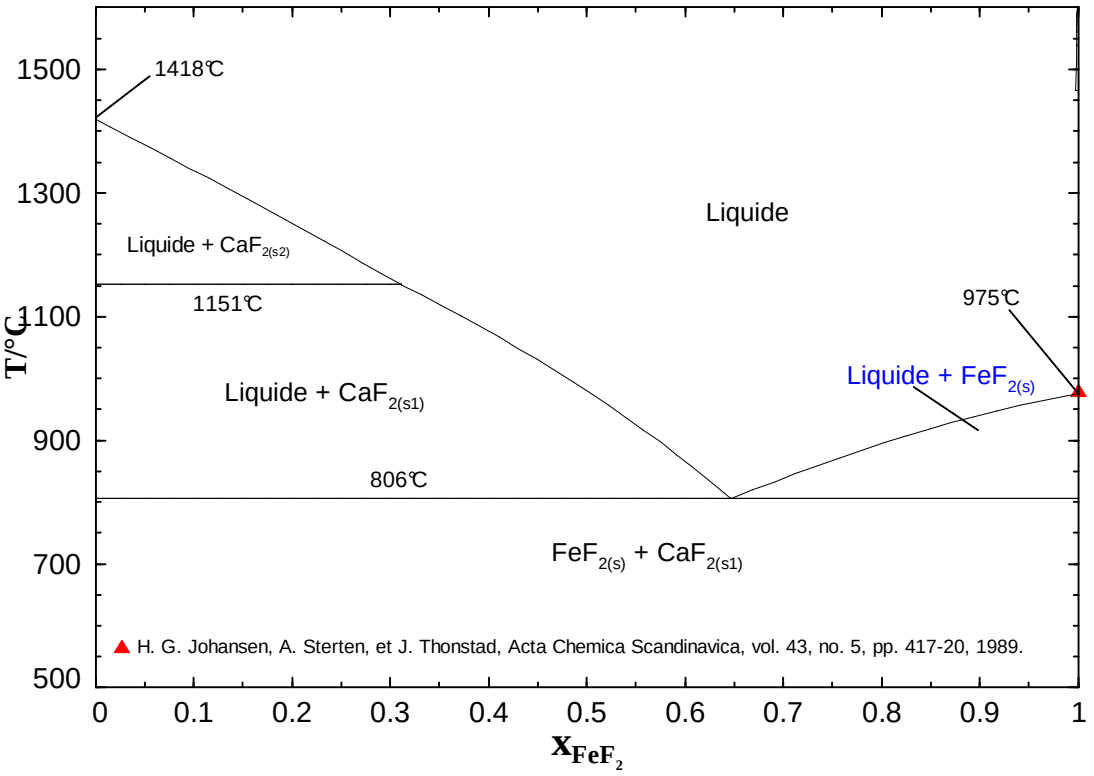


FIGURE 3-16 : Diagramme de phases CaF_2-FeF_2 calculé (estimé).

3.4.2 Système CaF_2-FeF_3

Les données expérimentales disponibles pour le système binaire CaF_2-FeF_3 se limitent à l'étude de Ravez *et al.* [80] qui rapporte la température de fusion du composé intermédiaire $CaFeF_5$.

$CaFeF_5$ est le seul composé intermédiaire rapporté par Ravez *et al.* [80] lors de son étude du système ternaire CaF_2-FeF_2-FeF_3. Les mêmes paramètres que pour le liquide binaire CaF_2-AlF_3, optimisés antérieurement, ont dans un premier temps été utilisés pour le liquide binaire CaF_2-FeF_3. Le liquide obtenu étant trop stable, les paramètres pour le liquide ont été réduits de manière à pouvoir reproduire la température de fusion du composé $CaFeF_5$. Ensuite, les propriétés thermodynamiques du composé $CaFeF_5$ ont été évaluées à l'aide de la méthode de Cantor *et al.* [71] (voir annexe 6) et l'enthalpie standard de formation à 298.15K du composé a été ajustée de façon à reproduire la température de fusion de 790°C mesurée par Ravez *et al.* [80]. La figure 3-17 présente le diagramme de phases CaF_2-FeF_3 calculé.

Contrairement au composé analogue $CaAlF_5$, optimisé antérieurement, $CaFeF_5$ présente un allotrope et non deux. D'après Ravez *et al.* [80], l'allotrope de haute température de $CaAlF_5$ et $CaFeF_5$ ont la même structure cristalline. Comme Al^{3+} et Fe^{3+} ont des rayons ioniques similaires [68], une solution solide idéale substitutionnelle $(Ca(Al,Fe)F_5)$ a été supposée entre les deux composés.

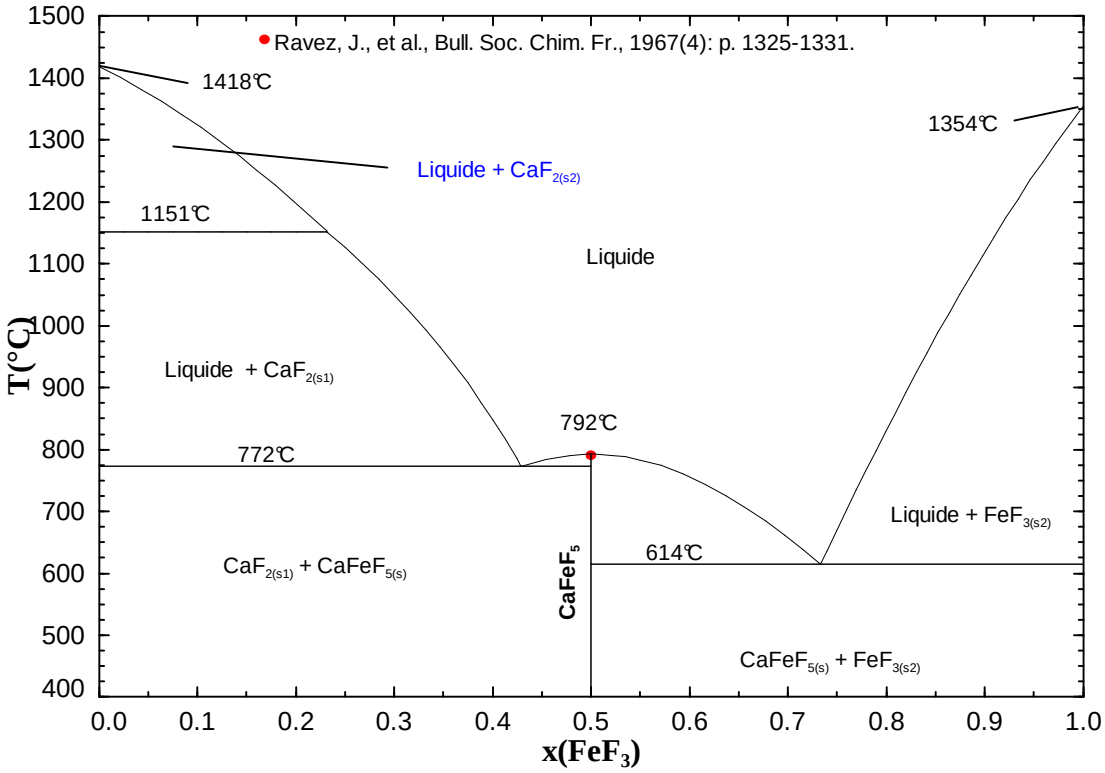


FIGURE 3-17 : Diagramme de phases CaF_2-FeF_3 calculé.

3.5 Système NaF-AlF_3-FeF_2

Une seule section d'intérêt (Na_3AlF_6-FeF_2) a été mesurée dans le système ternaire NaF-AlF_3-FeF_2. L'effet de l'ajout de difluorure de fer dans la cryolithe a été étudié par Johansen *et al.* [49] dans le cadre de l'étude des impuretés de fer provenant du minerai d'alumine et de l'équipement en contact avec la cuve d'électrolyse.

Johansen *et al.* [49] a fait des mesures de liquidus et de solidus par analyse thermique et analyse chimique. L'analyse chimique a permis de déterminer la teneur en Fe^{2+} du mélange. Les échantillons sont fondus dans un creuset de platine avec un mélange de borate de sodium. Le produit solide du mélange est dissout dans une solution acide (H_2SO_4) dont le pH est ajusté à 3.5 avec de l'acétate de sodium. La quantité de complexes de Fe^{2+} est ensuite déterminé par calorimétrie (avec addition de o-phénantroline). Le Fe^{3+} restant est ensuite réduit en Fe^{2+} et la

quantité totale de fer dans l'échantillon a pu être mesurée. La figure 3-18 présente la section isoplèthe Na_3AlF_6-FeF_2 calculée et la figure 3-18 un zoom de la figure 3-18.

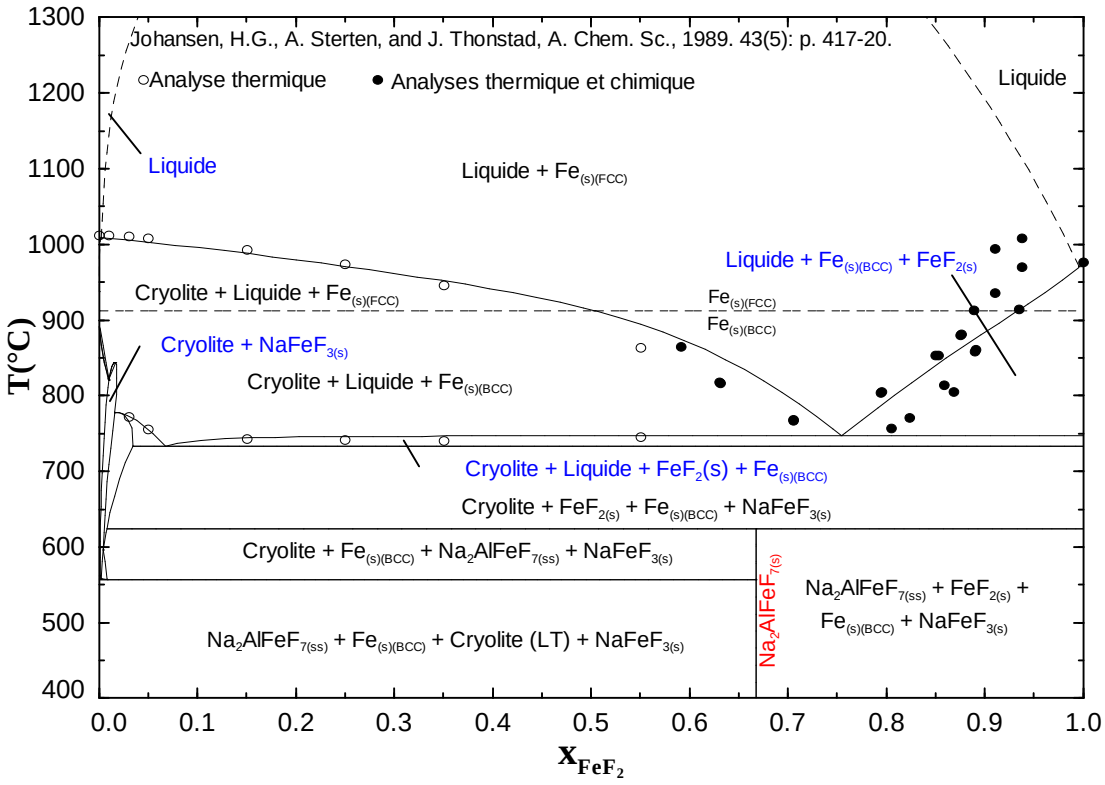


FIGURE 3-18 : Section isoplèthe Na_3AlF_6-FeF_2 calculée (CR = 3).

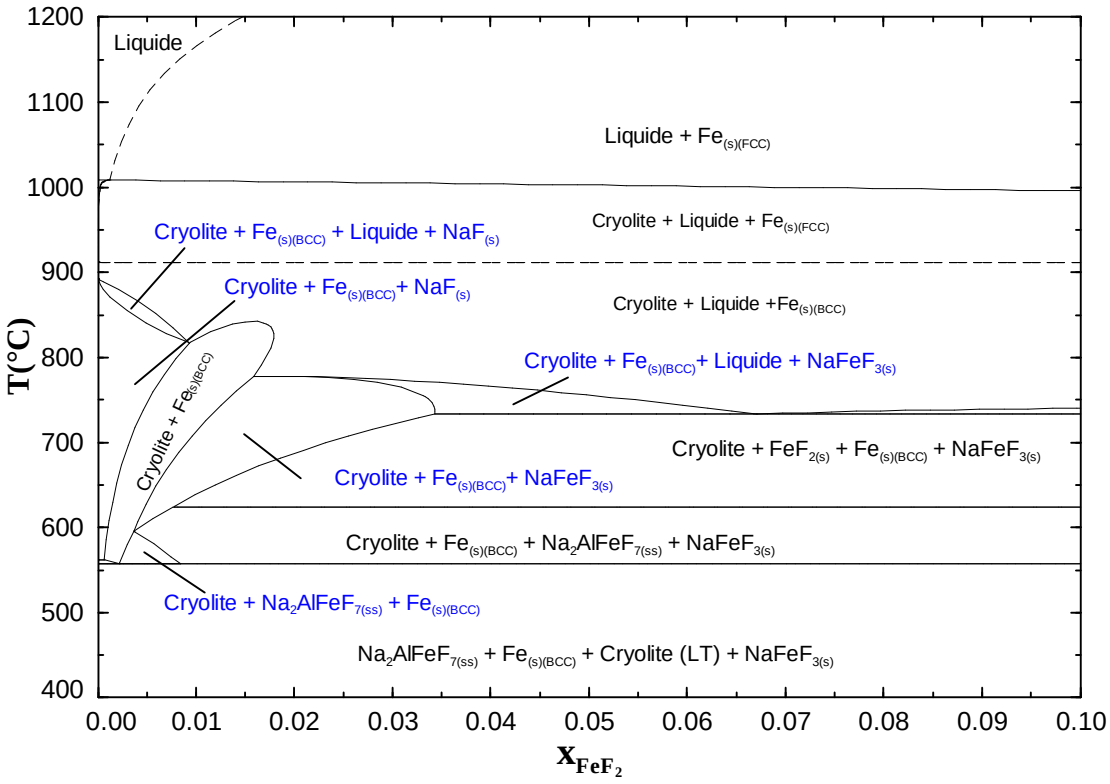


FIGURE 3-19 : Section isoplèthe Na_3AlF_6-FeF_2 calculée : zoom sur les compositions riche en Na_3AlF_6.

Le composé Na_2AlFeF_7 n'a pas été identifié directement par le travail de Johansen *et al.* [49], mais a été observé par Dahlke *et al.* [81]. Plusieurs composés analogues ayant la même structure cristallographique (weberite) ont été observés par Yakubovich *et al.* [82]. Comme Na_2AlMgF_7 est stable dans la section Na_3AlF_6-MgF_2, il a été jugé raisonnable de stabiliser Na_2AlFeF_7 de manière analogue. Le composé Na_2AlFeF_7 a été estimé par la méthode de Cantor (voir annexe 6), puis ajusté de manière a apparaître sur la section Na_3AlF_6-FeF_2 à une température plus faible que les mesures de Johansen *et al.* [49]. Puisque aucune autre donnée ne permet de raffiner cette première approximation, les propriétés thermodynamiques du composé $Na_2Fe_2F_7$ ont seulement été estimées par la méthode de Cantor (voir annexe 6). Une solution solide idéale substitutionnelle a été supposée entre tous les composés de type weberite répertoriés et a la forme $Na_2(Al^{3+},Fe^{3+})(Mg^{2+},Fe^{2+})F_7$ (voir annexe 2).

À ces données de liquidus et de solidus de Johansen *et al.* [49] s'ajoutent des mesures d'activité de FeF_2 dans la cryolithe pour des teneurs en FeF_2 inférieures à 10% molaire. Les valeurs d'activité sont dérivées de mesures de force électromotrice (fem). La pile électrochimique choisie par Johansen *et al.* [49] est la suivante :

$Pt|Fe|FeF_{2(l)}, Na_3AlF_{6(l)}|H_{2(g)}, HF_{(g)}|Pt$ L'expression mathématique de l'activité de FeF_2 est dérivée à l'annexe 7. La figure 3-20 présente l'activité calculée de FeF_2 dans des bains de Na_3AlF_6-FeF_2 à 1293K (1020°C).

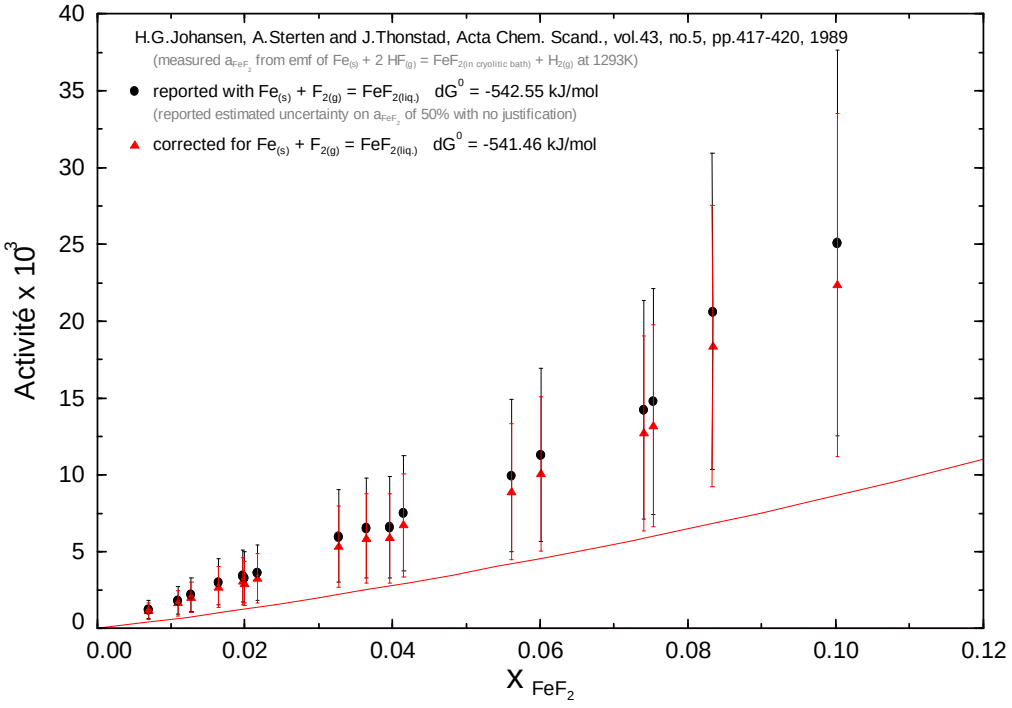


FIGURE 3-20 : Activité calculée de FeF_2 (état standard liquide) dans des bains de Na_3AlF_6-FeF_2.

Les activités calculées sont significativement éloignées des valeurs mesurées. Cet écart peut se justifier lorsque les pressions de vapeur mesurées par Johansen [56] sont analysées. Johansen [56] a en effet mesuré à l'aide de la méthode du point d'ébullition (voir section 3.1.1.1) les tensions de vapeur pour des sels fondus [(100-*m*)Na_3AlF_6-*m*FeF_2], où m représente le pourcentage massique de FeF_2 (compris entre 0 et 8). La figure 3-21 compare les tensions de vapeur mesurées par Johansen [56] aux calculs.

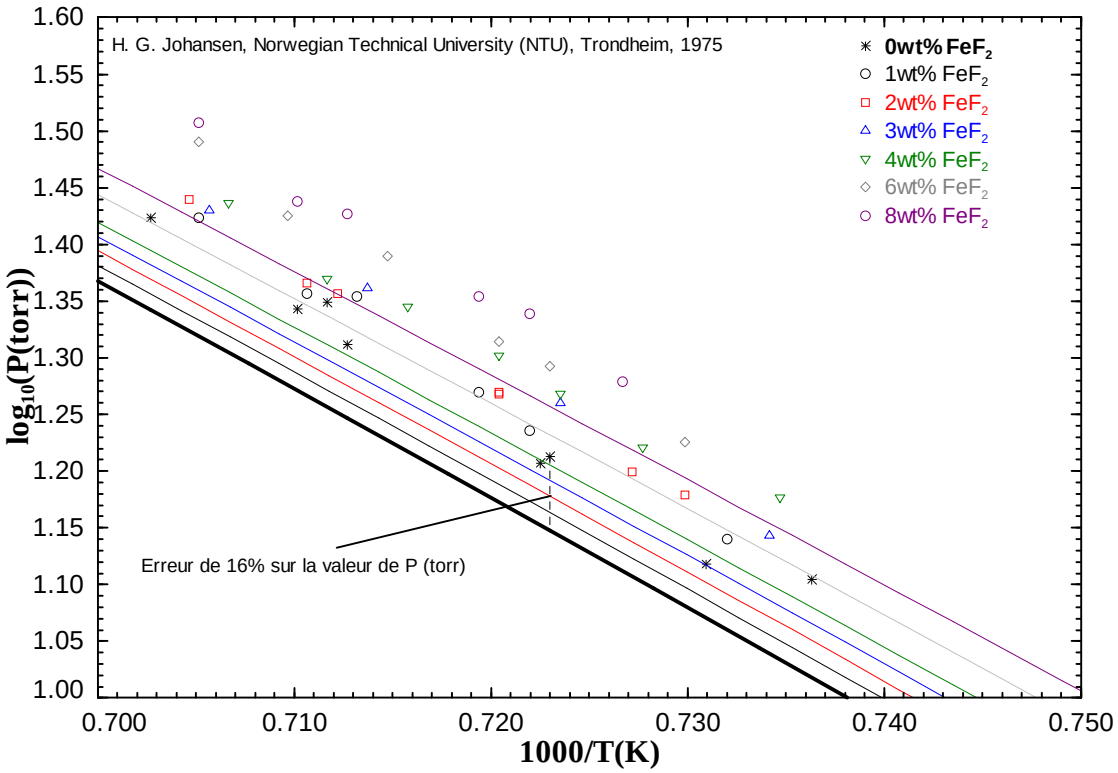


FIGURE 3-21 : Calcul des tensions de vapeur de différents bains Na_3AlF_6-FeF_2.

D'après la figure 3-21, à une température donnée, la volatilité des bains Na_3AlF_6-FeF_2 augmente avec la teneur en FeF_2. La tension de vapeur de la cryolithe pure (ligne en gras) a été optimisée antérieurement à partir de mesures expérimentales d'autres auteurs [1]. Elle est significativement plus basse que les mesure de Johansen [56]. Le décalage systématique observé entre les tensions de vapeur calculées et les mesures de Johansen [56] est constant. La technique du point d'ébullition utilisée par Johansen [56] est suffisamment précise pour mesurer des pressions supérieures à 5 torr. Or, les pressions mesurées dans ce cas-ci se situent entre 10 torr et 45 torr et l'erreur pourrait être significative par rapport à la mesure. Une erreur de 16 % sur la mesure correspond à une erreur entre 1.6 torr et 7.2 torr (0.0021 atm et 0.0095 atm), ce qui est relativement faible en pression absolue.

3.6 Système $NaF\text{-}AlF_3\text{-}FeF_3$

Une seule section d'intérêt (Na_3AlF_6-FeF_3) a été mesurée dans le système ternaire $NaF\text{-}AlF_3\text{-}FeF_3$. Johansen [56] a mesuré cette section par analyse thermique différentielle et a également effectué des mesures de solubilité. Simko *et al.* [83] a étudié des gammes de composition et de température plus restreintes; la technique expérimentale n'est pas disponible. Les mesures de Johansen [56] et Simko *et al.* [83] sont en bon accord (figure 3-23).

Les arrêts thermiques mesurés par Johansen [56] à T ≈ 700°C ont permis d'ajuster la température de fusion de la chiolite de fer ($Na_5Fe_3F_{14}$) pour laquelle aucune mesure expérimentale n'était disponible. Comme il a été mentionné dans la section 3.2.3.2, puisque les chiolites de fer et d'aluminum ont la même structure cristalline et puisque Al^{3+} et Fe^{3+} ont des rayons ioniques similaires, une solution solide substitutionnelle ($Na_5(Al,Fe)_3F_{14}$) a été supposé entre les deux composés (voir annexe 2). L'ajustement de l'énergie de Gibbs (g^0) de $Na_5Fe_3F_{14}$ a permis de reproduire les arrêts thermiques mesurés par Johansen [56] à T ≈ 700°C. La température de fusion incongruente de $Na_5Fe_3F_{14}$ calculée est de 651°C (figure 3-13).

Les arrêts thermiques mesurés par Johansen [56] à T ≈ 525°C ont pu être reproduits en supposant que les allotropes de basse température des cryolithes de fer (Na_3FeF_6) et d'aluminium (Na_3AlF_6) ont une solubilité mutuelle négligeable.

Dans l'optimisation préliminaire du système $NaF\text{-}AlF_3\text{-}FeF_3$, les températures de liquidus mesurées par Johansen [56] dans la section Na_3AlF_6-FeF_3 étaient toutes bien reproduite par le modèle. Cependant, des interactions ternaires ont finalement dues être introduites de façon à reproduire de manière satisfaisante les mesures de solubilité du fer dans la cryolithe à faible teneur en alumine (Al_2O_3) (voir section 5.2). La dissolution de l'oxyde de fer se produit principalement suivant la réaction d'échange $2AlF_3 + Fe_2O_3 \rightarrow 2FeF_3 + Al_2O_3$ et les interactions entre les fluorures contrôlent donc la quantité de fer dissoute. L'ajout de ces paramètres d'interaction ternaires a changé la pente du liquidus de la cryolithe dans la section isoplèthe Na_3AlF_6-FeF_3 et les températures de liquidus calculées sont maintenant significativement plus basses que les températures mesurées par Johansen [56] (figure 3-23). Il est important de mentionner que la technique d'analyse thermique différentielle utilisée par

l'auteur implique un chauffage initial du liquide, ce qui aurait pu causer une modification de sa composition compte tenu de la volatilité importante des composants du bain cryolithique. La figure 3-22 présente la tension de vapeur calculée en équilibre avec le bain cryolithique Na_3AlF_6-FeF_3 en fonction de la teneur en FeF_3 à 1000°C. Cette figure montre clairement que des erreurs dues à la volatilisation sont plausibles puisque les tensions de vapeur sont de l'ordre de 0.1 atm pour des teneurs en FeF_3 supérieures à 25% molaire. Les espèces dominantes dans le gaz sont F, F_2 et $NaAlF_4$. En raison de la volatilisation du gaz $NaAlF_4$, la composition du liquide se trouve probablement hors du plan de la section isoplèthe Na_3AlF_6-FeF_3 et correspond à un excès de NaF. La figure 3-23 présente la section isoplèthe Na_3AlF_6-FeF_3 calculée.

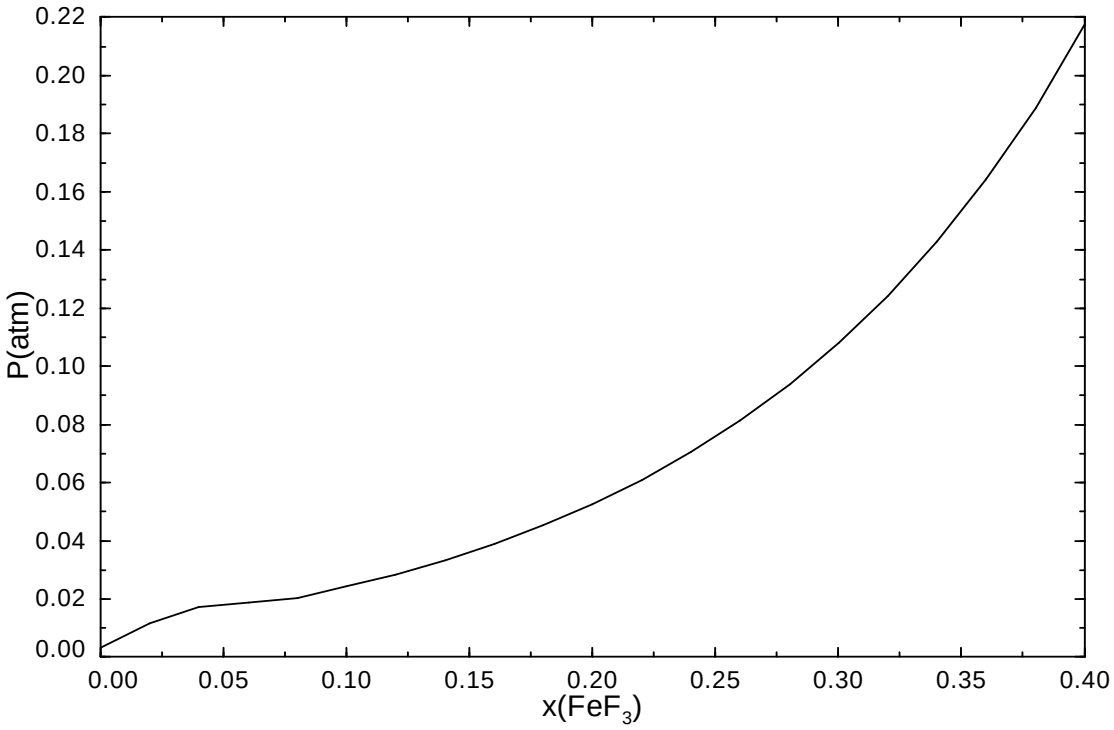


FIGURE 3-22 : Tension de vapeur calculée en équilibre avec le bain cryolithique Na_3AlF_6-FeF_3 en fonction de la teneur en FeF_3 à 1000°C.

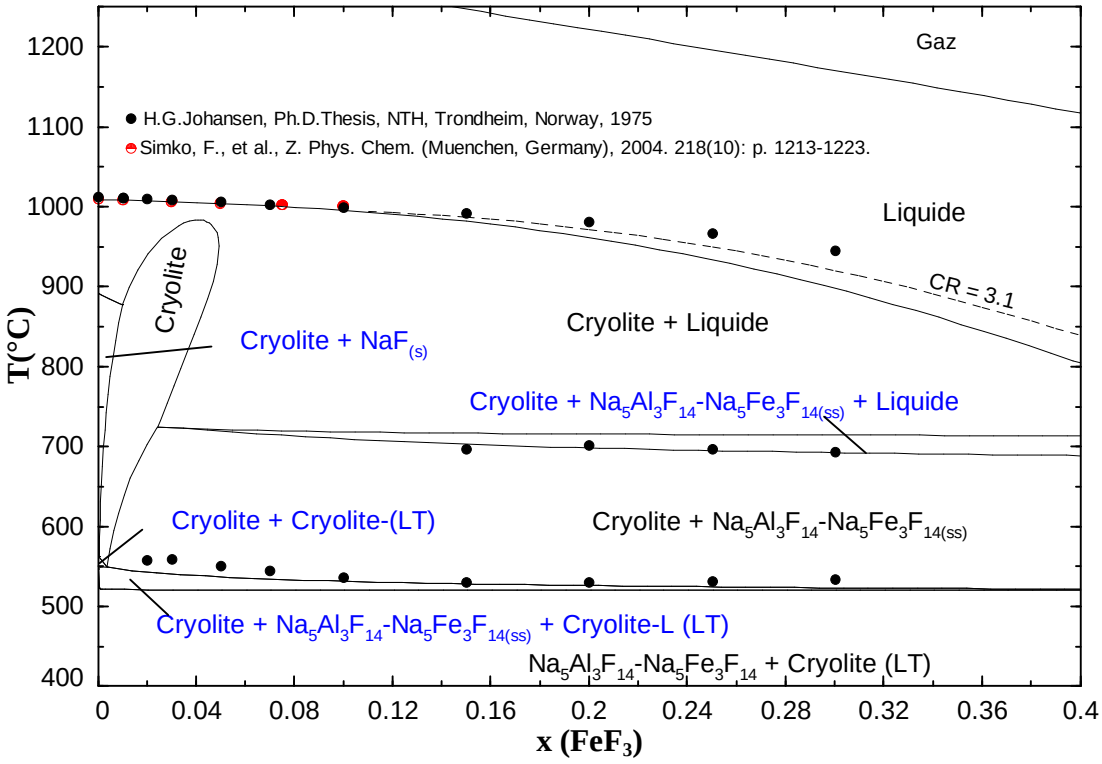


FIGURE 3-23 : Section isoplèthe Na_3AlF_6-FeF_3 calculée.

La figure 3-23 montre qu'un léger excès de NaF correspond à une augmentation des températures de liquidus. Ainsi, dans la section isoplèthe $Na_{3.1}AlF_{6.1}$-FeF_3 (*i.e.* pour CR = 3.1), les températures calculées à plus haute teneur en FeF_3 se rapprochent significativement des températures de liquidus mesurées par Johansen [56].

Johansen [56] a mesuré à l'aide de la méthode du point d'ébullition (voir section 3.1.1.1) les tensions de vapeur pour des sels fondus [(100-*m*)Na_3AlF_6-*m*FeF_3], où m correspond au pourcentage massique de FeF_3 (compris entre 0 et 10).

La figure 3-24 compare les tensions de vapeur mesurées par Johansen [56] aux calculs. À une température donnée, la volatilité des bains Na_3AlF_6-FeF_3 augmente avec la teneur en FeF_3. De même que dans le cas du système Na_3AlF_6-FeF_2 (figure 3-21), un décalage systématique est observé entre les tensions de vapeur calculées et les mesures de Johansen [56] pour le système Na_3AlF_6-FeF_3.

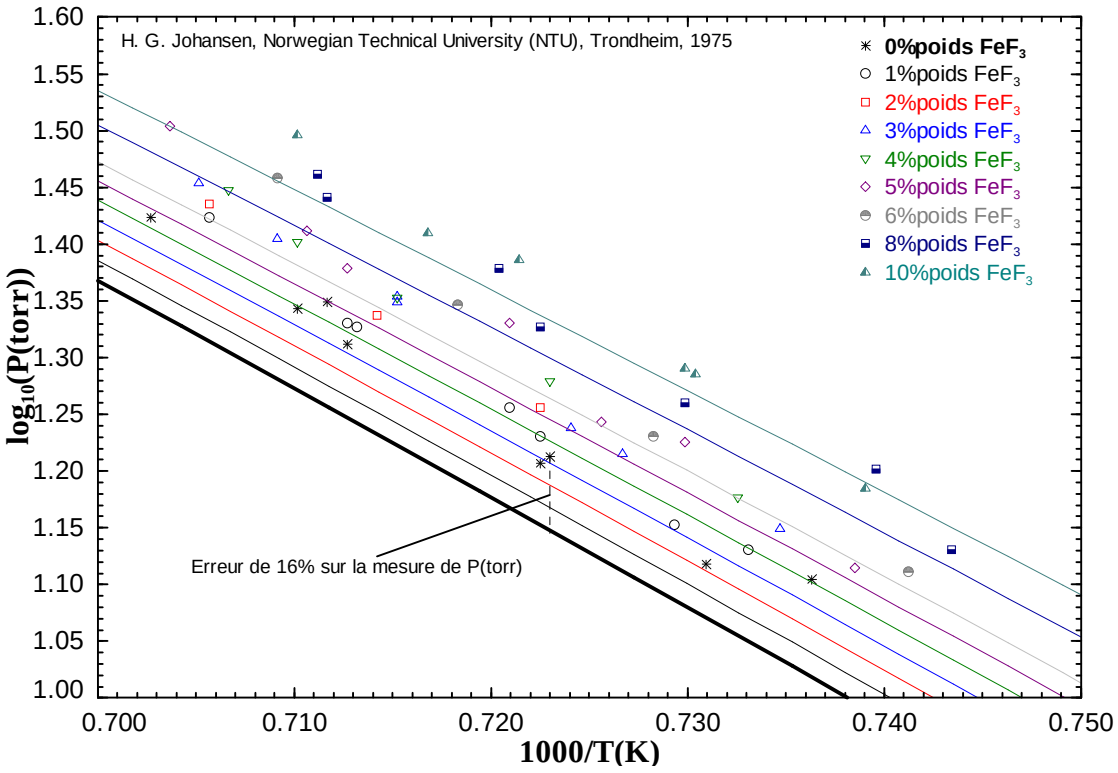


FIGURE 3-24 : Calcul des tensions de vapeur de différents bains Na_3AlF_6-FeF_3.

CHAPITRE 4 ÉVALUATION ET OPTIMISATION THERMODYNAMIQUES DU SYSTÈME Na^+, Al^{3+}, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} // O^{2-}, Va^-

Les propriétés thermodynamique du système multicomposant Na^+, Al^{3+}, Ca^{2+} // O^{2-}, Va^- ont été évaluées et optimisées dans le cadre d'un travail antérieur et Fe^{2+} et Fe^{3+} ont été ajoutés au modèle pour ce système dans le cadre du présent travail. Le modèle quasichimique modifié a été utilisé pour la modélisation des fonctions d'énergie de Gibbs du liquide. Le *Compound Energy Formalism* et l'expression polynomiale ont été utilisés pour l'expression des propriétés thermodynamiques des solutions solides.

Les équilibres de phases n'ont été étudiés que pour les sous-systèmes binaires, ternaires et multicomposants pour lesquels des données expérimentales étaient disponibles dans la littérature. L'étude des systèmes d'oxydes inclut deux nouveaux systèmes binaires (Na_2O-FeO, Na_2O-Fe_2O_3). Toutes les données thermodynamiques des composés purs et des systèmes binaires, ternaires et multicomposants sont consistantes entre elles. Les propriétés des composés purs sont données à l'annexe 1 et seuls les composés ajoutés dans le cadre de cette étude seront discutés dans ce chapitre. Par souci de clarté, les paramètres obtenus pour les solutions solides sont donnés à l'annexe 2 et les paramètres obtenus pour le modèle du liquide ainsi que les nombres de coordination Z sont rassemblés à l'annexe 3.

Les systèmes Fe-O, Al_2O_3-FeO, Al_2O_3-Fe_2O_3, CaO-FeO et CaO-Fe_2O_3 ont déjà été optimisés à l'aide d'une version antérieure du modèle quasichimique modifié [30]. Le modèle développé dans ce travail pour la solution liquide utilise la version la plus récente du modèle du modèle quasichimique modifié [2, 3]. Les paramètres disponibles pour les systèmes Fe-O, Al_2O_3-FeO et Al_2O_3-Fe_2O_3 ont donc dû être convertis. Le nouveau diagramme de phases pour chacun de ces systèmes a été calculé et est comparé à la version précédente du même diagramme à l'annexe 8.

4.1 Système Na-Fe-O

Les deux systèmes Na_2O-FeO et Na_2O-Fe_2O_3 sont fortement liés par la réaction de dismutation de Fe^{2+} ($3FeO \leftrightarrow Fe_2O_3 + Fe$) et peuvent donc difficilement être évalués de manière indépendante.

En général, pour faire des mesures dans les systèmes impliquant Fe^{2+} et O, un excès de fer est nécessaire pour assurer une faible activité de Fe^{3+}. Un creuset de fer est souvent utilisé pour ces mesures, car il assure cet excès de fer métallique. Malgré cette précaution, l'activité de Fe^{3+} est non négligeable et la section Na_2O- FeO correspond en fait au système ternaire Na_2O-FeO-Fe_2O_3. La figure 4-1 montre schématiquement (ligne en pointillés) comment se comporte la section Na_2O-FeO en équilibre avec Fe dans le système ternaire Na-Fe-O. La section Na_2O-Fe_2O_3 apparaît également sur la figure (ligne pleine).

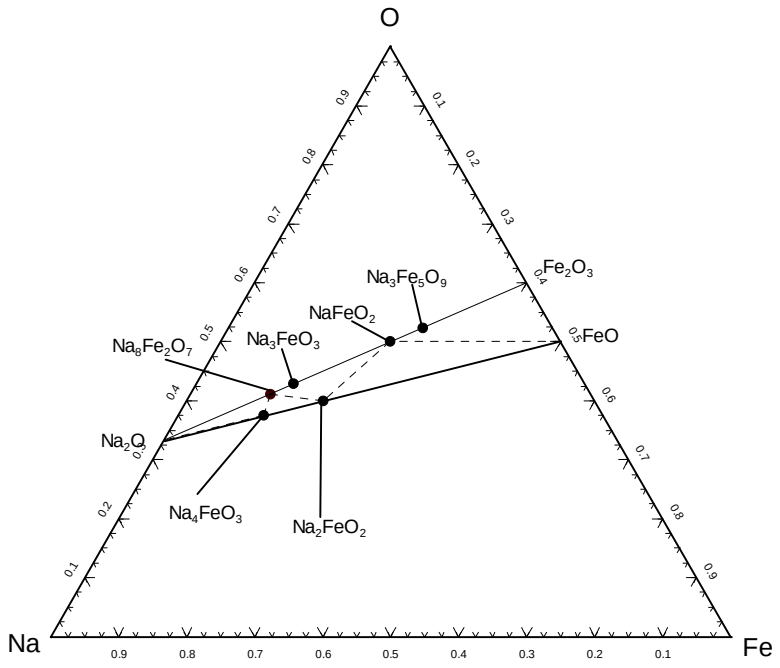


FIGURE 4-1 : Section Na_2O-FeO (en équilibre avec Fe) dans le système ternaire Na-Fe-O .

Le potentiel d'oxygène doit être mesuré précisément pour les expériences impliquant Fe^{3+} en raison de la réaction $Fe_2O_3 \leftrightarrow 2FeO + \frac{1}{2}O_2$. Si l'atmosphère est suffisamment riche en oxygène, il est généralement possible de faire des mesures dans la section binaire Na_2O- Fe_2O_3 avec une activité négligeable de Fe^{2+}. Il semble donc naturel de commencer par l'optimisation cette section.

Les auteurs ne rapportent pas tous leurs conditions expérimentales de manière rigoureuse, en particulier le potentiel d'oxygène. En l'absence d'explications détaillées sur les méthodes utilisées, il est difficile d'évaluer la fiabilité des mesures. La sensibilité du fer au potentiel d'oxygène rend très difficile l'identification des composés du système Na-Fe-O.

4.1.1.1 $NaFeO_2$

L'évaluation de l'énergie de Gibbs standard de formation ($G^{0,f}_{298.15K}$) de la phase solide $NaFeO_2$ est exclusivement basée sur des mesures de force électromotrice (fem).

L'expression mathématique de l'activité de $NaFeO_2$ et le calcul de son énergie standard de formation sont présentés à l'annexe 9.

Toutes les piles utilisées dans le cas présent ont été choisies de manière à ce que la réaction globale soit :

$$Na_2O_{(Référence)} + Fe_2O_{3(s)} \rightarrow 2NaFeO_2 \qquad (4\text{-}1)$$

Le potentiel mesuré et l'énergie de Gibbs de la réaction sont liés par la relation :

$$\Delta G_{Pile} = -nFE \qquad (4\text{-}2)$$

Où n est le nombre d'électrons échangés lors de la réaction, F la constante de Faraday (96 485 C/mole d'électron) et E le potentiel de la pile électrochimique.

L'activité de Na_2O dans l'électrode de travail doit être connue et son état standard fixé. Ainsi, Kale et Srikanth [84] et Zhang *et al.* [85] qui ont tous deux utilisé une électrode de travail de type

α-Al_2O_3 / alumine-β connaissent l'activité de Na_2O par rapport à sa phase stable à la température de mesure. Yamaguchi *et al.* [86] spécifie quels états standards il a considéré. Dai *et al.* [87] a choisi une électrode de référence liquide de type (0.45Na_2O – 0.55WO_3 molaire), l'état standard de Na_2O pour ses mesures d'activité est donc l'état liquide. Les calculs détaillés se trouvent à l'annexe 9.

La figure 4-2 montre le désaccord entre les différentes séries de données pour la valeur de $\Delta G^0_{formation}(NaFeO_2)$. Zhang *et al.* [85] et Kale et Srikanth [84] ayant utilisé la même électrode de travail ainsi que la même expression de l'activité de l'oxyde de sodium (Na_2O) dans l'alumine-β, il n'est pas sûr que les résultats soient indépendants des électrodes choisies.

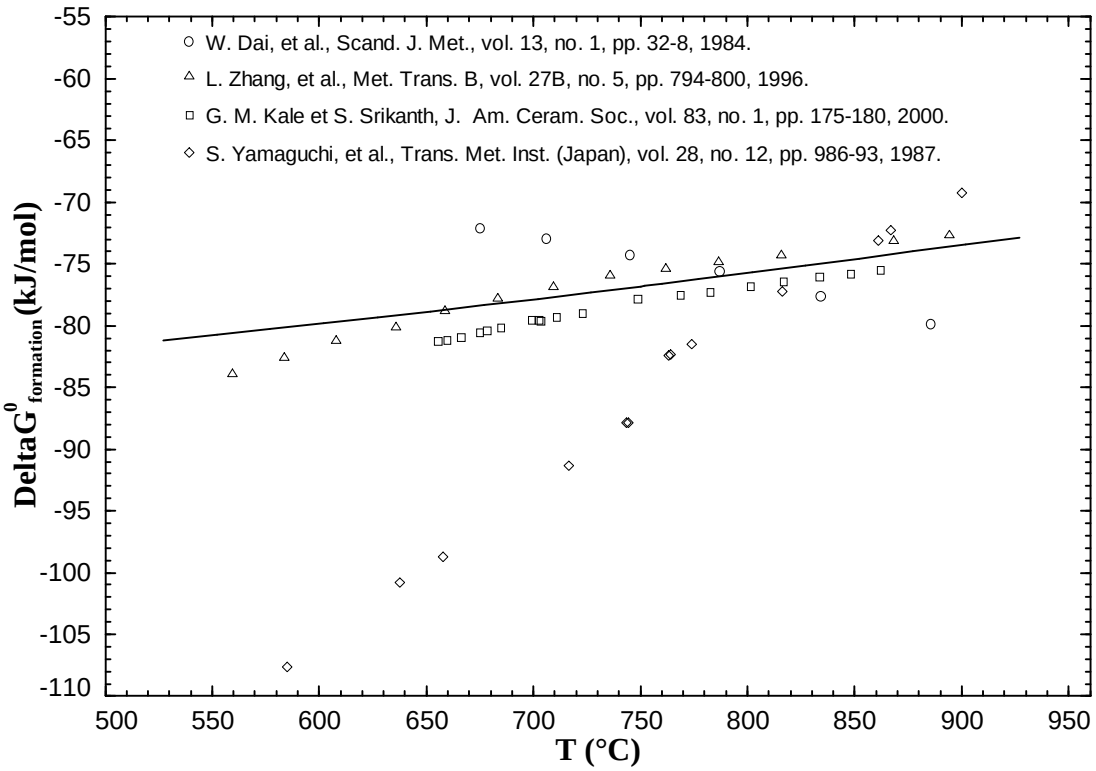


FIGURE 4-2 : Calcul de la variation d'énergie de Gibbs de la réaction

$\frac{1}{2}Na_2O + \frac{1}{2}Fe_2O_3 \rightarrow NaFeO_2$ en fonction de la température.

Le composé $NaFeO_2$ a trois allotropes. La forme α existe à basse température et à haute pression. Les deux autres allotropes sont analogues à ceux du composé $NaAlO_2$ et sont notés

respectivement β et γ. L'énergie de transformation pour la réaction $\beta \leftrightarrow \gamma$ est relativement faible puisque seulement la moitié des cations se déplacent [88]. Les températures de transition mesurées par Théry et Collongues [89, 90] sont : $\alpha \underset{760°C}{\leftrightarrow} \beta \underset{1010°C}{\leftrightarrow} \gamma$.

Des mesures calorimétriques sont également disponibles pour $NaFeO_2$ et ont permis la calibration des énergies de transition des allotropes solides. Christensen *et al.* [91] et Margrave et Grimley [92] ont réalisé des mesures de variation d'enthalpie ($H_T - H_{298.15K}$) desquelles peut être déduite la capacité calorifique (C_p) de $NaFeO_2$ (pente de la courbe mesurée) ainsi que les enthalpies de transition solides-solide et l'enthalpie de fusion.

La procédure utilisée par Christensen *et al.* [91] consiste à sceller le réactif ($NaFeO_2$) dans une capsule fabriquée à partir d'un alliage de platine et de rhodium, inerte par rapport à la ferrite de sodium. Avant d'être scellées, les capsules sont purgées, puis l'espace résiduel est comblé avec un gaz inerte (hélium). La capsule est ensuite chauffée jusqu'à ce que le réactif atteigne la température voulue, puis rapidement placée dans le calorimètre qui mesure l'énergie libérée par $NaFeO_2$ lors de son refroidissement. La procédure utilisée par Margrave et Grimley [92] est similaire, mais l'atmosphère choisie n'est pas spécifiée.

Comme dans le cas de la cryolithe de fer (Na_3FeF_6), la courbe de variation d'enthalpie (figure 4-3) semble indiquer une fusion non-congruente de $NaFeO_2$. Ceci confirme les observations de quelques auteurs, qui ont observé une non-stœchiométrie de la phase solide γ [93, 94]. Cet écart à la stœchiométrie ayant un effet négligeable pour la présente étude, elle n'a donc pas été investiguée d'avantage ni modélisée.

La valeur d'enthalpie de fusion mesurée pour $NaFeO_2$ par Christensen *et al.* [91] est plus de deux fois inférieure à celles estimées pour des composées tels que $LiAlO_2$ ou $NaAlO_2$ dans les bases de données de FactSage™. Pour un liquide idéal, l'enthalpie de fusion calculée pour $NaFeO_2$ serait environ trois fois trop élevée par rapport à la valeur mesurée. Les mesures de liquidus faites dans les systèmes Na_2O-FeO (section 4.1.1.7) et Na_2O-Fe_2O_3 (section 4.1.8) tendent à confirmer que les liquides correspondant ont une déviation négative par rapport à l'idéalité. La figure 4-3 présente la variation d'enthalpie ($H_T - H_{298.15K}$) calculée pour le composé $NaFeO_2$. Il s'agit du meilleur compromis obtenu lors de la reproduction simultanée des mesures de fem (figure 4-2),

de la variation d'enthalpie ($H_T - H_{298.15K}$) pour $NaFeO_2$ et des diagrammes de phases expérimentaux Na_2O-Fe_2O_3 (figure 4-8) et Na_2O-FeO (figure 4-9). Il est à noter que la température de fusion de $NaFeO_2$ dépend du potentiel d'oxygène comme le montre la comparaison entre les températures de fusion calculée à la figure 4-3. Christensen *et al.* [91] a utilisé une atmosphère composée d'un gaz inerte (He) pour faire ses mesures. La température de fusion calculé en présence de gaz (majoritairement He) correspond bien à celle mesurée par Christensen *et al.* [91].

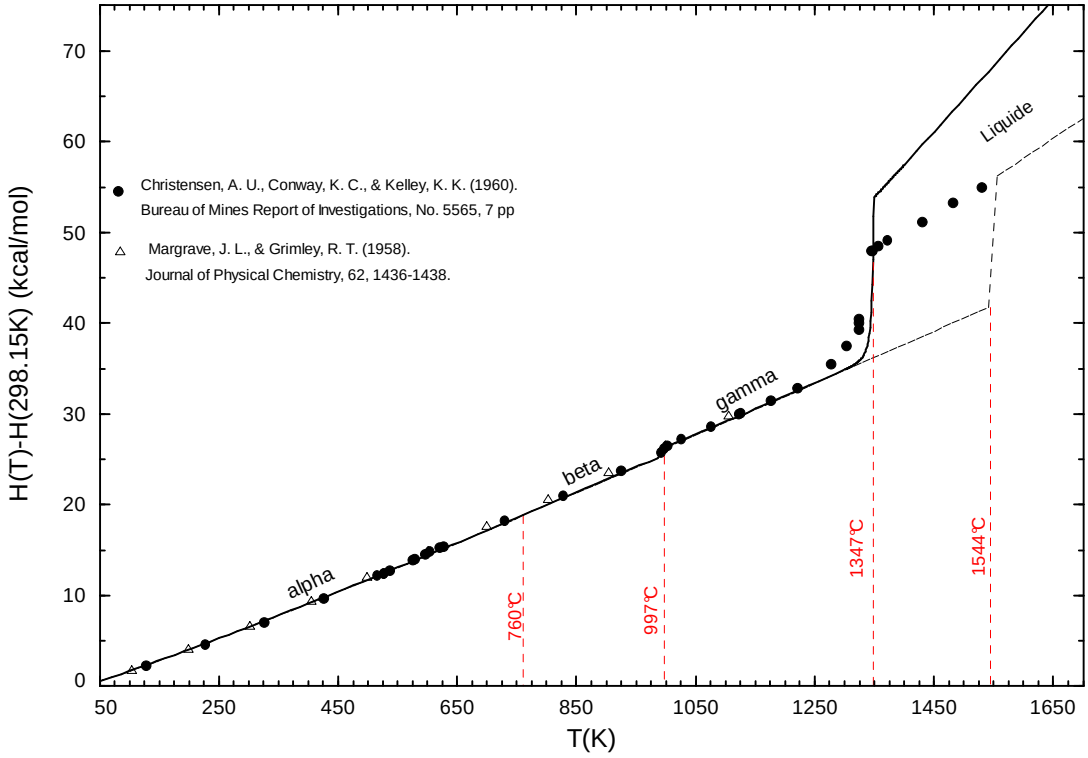


FIGURE 4-3 : Calcul de la variation d'enthalpie ($H_{(T)}$ - $H_{(298.15K)}$) pour le composé $NaFeO_2$

4.1.1.2 $Na_3Fe_5O_9$

L'évaluation des propriétés thermodynamiques de $Na_3Fe_5O_9$ se base sur les mêmes études que pour $NaFeO_2$. Les électrodes de travail choisies par les différents auteurs ont des compositions comprises entre $NaFeO_2$ et Fe_2O_3, et les mesures de force électromotrice en fonction de la température de plusieurs auteurs indiquent la présence d'une nouvelle phase. Tous les auteurs ne

s'entendent pas sur la stœchiométrie de ce composé intermédiaire. En particulier, Théry et Collongues [89] a proposé la stœchiométrie $Na_{10}Fe_{16}O_{29}$. La stœchiométrie $Na_3Fe_5O_9$ a été retenue pour la présente étude, basée sur l'étude par diffraction des rayons-x plus récente de Kale et Srikanth [84].

Le composé $Na_3Fe_5O_9$ est stable sur la gamme de température 760°C - 1100°C environ. La limite supérieure a été mesurée par Théry [93], tandis que la borne inférieure a été observée lors des mesures électrochimiques de Kale et Srikanth [84], Dai *et al.* [87] et Zhang *et al.* [85]. Les calculs de $\Delta G^0_{formation}(Na_3Fe_5O_9)$ sont détaillés à l'annexe 8.

Comme pour le cas de $NaFeO_2$, un désaccord significatif est observé entre les différentes séries de données pour la valeur de $\Delta G^0_{formation}(Na_3Fe_5O_9)$ (figure 4-4). Il est encore une fois difficile d'écarter la possibilité que l'électrode de travail choisie ait une influence sur les fem mesurées.

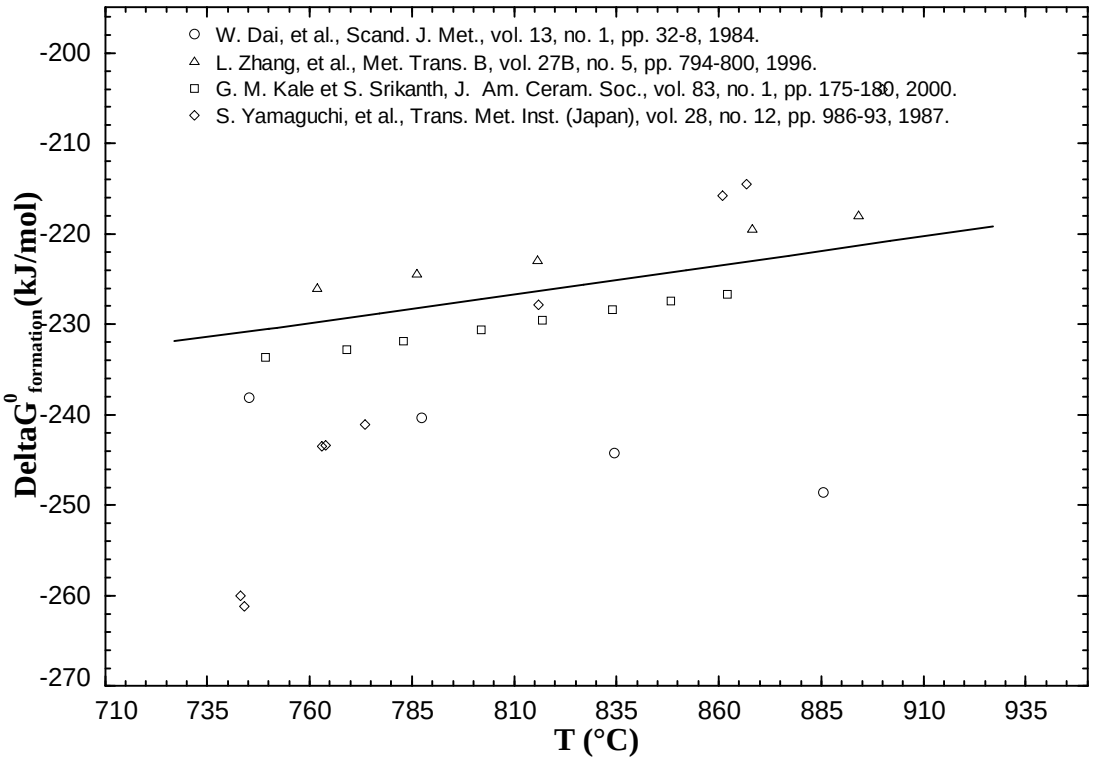


FIGURE 4-4 : Calcul de la variation d'énergie de Gibbs de la réaction $\frac{3}{2}Na_2O + \frac{5}{2}Fe_2O_3 \rightarrow Na_3Fe_5O_9$ en fonction de la température.

4.1.1.3 Na_4FeO_3

L'évaluation des propriétés thermodynamiques de Na_4FeO_3 est basée sur les mesures de force électromotrice de Bhat et Borgstedt [95]. Deux piles distinctes ont été utilisées cet auteur. Les deux électrodes de référence choisies sont In, In_2O_3 et Sn, SnO_2 et l'électrolyte solide est constitué de YDT (*Y-dotated thoria*). L'électrode de travail se compose de $Na_{(l)}$, $Fe_{(s)}$, $Na_2O_{(s)}$. La dérivation mathématique de $\Delta G^0_{formation}(Na_3FeO_4)$ est détaillée à l'annexe 10.

L'énergie de Gibbs de la réaction de formation du composé Na_4FeO_3 à partir des éléments purs a été mesurée et calculée par Bhat et Borgstedt [95]. La figure 4-5 compare ces valeurs aux résultats de l'optimisation.

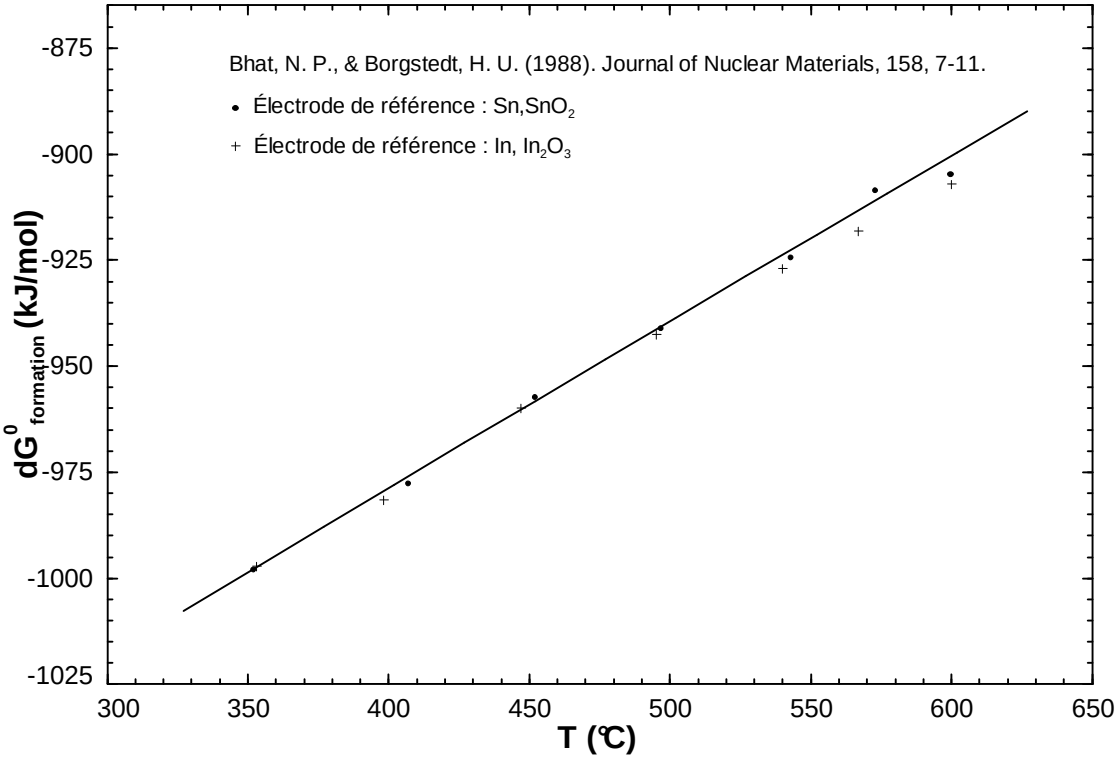


FIGURE 4-5 : Calcul de la variation d'énergie de Gibbs de la réaction $4Na_{(l)} + Fe_{(s)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \rightarrow Na_4FeO_{3(s)}$ en fonction de la température.

4.1.1.4 Na_3FeO_3

Les propriétés thermodynamiques de Na_3FeO_3 ont été évaluées à partir de l'étude de la décomposition du composé Na_4FeO_3 faite par Huang *et al.* [96]. La vaporisation du composé Na_4FeO_3 a été étudiée par spectrométrie de masse entre 590K et 717K à l'aide d'une cellule de Knudsen. Les produits issus de la décomposition de Na_4FeO_3 ont été analysés par diffraction des rayons-x. La réaction suivante a lieu $Na_4FeO_{3(s)} \rightarrow Na_3FeO_{3(s)} + Na_{(g)}$.

Les pressions de sodium ($Na_{(g)}$) mesurées par Huang *et al.* [96] ont été utilisées pour évaluer les propriétés thermodynamiques du solide Na_3FeO_3. La figure 4-6 présente les pressions de sodium calculées correspondant à la décomposition de Na_4FeO_3.

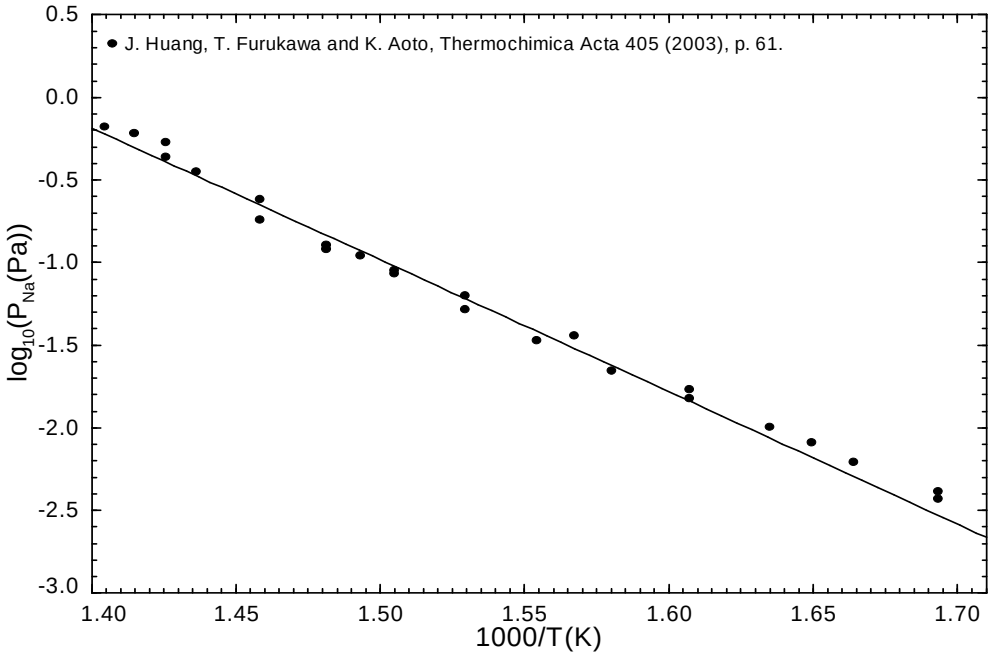


FIGURE 4-6 : Pression de $Na_{(g)}$ calculée correspondant à la réaction de décomposition $Na_4FeO_{3(s)} \rightarrow Na_3FeO_{3(s)} + Na_{(g)}$.

4.1.1.5 Na_2FeO_2

Les propriétés thermodynamiques de Na_2FeO_2 n'ont pas été mesurées. Ce composé a cependant été observé par Dai *et al.* [97] durant son étude thermique différentielle du système Na_2O-FeO. Les phases cristallisées pour les compositions choisies ont été analysées par diffraction des rayons-x et une phase solide de composition Na_2FeO_2 a été identifiée. Dans un premier temps, la variation d'énergie de Gibbs de la réaction $Na_2O_{(s)} + FeO_{(s)} \rightarrow Na_2FeO_{2(s)}$ a été supposée nulle. L'enthalpie standard de formation à 298.15K de Na_2FeO_2 a ensuite été ajustée de façon à reproduire le point de fusion de 801°C mesuré par Dai *et al.* [97].

4.1.1.6 $Na_8Fe_2O_7$

Stuve *et al.* [98] a effectué des mesures de variation d'enthalpie ($H_T - H_{298.15K}$) desquelles peut être déduite la capacité calorifique (C_p) de $Na_8Fe_2O_7$ (pente de la courbe mesurée). Dans un premier temps, la variation d'énergie de Gibbs de la réaction $4Na_2O_{(s)} + Fe_2O_{3(s)} \rightarrow Na_8Fe_2O_{8(s)}$ a été supposée nulle. L'expression de C_p a ensuite été légèrement modifiée afin de reproduire au mieux les mesures de la variation d'enthalpie de Stuve *et al.* [98] (figure 4-7). Finalement, l'enthalpie standard de formation à 298.15K de $Na_8Fe_2O_7$ a été prise égale à la valeur mesurée par calorimétrie de dissolution par Stuve *et al.* [98], qui a également été sélectionnée par Lindemer *et al.* [99] dans sa revue de littérature pour le système Na-Fe-O. L'entropie standard de formation à 298.15K de $Na_8Fe_2O_7$ a été conservée comme la combinaison linéaire des entropies standard de formation à 298.15K de $4Na_2O$ et Fe_2O_3. La figure 4-7 représente la variation d'enthalpie ($H_T - H_{298.15K}$) calculée pour le composé $Na_8Fe_2O_7$.

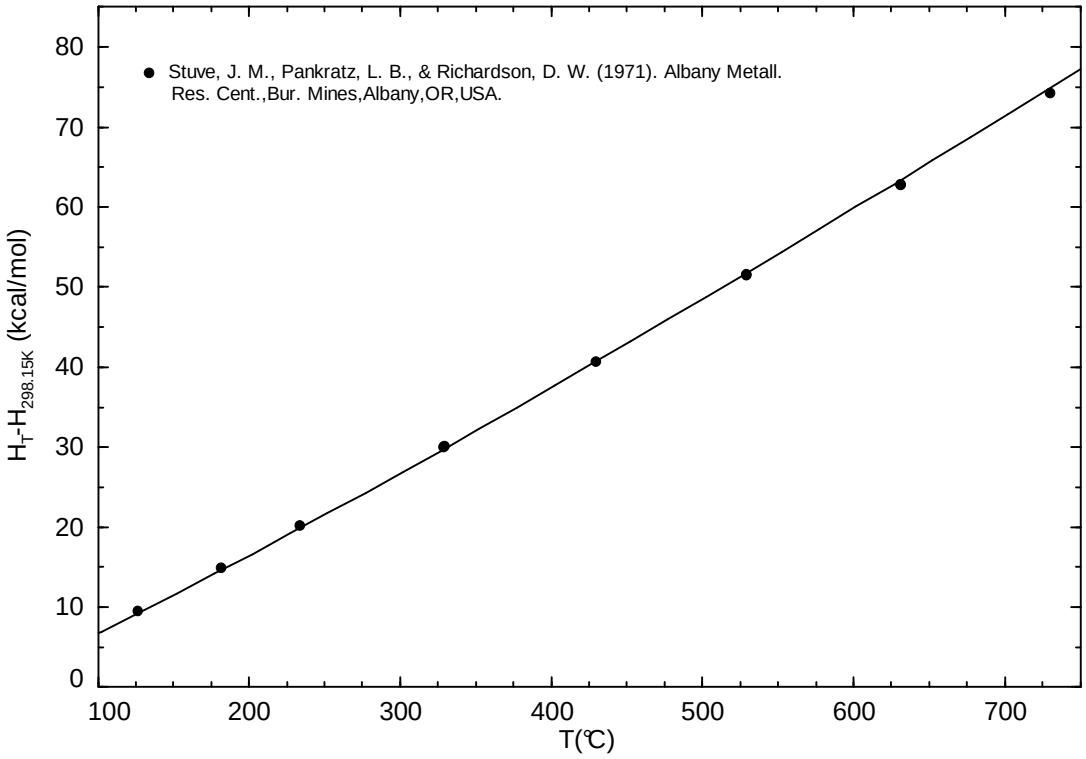


FIGURE 4-7 : Calcul de la variation d'enthalpie ($H_T - H_{298.15K}$) pour le composé $Na_8Fe_2O_7$

4.1.1.7 Diagramme de phases Na_2O-Fe_2O_3

Théry *et al.* [93, 100] et Collongues et Théry [90] ont étudié les phases solides du système $NaFeO_2$-Fe_2O_3 et ont observé la non-stoechiométrie de la phase γ-$NaFeO_2$ ainsi qu'un autre composé intermédiaire ($Na_{10}Fe_{16}O_{29}$). Même si la stœchiométrie de ce dernier composé ne correspond pas à celle sélectionnée pour la présente étude ($Na_3Fe_5O_9$), l'intervalle de température de stabilité suggéré par Théry [93] (760°C-1100°C) semble raisonnable. D'ailleurs, lors de l'analyse de ses électrodes de travail par diffraction des rayons-x , Kale et Srikanth [84] a observé une température de décomposition inférieure voisine de celle de Théry [93].

Knick et Kohlmeyer [101] a mesuré le diagramme de phases $NaFeO_2$-Fe_2O_3 par analyse thermique. Malheureusement, bien qu'un barbotage d'oxygène ait été assuré pendant les mesures pour éviter la réduction de Fe^{3+}, aucun potentiel d'oxygène n'a été mesuré de manière précise. Le creuset choisi par Knick et Kohlmeyer [101] est en principe étanche aux gaz, mais son couvercle

permet l'insertion d'un thermocouple et d'un tube servant au barbotage d'oxygène. Il est mentionné que trois bulles d'oxygène par seconde sont introduites dans le creuset lors des mesures. Toutefois, comme l'auteur a observé une réduction partielle de Fe_2O_3 en Fe_3O_4, le potentiel d'oxygène doit donc être relativement faible. Pour les calculs d'optimisation, il a été décidé de fixer $P(O_2)$ à 0.1 atm. La figure 4-8 présente le diagramme de phases Fe_2O_3-$NaFeO_2$ calculé pour $P(O_2)$ = 0.1 atm.

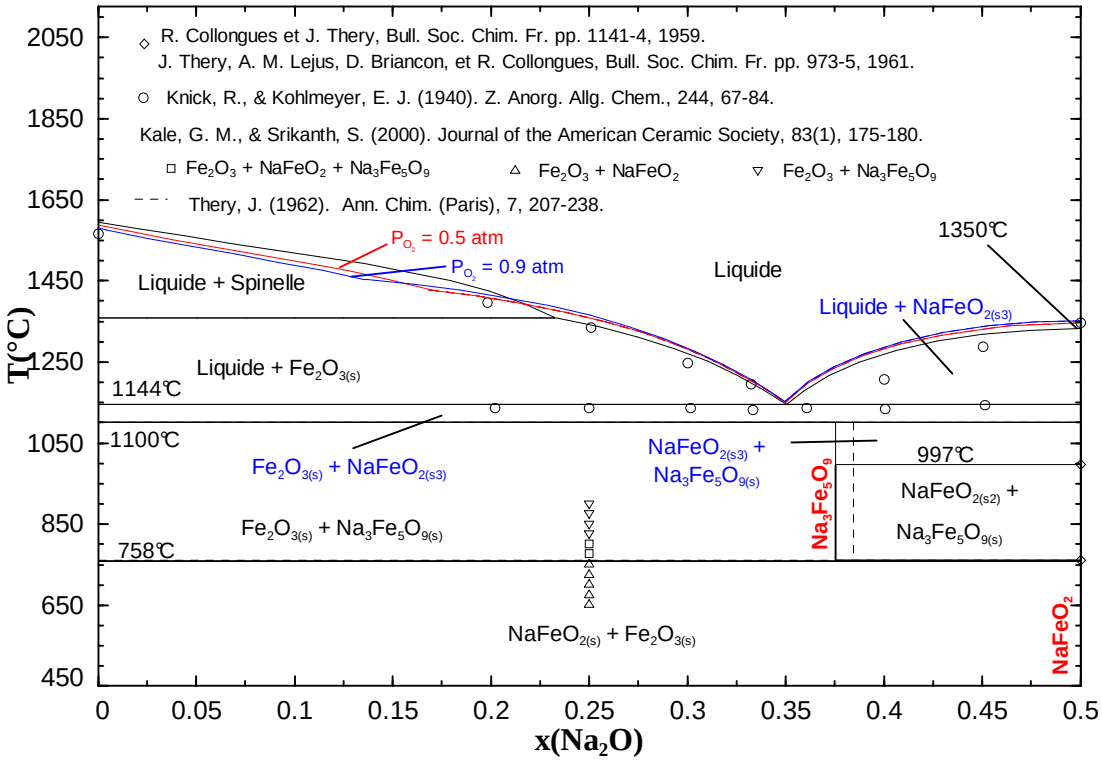


FIGURE 4-8 : Diagramme de phases Fe_2O_3-Na_2O calculé pour $P(O_2)$ = 0.1atm.

Un léger décalage en composition apparaît entre les points de liquidus de Knick et Kohlmeyer [101] et le liquidus calculé pour les mélange plus riche en Na_2O, mais cela se justifie par la perte de sodium du liquide par évaporation. L'auteur en fait effectivement mention sans toutefois indiquer la valeur ou l'ordre de grandeur de cette perte.

4.1.1.8 Diagramme de phases Na_2O-FeO

Le système binaire Na_2O-FeO est particulièrement difficile à mesurer en raison de la réaction de dismutation $3Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+} + Fe^{0}$. Les mesures ne correspondent pas exactement au joint Na_2O-FeO. Dai *et al.* [97] a mesuré le diagramme de phases Na_2O-FeO dans un creuset de fer.

La figure 4-9 présente le diagramme de phases Na_2O-FeO calculé en équilibre avec Fe. Le liquide a été calibré sur les points expérimentaux de Dai *et al.* [97]. Dans la zone riche en Na_2O, le liquide dissout l'excès de fer et cette région est monophasée. Dans la région plus riche en FeO, la réaction de dismutation de Fe^{2+} a lieu ($3Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+} + Fe^{0}$) et le liquide est en équilibre avec le fer solide. La quantité de fer étant très faible, sa limite de solubilité calculée est présentée en pointillés. Aussi, comme le système Na-O n'est pas optimisé, la région riche en Na_2O est une estimation et est également présentée en pointillés.

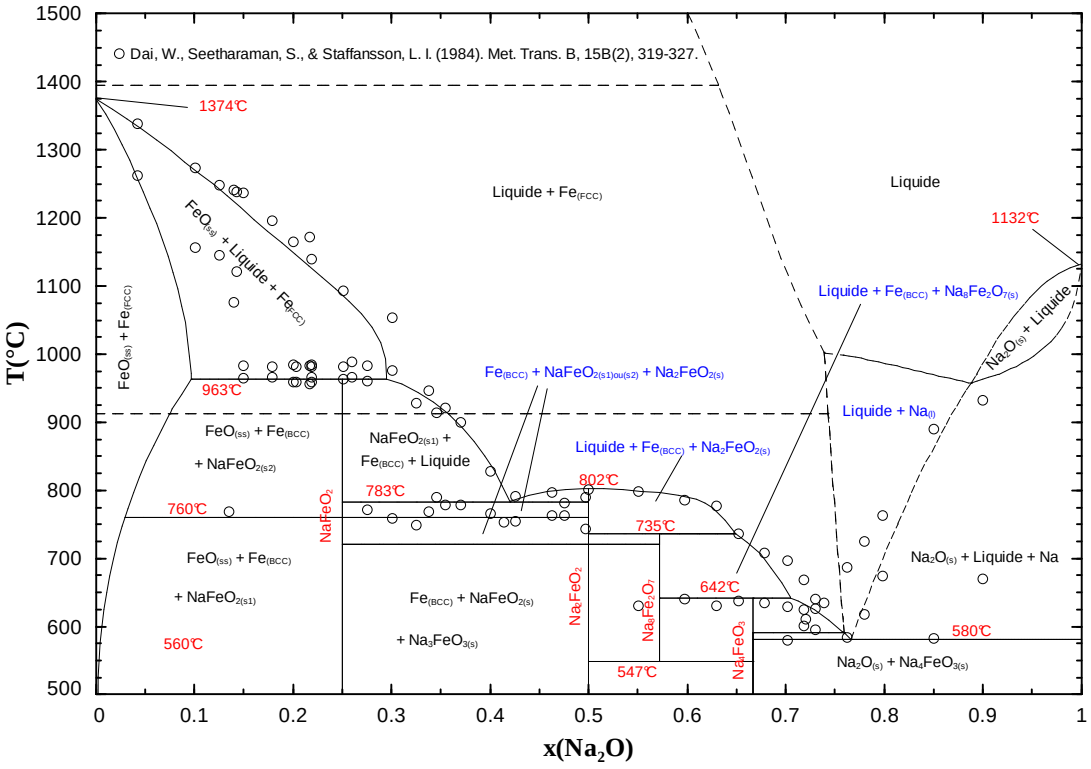


FIGURE 4-9 : Diagramme de phases FeO-Na_2O calculé en équilibre avec Fe.

Les mesures de Dai *et al.* [97] montrent que le sodium est soluble dans la wustite (FeO). Claude *et al.* [102] a mesuré cette solubilité. Il rapporte une solubilité de 19% molaire de Na (sous forme de Na_2O) dans FeO, exprimée en fraction métallique (Na/(Na+Fe)) à 1000°C sous une pression d'oxygène de 1.2 x 10^{-15} atm. Pour effectuer ces mesures, l'auteur a choisi des mélanges correspondant à la région Fe-FeO-$NaFeO_2$ du diagramme de phases ternaire Na-Fe-O (voir figure 4-1). D'après les mesures de Dai *et al.* [97], l'équilibre à 1000°C correspond plutôt à la région Fe-FeO-liquide. Claude *et al.* [102], qui n'a pu vérifier le contenu des capsules contenant les échantillons a observe après la trempe par diffraction des rayons-x, une phase de type $NaFe_2O_3$ ($NaFe^{2+}Fe^{3+}O_3$). Or, le liquide calculé contient des proportions voisines de Fe^{2+} et Fe^{3+}. Ainsi, la phase solide rapportée par Claude *et al.* [102], qui n'a d'ailleurs été rapportée dans aucune autre étude, pourrait être en fait un liquide solidifié lors de la trempe des capsules. L'étude de Claude *et al.* [102] a été menée de manière rigoureuse et la solubilité de Na dans la wustite (FeO) mesurée par cet auteur a finalement été reproduite par le modèle en considérant l'assemblage de phase Fe-FeO-liquide (figure 4-10).

La solubilité du sodium dans la wustite mesurée par Dai *et al.* [97] (25% molaire en fraction métallique Na/(Na+Fe) à 980°C) est supérieure à celle rapportée par Claude *et al.* [102]. Puisque la technique expérimentale utilisée par Dai *et al.* [97] n'est pas décrite, la mesure de Claude *et al.* [102] a finalement été favorisée.

Une fois les propriétés thermodynamiques du liquide Na_2O-FeO fixée (figure 4-9), la solution solide de wustite a pu être modélisée à son tour. En particulier les interactions FeO-Na_2O et Fe_2O_3-Na_2O dans cette solution ont pu être évaluées grâce au mesure de solubilité de Claude *et al.* [102]. La figure 4-10 montre que les mesures sont bien reproduites par le modèle.

Le mécanisme de solubilisation du sodium dans la wustite fait probablement intervenir Fe^{3+} et les substitutions se font par paires : à deux cations Fe^{2+} est substituée une paire de cations Fe^{3+}-Na^{+}. La charge est ainsi conservée et les différences de rayons ioniques sont compensées ($r_{Na^+} > r_{Fe^{2+}} > r_{Fe^{3+}}$).

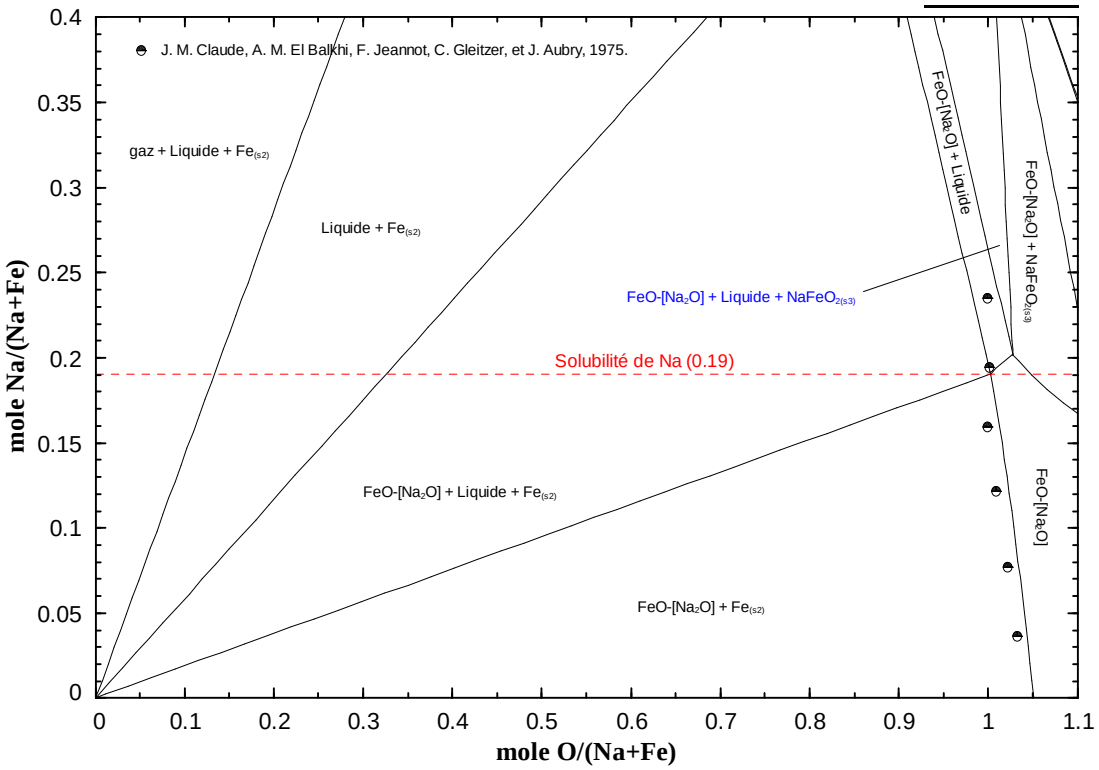


FIGURE 4-10 : Calcul de la solubilité du sodium (Na_2O) dans la wustite (FeO) à 1000°C et $P(O_2) = 1.2\times10^{-15}$.

CHAPITRE 5 ÉVALUATION ET OPTIMISATION THERMODYNAMIQUES DU SYSTÈME Na^+, Al^{3+}, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} // F^-, O^{2-}, Va^-

Les propriétés thermodynamiques du système multicomposant Na^+, Al^{3+}, Ca^{2+}// F^-, O^{2-}, Va^- ont été évaluées et optimisées par Chartrand et Pelton [1], et les cations Fe^{2+} et Fe^{3+} ont été ajoutés à ce modèle dans le cadre du présent travail. Le modèle quasichimique modifié a été utilisé pour la modélisation des fonctions d'énergie de Gibbs du liquide. Le *Compound Energy Formalism* ou un modèle polynomial ont été utilisés pour l'expression des propriétés thermodynamiques des solutions solides.

Tous les systèmes binaires de fluorures et d'oxydes pour lesquels des données expérimentales étaient disponibles ont été optimisés dans les chapitres précédents. Ce chapitre aborde les systèmes réciproques (*i.e.* les systèmes comportant deux cations ou plus et deux anions ou plus). Les propriétés des composés purs sont données à l'annexe 1 et seuls les composés ajoutés dans le cadre de cette étude seront discutés. Par souci de clarté, les paramètres des modèles pour les solutions solides sont donnés à l'annexe 2 et ceux obtenus pour le liquide ainsi que les nombres de coordination Z associés sont rassemblés à l'annexe 3.

Aucune donnée expérimentale n'a pu être trouvée dans la littérature pour les systèmes ternaires réciproques. Des mesures n'ont été effectuées que pour les systèmes réciproques d'ordre supérieur (Na^+, Al^{3+}, Fe^{3+} // F^-, O^{2-} ; Na^+, Al^{3+}, Fe^{2+} // F^-, O^{2-} et Na^+, Al^{3+}, Fe^{3+}, Ca^{2+} // F^-, O^{2-}).

La plupart des auteurs ayant étudié la dissolution du fer (ajouté sous forme d'oxyde) dans la cryolithe en présence d'alumine rapportent une diminution de la solubilité du fer lors de l'augmentation de la teneur en alumine de l'électrolyte [17, 20, 103]. La dissolution du fer dans le bain cryolithique dépend des réactions d'échange dans les systèmes ternaires réciproques :

$$Al_2O_3 + 2FeF_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 2AlF_3 \qquad \Delta G^0_{960°C} = -131.9 \text{ kJ} \qquad (5\text{-}1)$$

$$Al_2O_3 + 3FeF_2 \rightarrow 3FeO + 2AlF_3 \qquad \Delta G^0_{960°C} = -4.1 \text{ kJ} \qquad (5\text{-}2)$$

$$3Na_2O + 2FeF_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 6NaF \qquad \Delta G^0_{960°C} = -978.1 \text{ kJ} \qquad (5\text{-}3)$$

$$Na_2O + FeF_2 \rightarrow FeO + 2NaF \qquad \Delta G^0_{960°C} = -283.4 \text{ kJ} \qquad (5\text{-}4)$$

Toutefois, dans le système quaternaire réciproque (Na^+, Al^{3+}, Fe^{x+} // F^-, O^{2-}), l'ordonnancement cation-cation et la polarisation peuvent affecter les réactions d'échange ; en particulier lorsque le cation relativement volumineux Na^+ est deuxième voisin des cations de plus petites tailles (*i.e.* polarisants) Al^{3+} ou Fe^{3+}. Voici deux exemples de réactions de dissolution possibles pour Fe^{2+} [17] dans le système réciproque multicomposant :

$$3FeO + 6NaF + Al_2O_3 \rightarrow 3Na_2FeO_2 + 2AlF_3 \qquad \Delta G^0_{960°C} = 635.6 \text{ kJ} \qquad (5\text{-}5)$$

$$3FeO + 2AlF_3 + 3NaF \rightarrow 3NaFeF_3 + Al_2O_3 \qquad \Delta G^0_{960°C} = -78.8 \text{ kJ} \qquad (5\text{-}6)$$

Les énergies de Gibbs pour les réactions (5-5) et (5-6) sont données à titre indicatif pour les solides et liquides purs à 960°C. Dans le cas de la réaction (5-5), la solubilité de Fe^{2+} (ajouté sous forme de FeO) devrait augmenter avec une augmentation de la teneur en alumine alors que, dans le cas de la réaction (5-6), la solubilité du fer devrait diminuer avec l'augmentation de la teneur en alumine. Or, les mesures indiquent que la solubilité du fer diminue avec une augmentation de la teneur en alumine (figure 5-6). Il semble donc probable que FeO se dissolve sous forme de fluorure dans le bain cryolithique et que la teneur en alumine du bain augmente simultanément.

Dans le cas de Fe^{3+} (ajouté sous forme de Fe_2O_3), un raisonnement analogue s'applique puisque la solubilité de Fe^{3+} (ajouté sous forme de Fe_2O_3) diminue elle aussi lorsque la teneur en alumine du bain cryolithique augmente (figure 5-2).

5.1 Systèmes Fe^{3+} // F^-, O^{2-} et Fe^{2+} // F^-, O^{2-}

Le système FeF_3-Fe_2O_3 n'a pas été optimisé ni estimé à cause du manque de données expérimentales. Il est nécessaire de traiter ce système puisque l'existence du composé FeOF est rapportée par certains auteurs [104, 105]. Brink *et al.* [106] et Hagenmuller *et al.* [107]ont également observé une solution solide de type $FeF_{(2-x)}O_x$ pour x compris entre 0 et 1. Les mesures de Diep [103] présentées aux figures 5-2 et 5-3 ont été faites à saturation en Fe_2O_3. Comme le fer

se dissout majoritairement sous forme de fluorure, l'activité de FeF_3 dans le bain cryolithique n'est pas nulle. Si il est supposé que la réaction $Fe_2O_{3(s)} + FeF_{3(bain)} \rightarrow 3FeOF_{(s)}$ a lieu alors $a_{Fe_2O_3} = 1$ (*i.e.* saturation en Fe_2O_3) et l'activité de FeF_3 peut être calculée pour une composition de bain donnée. La valeur minimale de l'énergie de Gibbs de formation de $FeOF_{(s)}$ à partir de $Fe_2O_{3(s)}$ et $FeF_{3(s2)}$ à 1020°C nécessaire à la précipitation de $FeOF_{(s)}$ dans le liquide vérifie alors la relation suivante :

$$\Delta G_{form}^{1020°C}(FeOF_{(s)}) = \frac{1}{3} RT \ln\left(a_{FeF_{3(s2,bain)}}\right) \qquad (5\text{-}7)$$

La figure 5-1 présente la variation de la valeur de $\Delta G_{form}^{1020°C}(FeOF_{(s)})$ en fonction du CR en absence d'alumine ou à saturation en alumine.

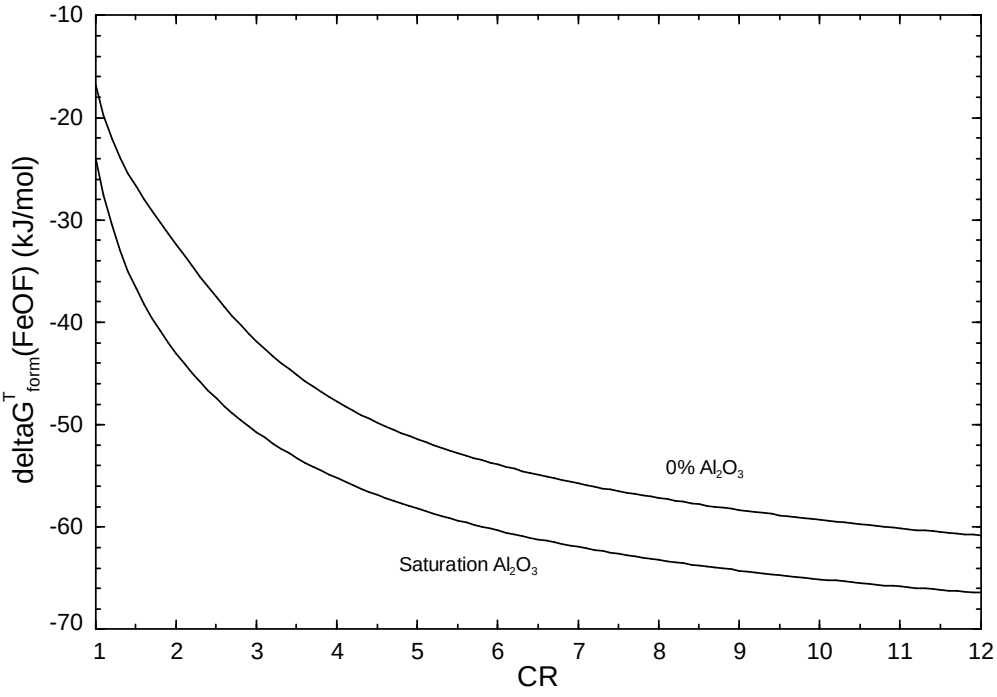


FIGURE 5-1 : Calcul de $\Delta G_{form}^{1020°C}(FeOF_{(s)})$ (équation 5-7) en fonction du CR en absence d'alumine et à saturation dans un bain cryolithique NaF-AlF_3 saturé en Fe_2O_3 à 1020°C.

L'ordre de grandeur de $\Delta G_{form}^{1020°C}(FeOF)$ est raisonnable et il est possible que $FeOF_{(s)}$ ait précipité dans le bain cryolithique lors des mesures de Diep [103] pour de basses valeurs de CR.

Selon la figure 5-1, si $FeOF_{(s)}$ précipite dans le bain cryolithique NaF-AlF_3 à saturation en $Fe_2O_{3(s)}$ et d'alumine, il devrait également précipiter en absence d'alumine.

D'après Brink *et al.* [104] FeOF ne peut être formé à partir des réactifs purs $Fe_2O_{3(s)}$ et $FeF_{3(s)}$ en dessous de 925°C et lorsque ce composé est refroidi à basse température puis chauffé à nouveau, il se décompose à environ 635°C. Ce comportement semble indiquer que le solide FeOF est métastable à basse température. Chappert [108] et Chamberland et Sleight [109] mentionnent également qu'en raison de l'existence de la solution solide entre FeOF et FeF_2, la synthétisation du composé FeOF stœchiométrique est difficile. Il est important de souligner que les réactifs dans le cas de l'expérience de Diep [103] ne sont pas purs et qu'il est impossible de confirmer ou non la formation de $FeOF_{(s)}$. En raison du manque de données expérimentales et parce qu'aucune analogie avec des systèmes chimiquement proches n'est realisable, le liquide binaire FeF_3-Fe_2O_3 a finalement été supposé idéal dans le cadre de ce travail. Les propriétés thermodynamiques de FeOF n'ont pu être évaluées et ce composé n'est donc pas pris en compte dans les calculs.

L'existence du composé Fe_2OF_2 dans le système FeF_2-FeO a très récemment été rapportée par Gocheva *et al.* [110]. Les propriétés thermodynamiques de Fe_2OF_2 n'ont pu être évaluées en raison du manque de données expérimentales et ce composé n'est donc pas pris en compte dans les calculs. Le liquide binaire FeF_2-FeO a été arbitrairement estimé par analogie avec MgF_2-MgO (voir annexe 3) afin de reproduire au mieux les données expérimentales dans le système réciproque Na^+, Al^{3+}, Fe^{2+} // F^-, O^{2-}.

5.2 Système Na^+, Al^{3+}, Fe^{3+} // F^-, O^{2-}

Plusieurs séries de données sont disponibles pour le système réciproque multicomposant Na^+, Al^{3+}, Fe^{3+} // F^-, O^{2-}. Les effets de la teneur en alumine et l'effet du ratio cryolithique (CR = rapport molaire NaF/AlF_3) sur la solubilité du fer (ajouté sous forme de Fe_2O_3) dans la cryolithe sont bien documentés [20, 103]. Certains auteurs [56, 103, 111] ont également mesuré le diagramme de phases Na_3AlF_6-Fe_2O_3 par analyse thermique.

La figure 5-2 montre la variation de la solubilité du fer total (ajouté sous forme de Fe_2O_3) dans la cryolithe (Na_3AlF_6, CR = 3) en fonction de la teneur en oxygène totale à 1020°C. La quantité de fer dissoute a été analysée par plasma couplé par induction (ICP) et l'erreur relative est d'environ

5% [17]. Diep [103] présente ses résultats en convertissant la quantité de fer dissoute mesurée par ICP en quantité de Fe_2O_3 dissoute en fonction de la quantité de Al_2O_3 ajouté initialement au bain. La quantité de fer dissoute présentée à la figure 5-2 a été obtenue à partir de la quantité de Fe_2O_3 dissoute rapportée par Diep [103] et la quantité d'oxygène totale dans le bain a été calculée en ajoutant l'oxygène relatives aux quantités de Fe_2O_3 et de Al_2O_3 rapportées par Diep [103]. À faible teneur en alumine (oxygène), les solubilités du fer calculées sont significativement plus élevées que les mesures de Diep [103].

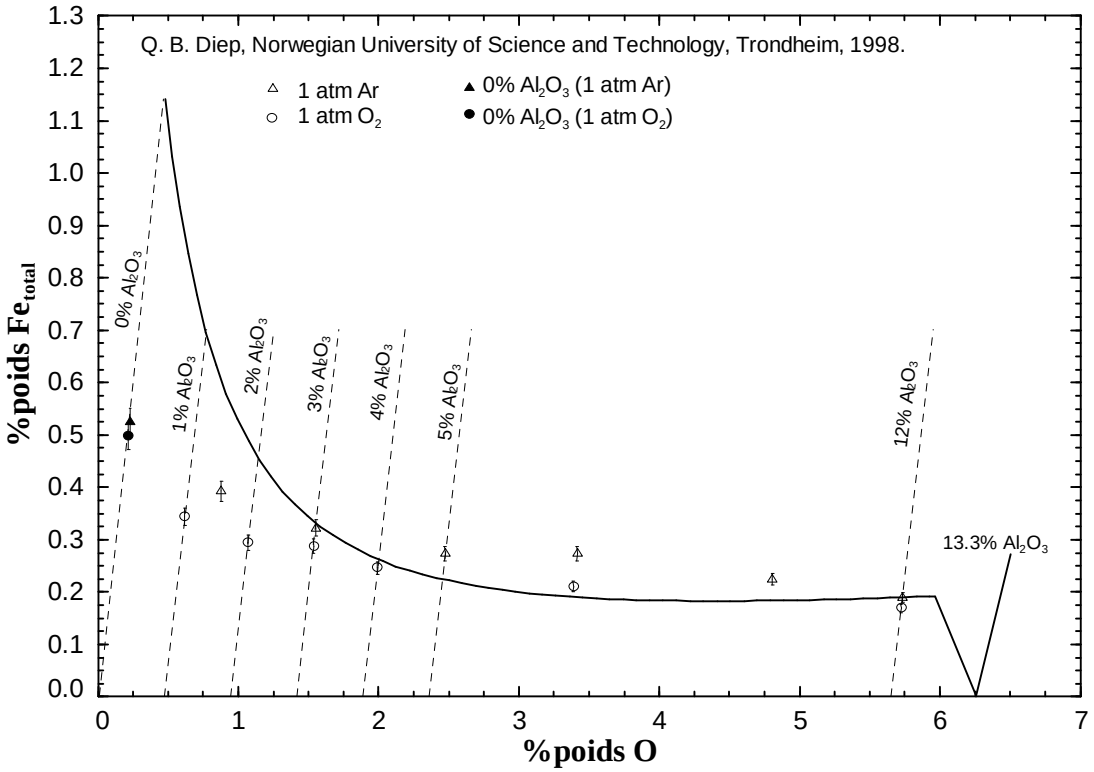


FIGURE 5-2 : Solubilité du fer total calculée à 1020°C et $P(O_2)$ = 1 atm dans la cryolithe (Na_3AlF_6, CR = 3) en fonction de la teneur en oxygène totale (la teneur en alumine du bain initial en supposant que le fer se dissout exclusivement sous forme de fluorures est indiquée en pointillés).

La figure 5-3 montre l'effet du CR sur la solubilité du fer total (ajouté sous forme de Fe_2O_3) dans la cryolithe pour différentes teneurs en alumine à 1020°C. Les mesures de solubilité de Diep [103] en fonction du CR (figure 5-3) ne sont bien reproduites par le modèle que pour les fortes

teneurs en alumine (3% poids et saturation). Cette tendance avait déjà été observée à la figure 5-3.

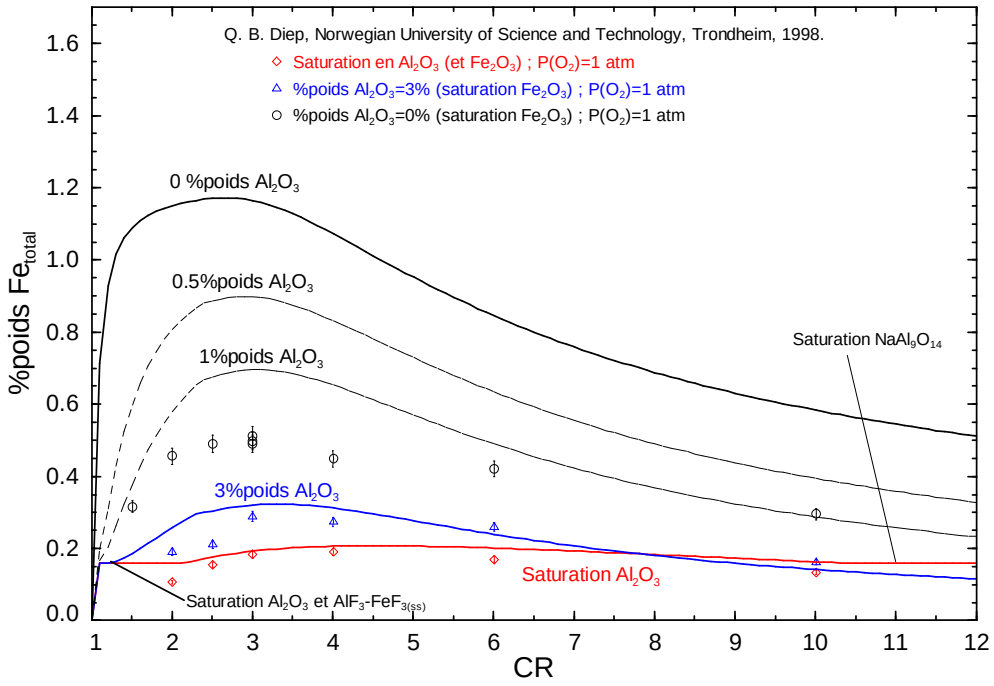


FIGURE 5-3 : Solubilité du fer total calculée à 1020°C et $P(O_2)$ = 1 atm dans la cryolithe (Na_3AlF_6) en fonction du CR (rapport molaire NaF/AlF_3) pour des teneurs en alumine de 0%poids, 3%poids ou correspondant à la saturation.

Diep [103] donne peu de détails sur la technique expérimentale utilisée. L'oxyde de fer est ajouté sous forme de poudre pour faciliter la dissolution. Le creuset choisi est en platine et Diep [103] utilise un tube de silice (SiO_2) pour prélever ses échantillons. La méthode utilisée pour fixer le potentiel d'oxygène n'est pas spécifiée. La figure 5-4 illustre le montage expérimental utilisé par Diep [103]. Comme déjà mantionné, la quantité de fer dissoute a été analysée par plasma couplé par induction (ICP) et l'erreur relative est d'environ 5% [17].

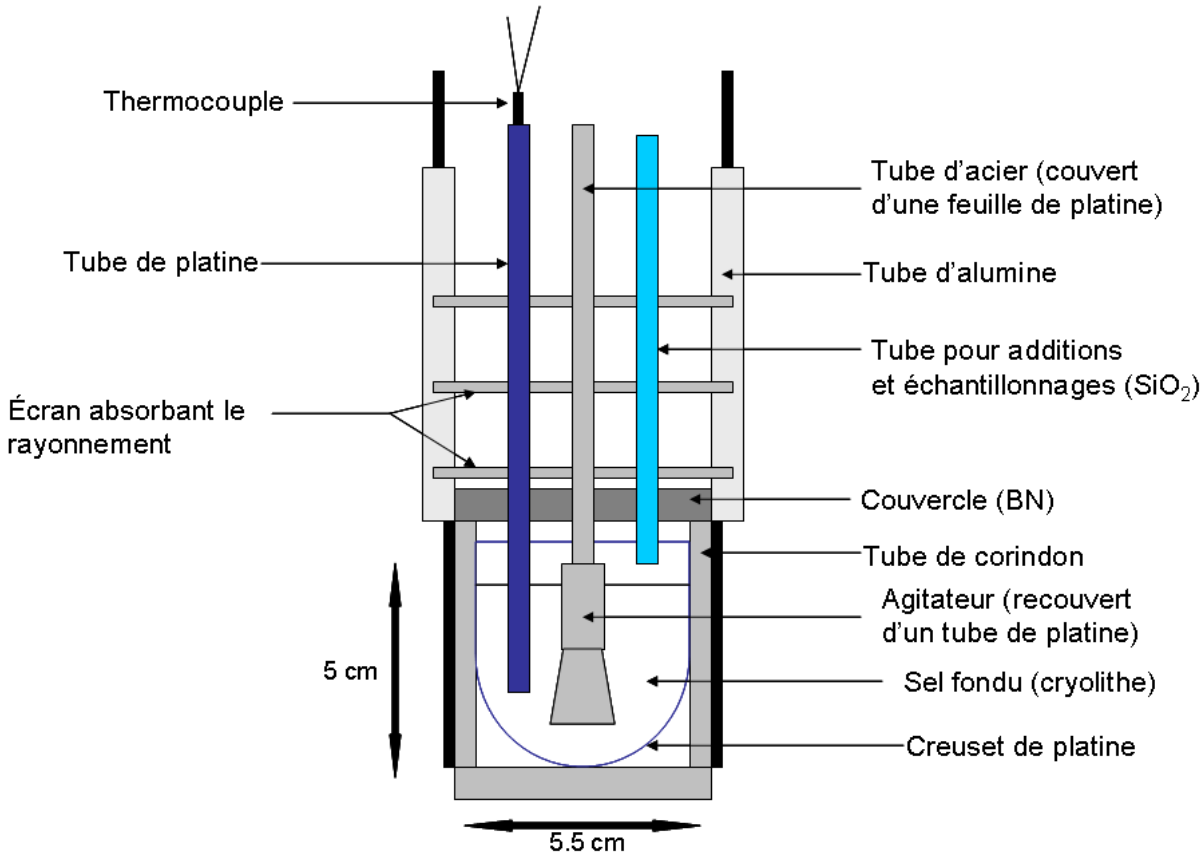


FIGURE 5-4 : Montage expérimental utilisé par Diep [103] pour les mesure de solubilité du fer (ajouté sous forme de Fe_2O_3) dans le bain cryolithique.

Le fait que Diep [103] utilise un tube de silice (SiO_2) pour prélever ses échantillons pourrait être une cause d'erreur pour les mesures en absence d'alumine et à bas CR. La réaction $3SiO_{2(s)} + 4AlF_{3(bain)} \rightarrow 3SiF_{4(g)} + 2Al_2O_{3(bain)}$ $(\Delta G^0_{1020°C} = -87.9\,\text{kJ})$ pourrait contribuer à diminuer la solubilité du fer mesurée en augmentant la teneur réelle en alumine du bain (il faut rappeler que la solubilité du fer diminue lors de l'augmentation de la teneur en alumine). Cette réaction a d'ailleurs été suggérée par Heyrman et Chartrand [112] lors de son évaluation thermodynamique du système binaire KF-AlF_3. Des capsules de SiO_2 avaient été utilisées pour des mesures de liquidus de mélanges binaires KF-AlF_3 et les températures obtenues pour des valeurs de CR (rapport molaire KF/AlF_3) inférieures à trois étaient très dispersées. Dans le cas des mesures de Diep [103], en absence d'alumine, l'avancement de la réaction du bain (AlF_3) avec la silice est inconnu mais la teneur réelle en alumine du bain pourrait être significative.

Une autre source d'erreur pouvant expliquer l'écart entre la solubilité du fer calculée et celle mesurée par Diep [103] en absence d'alumine serait la corrosion du creuset de platine en contact avec la cryolithe. Certains auteurs ont en effet observé la corrosion d'anodes de platine pour des bains cryolithiques à faible teneur en alumine [9, 113] lors de l'application d'un courant. Les fluorures de platine ont également été étudiés et certains d'entre eux (Pt_2F_6 par exemple) pourraient avoir des enthalpies standard de formation plus négatives que celle de FeF_3 [114-116], d'où leur formation possible. Ce phénomène pourrait interférer avec les mesures à faible taux d'alumine. Un mécanisme de réaction du platine possible serait :

$$2Fe_2O_3 + 4AlF_3 + \frac{4}{3}Pt \rightarrow 4FeF_2 + 2Al_2O_3 + \frac{2}{3}Pt_2F_6 \qquad (5\text{-}8)$$

Puisque les composés du platine ne figurent pas dans les bases de données, l'énergie de cette réaction est inconnue.

La figure 5-5 présente la section Na_3AlF_6-Fe_2O_3 calculée. Bien que les données expérimentales correspondantes n'aient pas été utilisées lors de l'optimisation du système Na^+, Al^{3+}, Fe^{3+} // F^-, O^{2-}, elles sont reproduites par le modèle avec la même erreur que celle mise en évidence aux figures 5-2 et 5-3 (0% poids Al_2O_3). Les détails de la technique expérimentale de Simko et Danek [111] ne sont pas disponible. Johansen utilise une atmosphère d'argon qui est beaucoup moins oxydante (i.e. l'activité de Fe^{2+} pourrait être non négligeable) que l'atmosphère d'oxygène utilisée par Diep [103] et celà pourrait expliquer l'écart entre les deux séries de mesures.

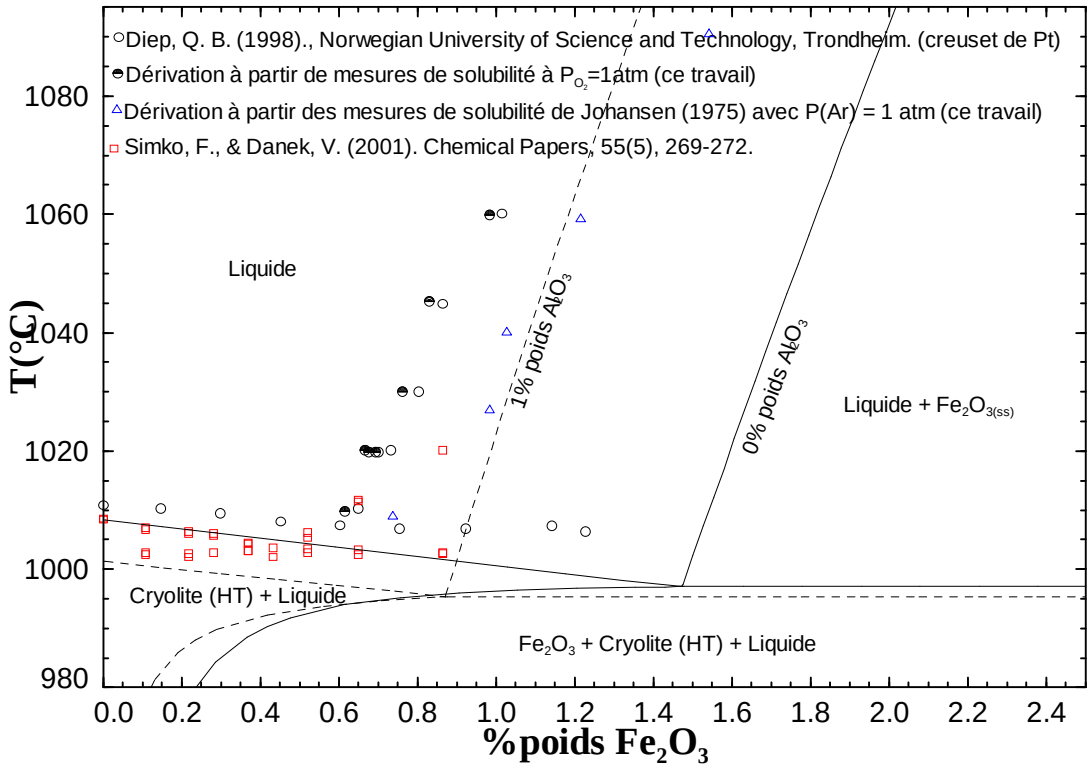


FIGURE 5-5 : Section isoplèthe Na_3AlF_6-Fe_2O_3 calculée (P(O_2) = 1 atm).

5.3 Système Na^+, Al^{3+}, Fe^{2+} // F^-, O^{2-}

Aucune donnée expérimentale n'a pu être trouvée dans la littérature pour les systèmes ternaires réciproques Na^+, Fe^{2+} // F^-, O^{2-} et Al^{3+}, Fe^{2+} // F^-, O^{2-}. De plus, aucune analogie ne peut être faite avec un autre système pour lequel des données seraient disponibles (Na^+, Mg^{2+}// F^-, O^{2-} et Al^{3+}, Mg^{2+}// F^-, O^{2-} n'ont pas été optimisés).

Plusieurs séries de données sont disponibles pour le système Na^+, Al^{3+}, Fe^{2+} // F^-, O^{2-}. Les effets du ratio cryolithique (CR) à saturation en alumine et de la teneur en alumine à CR = 3 sur la solubilité du fer (ajouté sous forme de FeO) dans la cryolithe ont été mesurés par Lorentsen [20] à 1020°C et Zhang *et al.* [117] à 1027°C. De plus, certains auteurs [56, 83, 118] ont mesuré la section Na_3AlF_6-FeO par analyse thermique.

Comme la solubilité de Fe^{2+} (ajouté sous forme de FeO) est relativement limitée dans la cryolithe liquide, les interactions optimisées dans les systèmes binaires NaF-FeF_2, FeF_2-AlF_3 et NaF-AlF_3

ainsi que dans le système ternaire $NaF\text{-}FeF_2\text{-}AlF_3$ ont beaucoup d'influence sur elle. Les paramètres pour le liquide binaire $FeF_2\text{-}AlF_3$ et le liquide ternaire $NaF\text{-}FeF_2\text{-}AlF_3$ ont été ajustés de manière à reproduire au mieux simultanément la section $Na_3AlF_6\text{-}FeF_2$ (figure 3-18), la solubilité de Fe^{2+} dans la cryolithe (CR = 3) en fonction de la teneur en alumine à l'équilibre (figure 5-6) et la solubilité de Fe^{2+} dans la cryolithe à saturation en alumine en fonction de CR (figure 5-7). Un seul paramètre réciproque (négatif) a dû être introduit pour le système Na^+, Fe^{2+} // F^-, O^{2-}.

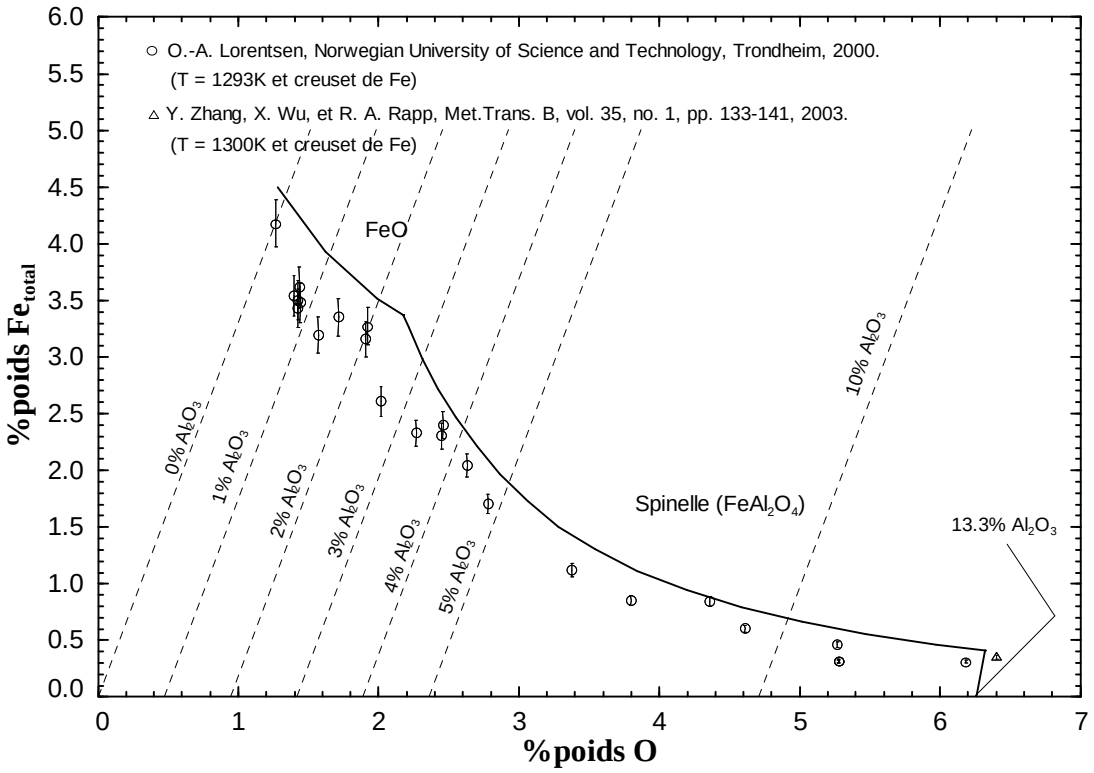


FIGURE 5-6 : Solubilité du fer total (en équilibre avec Fe) calculée à 1020°C dans la cryolithe (Na_3AlF_6, CR = 3) en fonction de la teneur en oxygène (la teneur en alumine du bain initial en supposant que le fer se dissout exclusivement sous forme de fluorures est indiquée en pointillés).

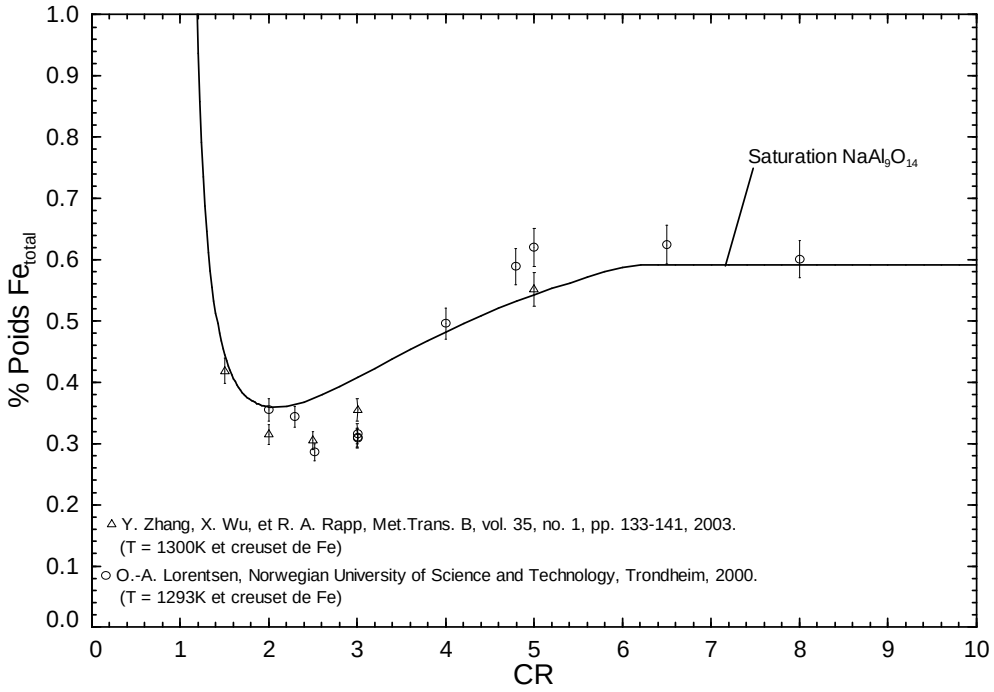


FIGURE 5-7 : Solubilité du fer total (en équilibre avec Fe) calculée à 1020°C dans la cryolithe (Na_3AlF_6) en fonction du CR (rapport molaire NaF/AlF_3) à saturation en alumine.

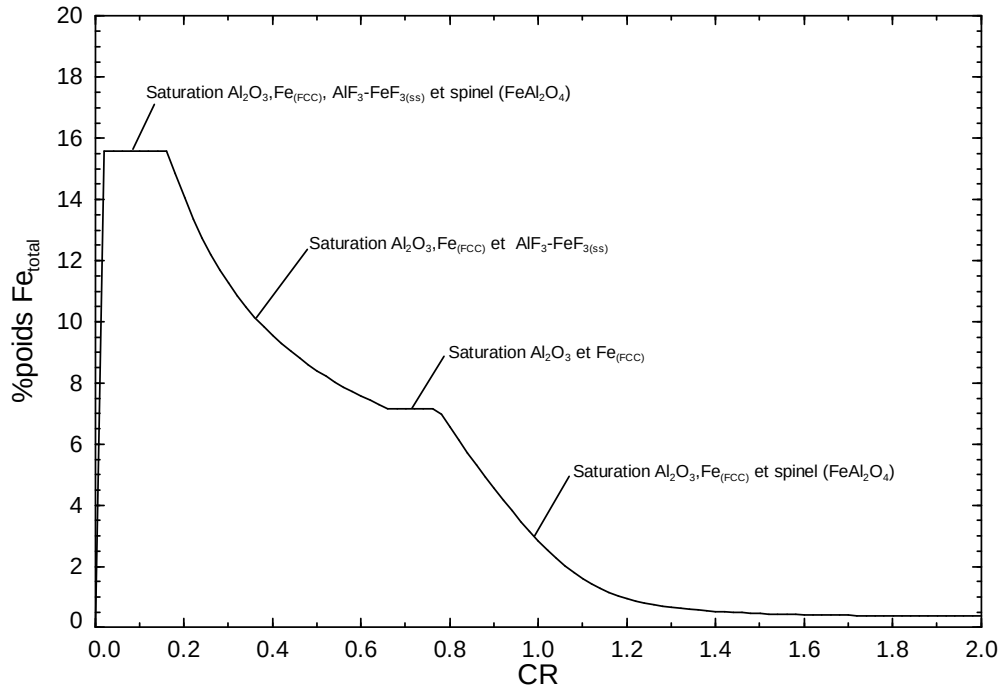


FIGURE 5-8 : Solubilité du fer total (en équilibre avec Fe) calculée à 1020°C dans la cryolithe (Na_3AlF_6) en fonction du CR (rapport molaire NaF/AlF_3) à saturation en alumine pour des valeurs de CR < 2.

La quantité de fer a été analysée par plasma couplé par induction (ICP) et l'erreur relative est d'environ 5% [17]. La quantité d'oxygène totale (figure 56) a été mesurée par LECO et la précision n'est pas rapportée. Selon une autre étude [119], cette précision peut varier du ppm à quelques % suivant le caractère hygroscopique et la teneur en oxygène des échantillons. La technique LECO est une réduction carbothermique faite à haute température dans un creuset de carbone. L'oxygène contenu dans l'échantillon à analyser réagit avec le creuset de carbone pour former du CO gazeux qui est ensuite oxydé en CO_2. La quantité de CO_2 est ensuite analysée par infrarouge, ce qui permet de calculer la quantité d'oxygène totale. Lorentsen [20] a utilisé un creuset de fer pour obtenir des conditions réductrices et un tube de silicium (Si) pour prélever ses échantillons. Il est donc attendu que les erreurs expérimentales soient moins importantes que dans le cas des mesures de solubilité de Fe^{3+} faites par Diep [103]. Lorentsen [20] présente ses données comme la quantité de fer dissoute en fonction de la teneur en alumine du bain cryolithique à l'équilibre en supposant que tout l'oxygène mesuré par LECO est présent sous forme de Al_2O_3. La quantité d'alumine rapportée par l'auteur a été convertie en quantité

d'oxygène. Par ailleurs, d'après les calculs, la supposition de Lorentsen [20] affirmant que l'oxygène du bain est sous forme d'alumine est proche de la réalité puisque le modèle prédit une dissolution du fer (ajouté sous forme de FeO) sous la forme de fluorures.

La figure 5-9 présente la section Na_3AlF_6-FeO calculée. Bien que les données expérimentales correspondantes n'aient pas été utilisées lors de l'optimisation du système Na^+, Al^{3+}, Fe^{2+} // F^-, O^{2-}, elles sont bien reproduites par le modèle. Les techniques expérimentales de Simko *et al.* [83] et de Choi *et al.* [118] ne sont pas disponible. Johansen [56] a fait une analyse thermique dans un creuset de fer. Il a utilisé la même technique que pour le système Na_3AlF_6-FeF_2 (section 3.5).

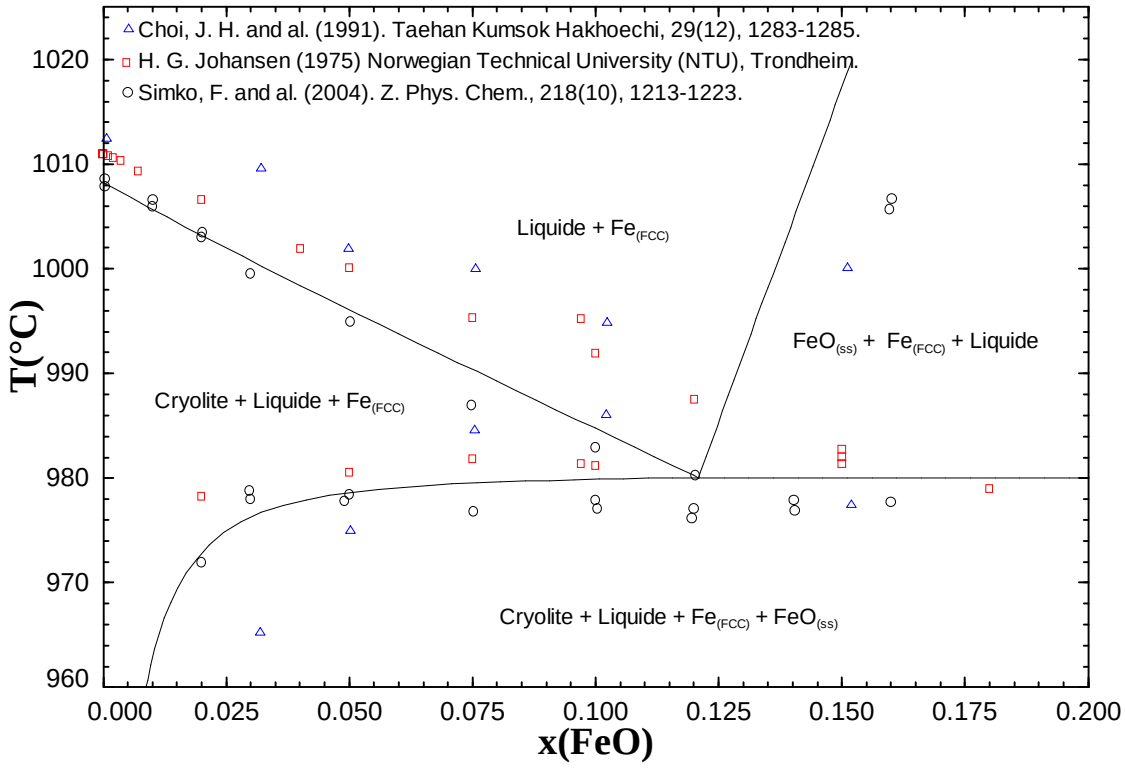


FIGURE 5-9 : Section isoplèthe Na_3AlF_6-FeO calculée en équilibre avec Fe.

5.4 Système Na^+, Al^{3+}, Fe^{3+}, Ca^{2+} // F^-, O^{2-}

DeYoung [17] a mesuré la solubilité du fer (ajouté sous forme de Fe_2O_3) dans différents bains cryolithiques NaF-AlF_3-CaF_2-Al_2O_3. La teneur des bains en CaF_2 n'est pas rapportée et a été estimée à 1% poids pour les calculs (traces de CaF_2 dans la cryolithe Na_3AlF_6). L'atmosphère

utilisée par DeYoung [17] est de l'air ($P(O_2)$ = 0.21 atm) et il est donc probable que l'activité de Fe^{2+} n'est pas négligeable. La figure 5-10 montre la variation avec la température de la solubilité du fer total (ajouté sous forme de Fe_2O_3) dans des bains cryolithiques $NaF\text{-}AlF_3\text{-}CaF_2\text{-}Al_2O_3$ contenant 1% poids de CaF_2 et ayant un BR (rapport massique NaF/AlF_3) et une teneur en alumine variables, pour $P(O_2)$ = 0.21 atm.

Les solubilités prédites par le modèle sont raisonnables. Il faut noter que, comme Diep [103], DeYoung [17] a utilisé un creuset de platine pour ses mesures. Ce phénomène pourrait interférer avec les mesures à faible taux d'alumine (2.5% poids).

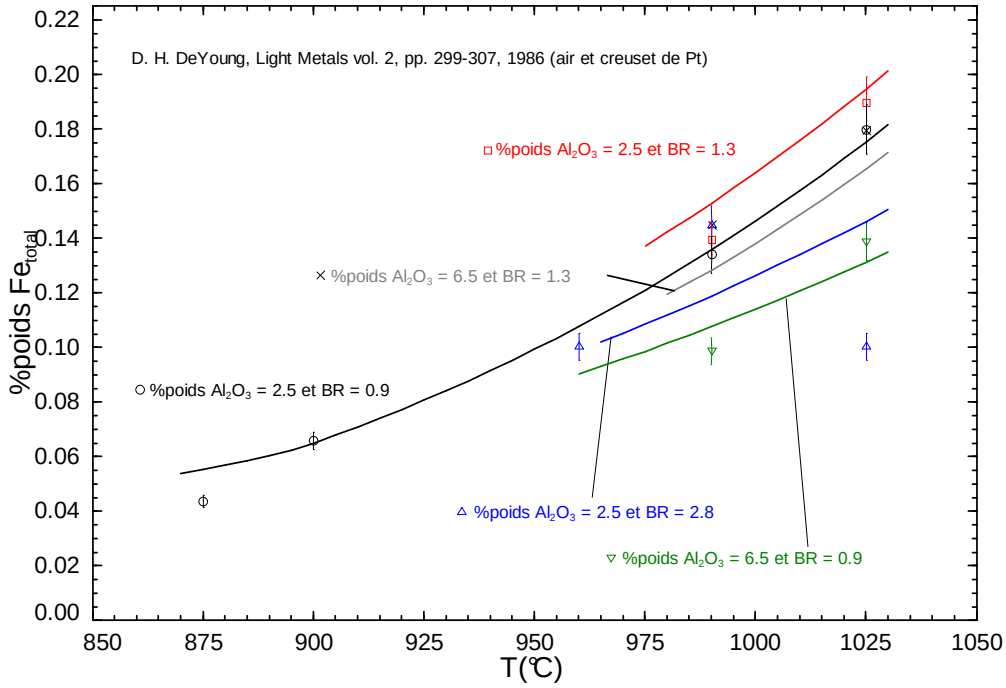


FIGURE 5-10 : Solubilité du fer total (ajouté sous forme de Fe_2O_3) calculée avec $P(O_2)$ = 0.21 atm dans des bains cryolithiques ($NaF\text{-}AlF_3\text{-}CaF_2\text{-}Al_2O_3$) contenant 1% poids de CaF_2 et ayant un BR et une teneur en alumine variables.

CHAPITRE 6 APPLICATIONS DU MODÈLE

L'objectif du développement d'un modèle thermodynamique pour le système Na^{+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ca^{2+} // F^{-}, O^{2-}, Va^{-} est de supporter la modélisation du comportement du bain cryolithique dans les cuves d'électrolyse lors de l'usage d'anodes inertes en apportant un outil donnant les solubilités ainsi que les équilibres et les propriétés thermodynamiques. Ce chapitre se veut une illustration des utilisations possibles du modèle ainsi que des prédictions obtenues. Comme le modèle est incomplet (Ni et Cu ne sont pas incorporés dans la banque de données), les résultats présentés sont préliminaires si une anode à base de Ni-Cu-Fe-O est utilisée. Plus précisément, pour les calculs faits dans ce chapitre une anode de ferrite de nickel ($NiFe_2O_4$) sans cuivre ajouté est considérée et les composés du nickel sont considérés comme étant insolubles dans le bain cryolithique. Les mesures de De Young [17] montrent que le fer est moins soluble dans l'électrolyte lorsque ajouté sous forme de $NiFe_2O_4$ plutôt que sous forme de Fe_2O_3, les résultats présentés dans les sections suivantes surestime donc probablement la solubilité du fer.

Le chapitre précédent ayant mis en évidence l'influence du ratio cryolithique et de la teneur en alumine sur la solubilité du fer dans l'électrolyte, ce chapitre se concentre sur les réactions à l'anode et à la cathode pour une composition du bain cryolithique fixée.

6.1 Nouvelles conditions d'opération

Le bain typiquement utilisé avec les anodes de carbone a une valeur de CR d'environ 2.2 et une teneur en alumine d'environ 2.5% poids. Les figures 5-2 et 5-6 montrent que lors de l'usage d'anodes inertes, la teneur du bain en alumine pourrait être plus élevée pour diminuer la solubilité du fer de l'anode dans la cryolithe fondue. Aussi, les figures 5-3 et 5-7 montrent qu'une valeur de CR plus faible que 2.2 pourrait être avantageuse par rapport à la solubilité du fer ; ce qui permettrait en plus de diminuer la température d'opération des cuves. Pour les exemples qui suivent, la composition du bain cryolithique a été fixée à CR = 1.8 et %poids Al_2O_3 = 3.5. Pour cette composition, la température de liquidus calculée est de 892°C et la température d'opération a été fixée à 910°C, soit 18°C de surchauffe.

6.2 Modélisation d'une cuve d'électrolyse

La modélisation d'une cuve d'électrolyse en opération avec une anode inerte fait intervenir plusieurs facteurs difficiles à définir. Une cuve au démarrage contient un électrolyte sans fer dissout. Une fois mise en opération, le fer de l'anode sera dissout graduellement dans le bain cryolithique et il est thermodynamiquement probable que la spinelle dissolve l'alumine ou le fluorure d'aluminium du bain à sa surface=. À la cathode, toujours au démarrage, l'aluminium métallique sera déposé avant que le fer ne diffuse dans l'électrolyte jusqu'à la zone cathodique. Une fois en régime permanent, la modification de composition à la surface de l'anode modifiera légèrement la réaction de celle-ci avec le bain cryolithique. Ce dernier contiendra une certaine proportion de fer, ce qui influencera la réaction cathodique. Le schéma de la figure 6-1 est une illustration simple du passage du régime transitoire (démarrage) au régime permanent.

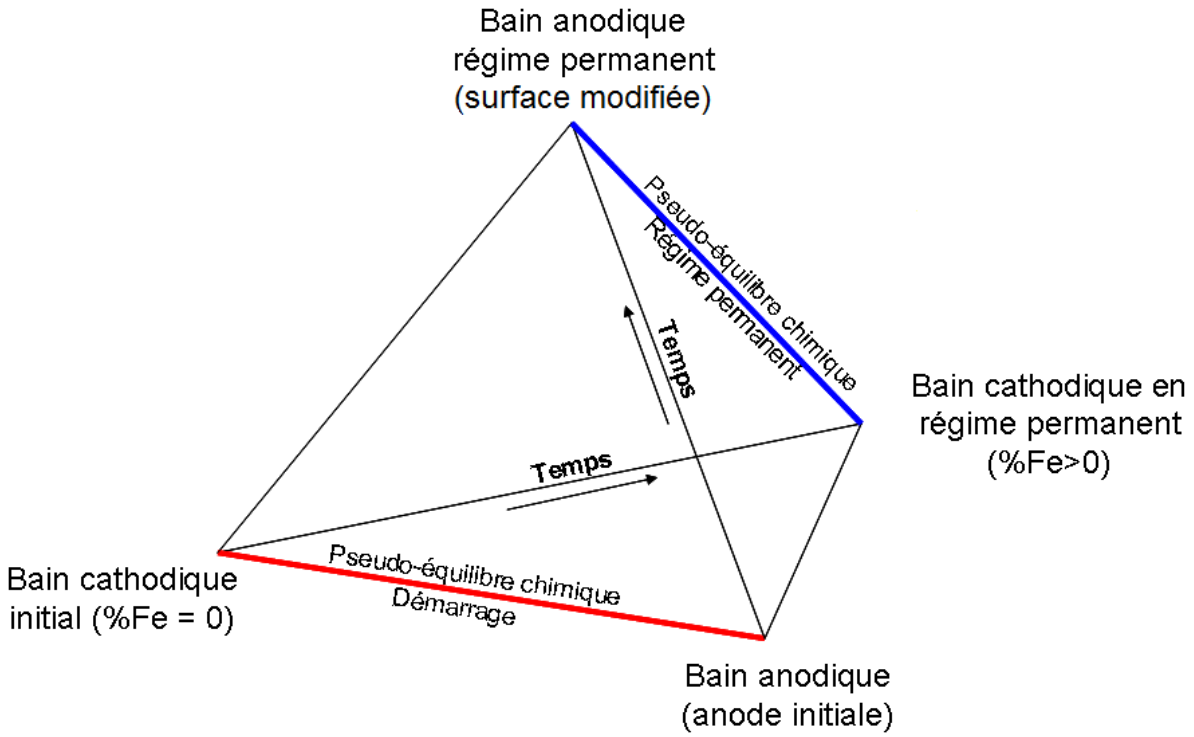


FIGURE 6-1 : Schématisation des équilibres dans une cuve d'électrolyse en opération.

6.3 Réaction à l'anode

Lors de l'utilisation d'une anode inerte, la réaction globale de décomposition de l'alumine est :

$$2Al_2O_{3(dissout)} \rightarrow 4Al_{(l)} + 3O_{2(g)} \qquad \Delta G^0_{960°C} = 2568 \text{ kJ/mol} \qquad (6\text{-}1)$$

La production de quatre moles d'aluminium à partir de deux moles d'alumine (Al_2O_3) requiert le transport de douze moles d'électrons de l'anode vers la cathode ($4Al^{3+}_{(Al_2O_3)} \rightarrow 4Al^0_{(l)}$) par le circuit externe. Le potentiel appliqué aux cuves d'électrolyse induit le courant nécessaire à ce transport. Le déséquilibre de charges causé par ce courant est compensé dans l'électrolyte par la migration de certains cations de la région anodique vers la région cathodique et par la migration de certains anions de la région cathodique vers la région anodique. Le nombre de transport de chaque ion dans le bain donne la fraction de charge portée par celui-ci. Pour les bains cryolithiques de base Na^+, Al^{3+}, Ca^{2+} // F^-, O^{2-}, il est raisonnable de faire l'hypothèse que seuls les ions Na^+ et F^- sont porteurs de charge (*i.e.* se déplacent dans le bain) et que 90% de la charge est portée par les cations Na^+ [120, 121]. Les ions Na^+ se déplacent vers la cathode et les ions F^- vers l'anode. Pour simuler la réaction à l'anode en présence de courant, la teneur en sodium du bain au voisinage de l'anode doit diminuer et la teneur en fluor au voisinage de l'anode doit augmenter pour un transfert instantané de courant (électrons).

6.3.1 Cas des anodes de carbone

L'effet d'anode survient lorsque la teneur en alumine du bain est trop faible. Les fluorures du bain cryolithique sont alors décomposés et du $CF_{4(g)}$ est formé plutôt que $CO_{2(g)}$. Une poche de gaz se forme alors entre l'anode et la cathode provoquant une augmentation soudaine de la surtension. Cet effet est particulièrement préoccupant en présence d'anodes de carbone en raison des pertes d'énergie associées et des gaz très toxiques (CF_4 et C_2F_6) produits. Lorsque l'effet d'anode survient, le potentiel de CO_2 diminue et celui de CF_4 augmente.

6.3.2 Cas des anodes inertes

Dans le cas d'une anode inerte, le potentiel d'O_2 diminue et ceux de F et F_2 augmentent (figure 6-4). Le potentiel du gaz produit par la réaction d'anode (CO_2 pour les anodes de carbone et O_2

pour les anodes inertes) diminue significativement lors de l'effet d'anode car la quantité d'alumine dans le bain devient trop faible pour que la réaction d'anode ait lieu (*i.e.* le bain plutôt que l'alumine est électrolysé).

La figure 6-2 montre la quantité de fer dissoute dans le bain en fonction du courant à 910°C et 1 atm pour 100g de bain à la composition fixée (CR = 1.8 et %poids Al_2O_3 = 2, 3.5 et 5) réagissant avec 50g d'anode (spinelle) et -0.9A mol de Na^+ et 0.1A mol de F^- où A désigne est le nombre de moles d'électrons transférées.

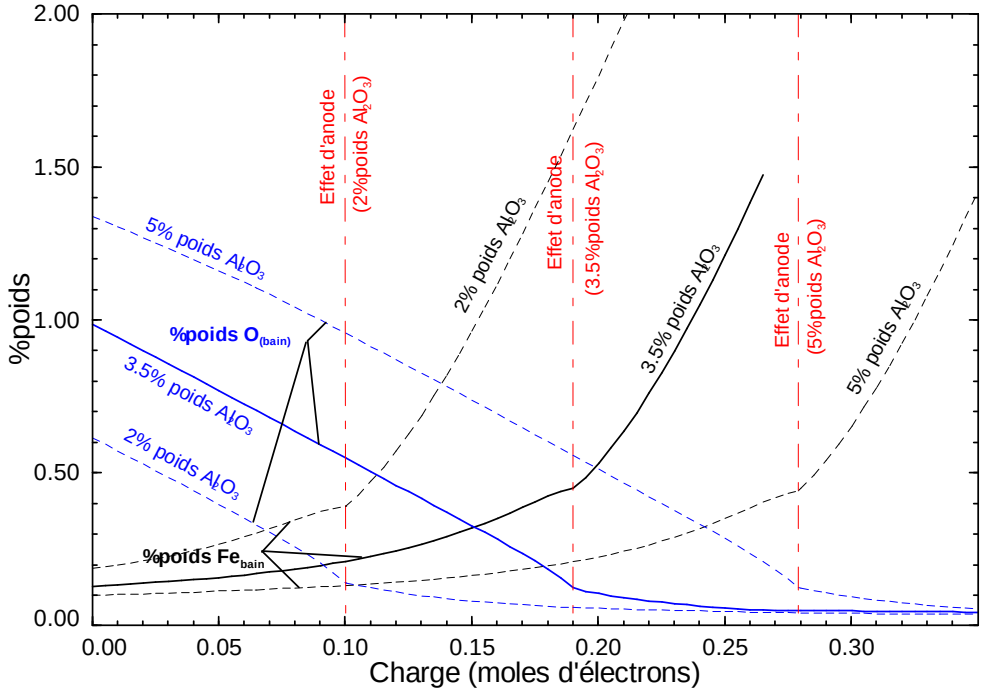


FIGURE 6-2 : %poids de fer total et %poids d'oxygène total dissout dans un bain cryolithique avec CR=1.8 et %poids Al_2O_3 = 2, 3.5 et 5 à 910°C et 1 atm en fonction du courant (moles d'électrons (e^-) transférées entre l'anode et la cathode).

Lors de l'effet d'anode, la teneur en fer du bain augmente significativement. Plus la teneur du bain en alumine est élevée, plus la charge nécessaire pour qu'un effet d'anode survienne est grande.

La figure 6-3 présente la variation de masse (pour une masse initiale de 50g) de l'anode de ferrite de nickel (spinelle) en contact avec le bain cryolithique ainsi que sa variation de composition

massique. Les lignes pointillées indiquent la composition stœchiométrique de la spinelle $NiFe_2O_4$.

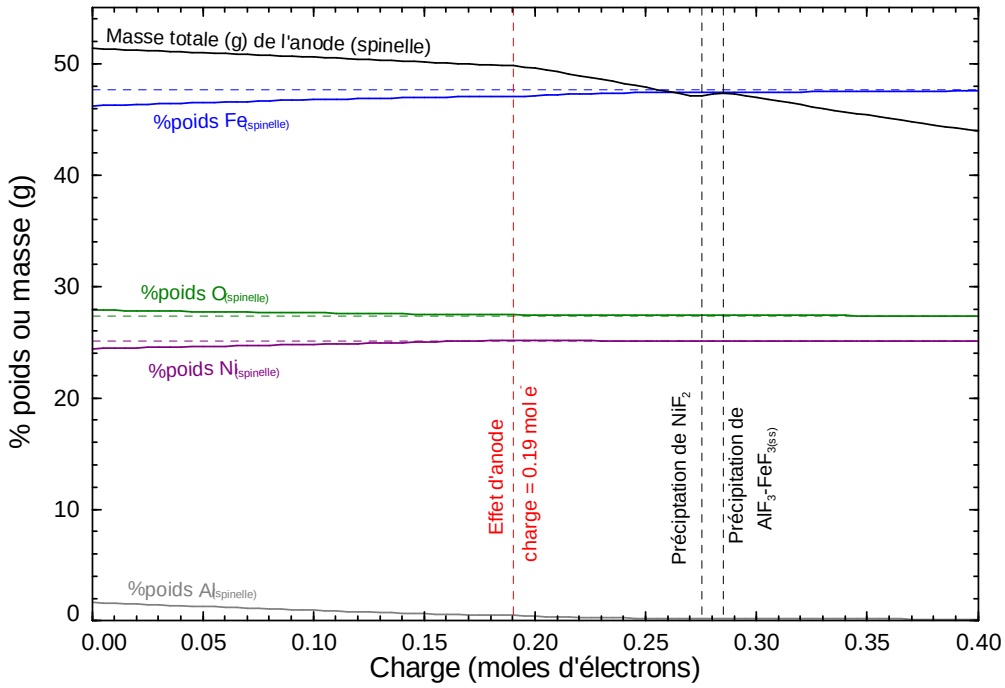


FIGURE 6-3 : Évolution de la masse et de la composition de l'anode (spinelle) pour un bain cryolithique ayant un CR de 1.8 et contenant 3.5%poids d'alumine à 910°C et 1 atm en fonction du courant (charge transférée entre l'anode et la cathode).

Il faut noter qu'en l'absence de courant appliqué, l'anode réagit avec le bain et dissout de l'aluminium sur les sites octaédriques et tétraédriques de sa structure aux dépens du fer et du nickel. Cette réaction peut former une couche de passivation diminuant la réactivité de l'anode avec le bain. Toutefois, cette couche composée d'aluminates diminue la conductivité de l'anode.

Lors d'un effet d'anode, les vapeurs du bain seront principalement composées de fluor (F et F_2), comme le montre la figure 6-4.

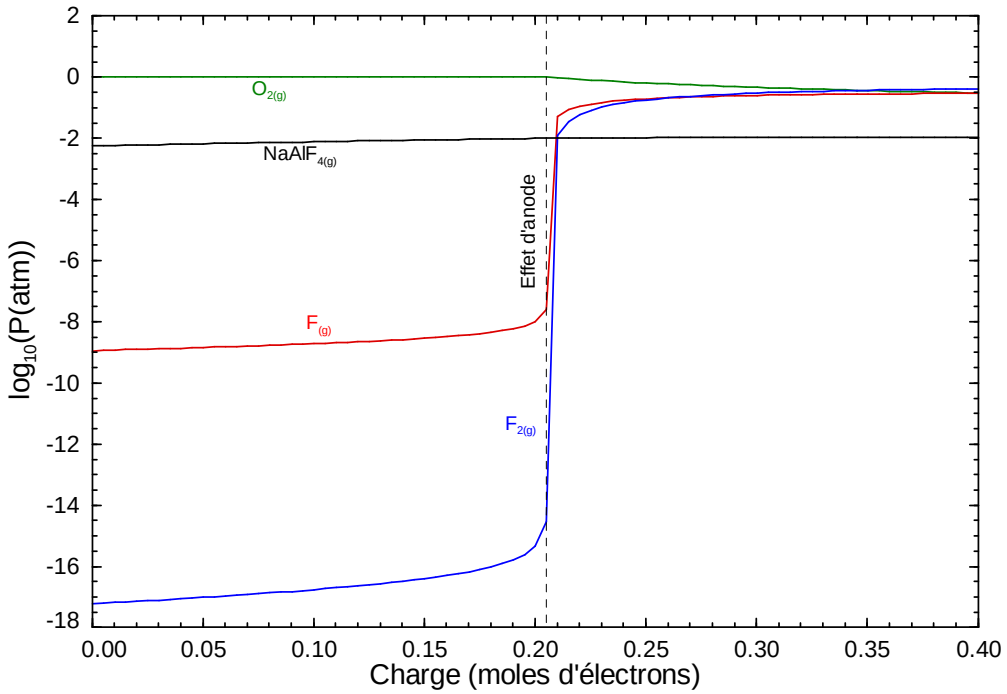


FIGURE 6-4 : Évolution de gaz du bain cryolithique (CR = 1.8, %poids Al_2O_3 = 3.5) sans fer lors de l'effet d'anode en fonction de la charge imposée à 910°C et P = 1 atm.

Si ce gaz entre en contact avec l'anode, il pourrait l'endommager. D'après le modèle thermodynamique développé, si ce gaz entre en contact avec l'anode, une phase liquide pourra se former de même que la solution solide AlF_3-FeF_3 et NiF_2 solide. Pour des raisons de cinétique, il est peu probable que les phases solides se forment lors d'un effet d'anode compte tenu de la durée de celui-ci. Les phases solides pourraient toutefois se former dans les pores de l'anode où le potentiel du gaz peut atteindre des valeurs relativement élevées lorsqu'il s'accumule. La phase liquide formée est riche en Fe^{3+}, majoritairement sous forme de FeF_3 (66 %poids) et de Fe_2O_3 (32 %poids). La composition des phases formées lors du contact du gaz avec l'anode inerte pourra être différente une fois le modèle complété. Plus particulièrement, la phase liquide formée pourra contenir Ni et Cu. La composition du gaz dégagé devrait toutefois être très semblable.

6.4 Réaction à la cathode

À la cathode, le bain cryolithique s'enrichit en aluminium jusqu'à ce que l'activité du métal dissout soit suffisamment élevée pour avoir précipitation d'aluminium liquide à la cathode. La figure 6-5 présente les phases précipitant dans le bain cryolithique (CR= 1.8, %poids Al_2O_3 = 3.5 et ayant préalablement réagi avec l'anode de $NiFe_2O_4$) entre l'anode et la cathode à une température de 910°C. Les calculs présentés simulent une cuve d'électrolyse en régime permanent (*i.e.* le bain cryolithique contient déjà du fer).

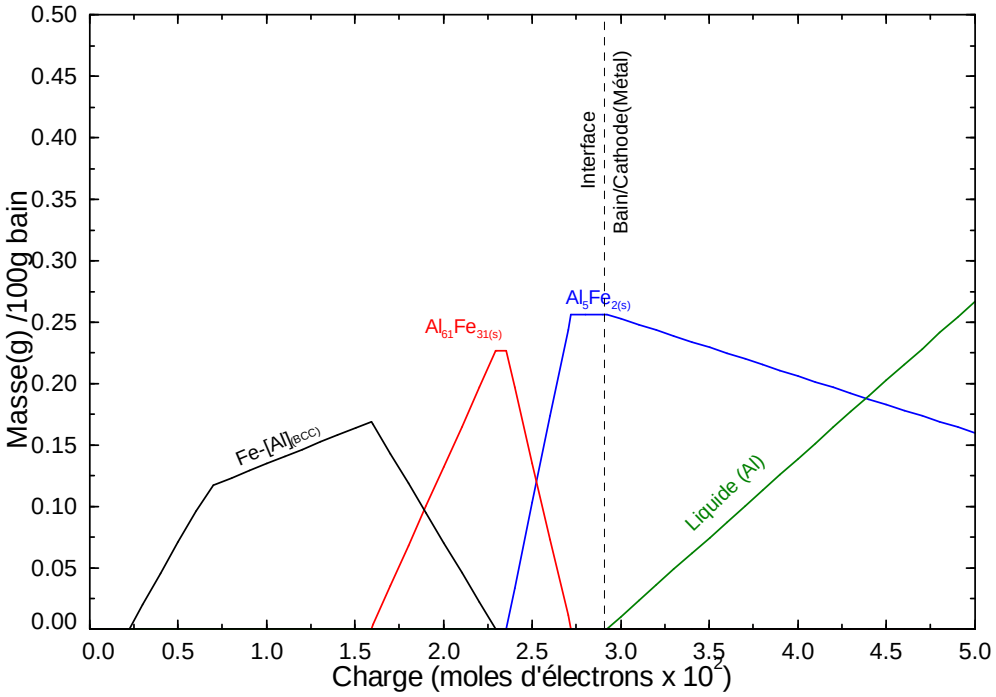


FIGURE 6-5 : Phases précipitant dans une cuve d'électrolyse (CR = 1.8 et %poids Al_2O_3 = 3.5) à 910°C entre l'anode et la cathode en régime permanent.

La figure 6-5 montre que plusieurs phases solides précipitent dans le bain suite à la présence de fer dissout à mesure que l'activité de l'aluminium augmente (vers la cathode).

6.5 Effet de la composition du bain cryolithique

Le choix d'une composition optimale pour le bain cryolithique n'est pas trivial. Travailler à très bas CR diminue la température de liquidus dans le système NaF-AlF_3, mais la solubilité de l'alumine diminue aussi significativement. Par exemple, pour une valeur de CR de 1.6, la solubilité de l'alumine dans le liquide NaF-AlF_3 à 960°C est de seulement 3.3% poids. La température de travail pour une teneur en alumine supérieure à 3.3% poids augmente donc significativement. Le tableau 6-1 présente l'activité de l'alumine et la solubilité du fer (en %poids) calculées à CR et %poids d'alumine fixés pour un bain cryolithique contenant 5%poids de CaF_2 et pour une surchauffe constante de 15°C (*i.e.* la température de travail choisie est 15°C au dessus de la température du liquidus pour la composition fixée).

Tableau 6-1 : Solubilité du fer total (%poids) et activité de l'alumine dans un bain cryolithique contenant 5%poids CaF_2 à CR et %poids d'alumine fixés pour une surchauffe constante de 15°C.

CR	T (°C) = $T_{liquidus}$ + 15°C	%poids Al_2O_3	$a_{Al_2O_3(corindon)}$	%poids Fe
2.2	960[a]	2.5	0.104	0.189
	954[a]	3.5	0.188	0.144
	947[a]	4.5	0.333	0.114
1.8	907[a]	2.5	0.223	0.100
	906[a]	3.5	0.448	0.0763
	929[b]	4.5	0.493	0.0899
1.6	855[a]	2.5	0.375	0.0691
	905[b]	3.5	0.439	0.0827
	951[b]	4.5	0.480	0.101

1.2	914[b]	2.5	0.356	0.100
	993[b]	3.5	0.412	0.135
	1065[b]	4.5	0.455	0.183

[a]Le liquidus de Na_3AlF_6 fixe la température de travail.

[b]Le liquidus d'Al_2O_3 fixe la température de travail.

Selon le tableau 6-1, une valeur de CR de 1.8 avec une teneur en alumine comprise entre 2.5%poids et 3.5%poids ou une valeur de CR de 1.6 avec une teneur en alumine de 2.5%poids pour un bain cryolithique contenant 5%poids de CaF_2 semblent optimiser la température de travail. Toutefois, l'activité de l'alumine doit être suffisamment élevée pour que la réaction globale dans la cuve (réaction (6-1)) soit favorisée. Elle peut être contrôlée via la teneur en alumine du bain.

CONCLUSION

L'objectif de ce travail était l'obtention d'un modèle thermodynamique donnant les propriétés thermodynamiques ainsi que les équilibres de phases dans le système cryolithique contenant du fer. Ce modèle constitue un outil pour la modélisation de l'électrolyse et le calcul des solubilités du fer dans le bain cryolithique lors de l'usage d'anodes inertes à base de ferrite et de nickel. Il est pertinent de souligner que le fer dissout dans les bains d'électrolyse provient des anodes inertes lors de leur usage, mais également des divers équipements pouvant être en contact avec le bain cryolithique, des anodes de carbone et parfois aussi du minerai, et que l'ajout du fer dans le modèle thermodynamique cryolithique peut être utile dans ce contexte également.

Les cations Fe^{2+} et Fe^{3+} ont pu être ajoutés au modèle du liquide pour le bain cryolithique. Les phases solides pures ont été évaluées de même que les solutions solides (utilisation du Compound Energy Formalism). La difficulté et la nouveauté des systèmes étudiés est la prise en compte des deux degrés d'oxydation du fer. En effet, la plupart des systèmes impliquant Fe^{2+} sont en fait des systèmes d'ordre supérieur car l'activité de Fe^{3+} n'est pas négligeable en raison de la réaction de dismutation $3Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+} + Fe^{0}_{(s) \text{ ou } \text{dissous}}$. En particulier, dans les systèmes d'oxydes, la sélection des données expérimentales fiables est difficile en raison de la sensibilité du fer au potentiel d'oxygène.

Une fois les données expérimentales judicieusement sélectionnées, le modèle du liquide pour les systèmes de fluorures binaires (FeF_2-FeF_3, NaF-FeF_2, NaF-FeF_3, CaF_2-FeF_3) et ternaires (NaF-FeF_2-AlF_3, NaF-FeF_3-AlF_3) impliquant le fer ainsi que le système d'oxydes ternaire Na-Fe-O (Na_2O-FeO, Na_2O-Fe_2O_3) ont été optimisés. Certains systèmes de fluorures pour lesquels des données expérimentales n'étaient pas disponibles ont été estimés à partir de systèmes chimiquement proches (FeF_2-AlF_3, CaF_2-FeF_2) ou on été supposés idéaux (FeF_3-AlF_3). Les systèmes réciproques Na^+, Al^{3+}, Fe^{3+} // F^-, O^{2-}, Va^- ; Na^+, Al^{3+}, Fe^{2+} // F^-, O^{2-}, Va^- et Na^+, Al^{3+}, Fe^{3+}, Ca^{2+} // F^-, O^{2-}, Va^- ont également été évalués à l'aide des données expérimentales disponibles.

Les propriétés thermodynamiques des nouveaux composés stœchiométriques ont été évaluées à partir des mesures sélectionnées ou estimées à l'aide de la méthode de Cantor (annexe 6). La

plupart des solutions solides impliquées (cryolithe, chiolite, AlF_3-FeF_3, weberite, $Ca(Fe,Al)F_5$), ont été modélisées à l'aide du Compound Energy Formalism. Enfin, le modèle de solution solide de la wustite (FeO-[Na_2O-Fe_2O_3]) a été modifié pour tenir compte de la solubilité du sodium.

La modélisation de la dissolution de Fe_2O_3 dans les bains cryolithiques est importante du point de vue pratique car les conditions à l'anode sont oxydantes (production d'O_2). Le modèle reproduit bien les données expérimentales pour des compositions diluées en fluorures ou oxydes de fer et des teneurs en alumine relativement élevées (>3% poids). Comme la solubilité du fer diminue lors de l'augmentation de la teneur en alumine, les bains cryolithiques utilisés avec des anodes inertes devraient avoir des teneurs en alumine plus élevées que celle des bains industriels utilisés avec des anodes de carbone (≈ 2.5% poids). Aussi, comme le maximum de solubilité du fer est atteint pour un ratio cryolithique (CR) voisin de 3, les bains choisis pourront être plus acides ou plus basiques. Un bain plus acide (*i.e.* ayant une plus grande teneur en AlF_3) est intéressant car la température d'opération des cuves pourrait être diminuée, ce qui serait avantageux d'un point de vue économique. Il serait toutefois important de vérifier l'hypothèse, faite dans le présent travail par manque de données expérimentales, que le solide FeOF ne précipite pas dans un bain cryolithique à faible CR.

Le modèle actuel, développé pour les applications impliquant les anodes inertes, est incomplet et les autres éléments composant ces nouvelles anodes (Ni, Cu) devront y être ajoutés. Les calculs préliminaires faits dans des bains cryolithiques ayant une composition optimisée pour l'usage d'anodes inertes donnent des résultats intéressants, particulièrement ils montrent que certains composés solides ($Fe_{(BCC)}$, $Al_{61}Fe_{31}$ et Al_5Fe_2) peuvent précipiter dans les cuves d'électrolyse. Aussi, les gaz produits lors de l'effet d'anode peuvent dégrader l'anode de ferrite de nickel.

Finalement, voici quelques recommandations :

A. Il serait intéressant de valider le modèle expérimentalement.

B. Certains auteurs [122, 123] rapportent que le fluor (F^-) peut se substituer à l'oxygène (O^{2-}) dans la structure spinelle, cet aspect devrait donc être exploré.

C. Les systèmes oxyfluorés FeF_2-FeO et FeF_3-Fe_2O_3 ainsi que leurs phases solides (Fe_2OF_2 (FeF_2-FeO), FeOF (FeF_3-Fe_2O_3) et la solution solide FeOF-FeF_2) devraient être estimés.

L’évaluation du solide FeOF est pertinente puisqu’il pourrait précipiter dans un bain cryolithique à bas CR.

D. La disponibilité de données expérimentales supplémentaires permettrait d’améliorer le modèle thermodynamique :

- Des mesures pour le système NaF-AlF_3.
- Des mesures pour les systèmes FeF_3-AlF_3 et FeF_2-AlF_3.
- Des mesures pour les systèmes oxyfluorés (FeF_2-FeO et FeF_3-Fe_2O_3).

BIBLIOGRAPHIE

[1] P. Chartrand et A. D. Pelton, "A predictive thermodynamic model for the Al-NaF-AlF_3-CaF_2-Al_2O_3 system," *Light Metals (Warrendale, PA, United States)*, pp. 245-252, 2002.

[2] A. D. Pelton, S. A. Degterov, G. Eriksson, C. Robelin, et Y. Dessureault, "The modified quasichemical model I - binary solutions," *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, vol. 31, no. 4, pp. 651-659, 2000.

[3] A. D. Pelton et P. Chartrand, "The modified quasi-chemical model: Part II. Multicomponent solutions," *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, vol. 32A, no. 6, pp. 1355-1360, 2001.

[4] P. Chartrand et A. D. Pelton, "The modified quasi-chemical model: part III. Two sublattices," *Metall. Mater. Trans. A FIELD Full Journal Title:Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, vol. 32A, no. 6, pp. 1397-1407, 2001.

[5] A. D. Pelton, P. Chartrand, et G. Eriksson, "The modified quasi-chemical model: Part IV. Two-sublattice quadruplet approximation," *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, vol. 32, no. 6, pp. 1409-1416, 2001.

[6] B. Sundman et J. Aagren, "A regular solution model for phases with several components and sublattices, suitable for computer applications," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 42, no. 4, pp. 297-301, 1981.

[7] W. Haupin et H. Kvande, "Thermodynamics of electrochemical reduction of alumina," *Light Metals (Warrendale, Pennsylvania)*, pp. 379-384, 2000.

[8] C. M. Hall, "Process of Reducing Aluminium by Electrolysis *00400766*, 1889. [En ligne]. Disponible: CAPLUS.

[9] J. D. Weyand, "Manufacturing processes used for the production of inert anodes," *Light Metals (Warrendale, PA, United States)*, vol. 2, pp. 321-39, 1986.

[10] J. N. Hryn et D. R. Sadoway, "Cell testing of metal anodes for aluminum electrolysis," *Light Metals (Warrendale, PA, United States)*, pp. 475-83, 1993.

[11] J. W. Cuthbertson et J. Waddington, "A study of the cryolite-alumina cell with particular reference to decomposition voltage," *Trans. Faraday Soc. FIELD Full Journal Title:Transactions of the Faraday Society*, vol. 32, pp. 745-60, 1936.

[12] J. Thonstad, "Anodic overvoltage on platinum in cryolite-alumina melts," *Electrochimica Acta*, vol. 13, no. 3, pp. 449-56, 1968.

[13] T. R. Beck, "A non-consumable metal anode for production of aluminum with low-temperature fluoride melts," *Light Metals (Warrendale, Pennsylvania)*, pp. 355-60, 1995.

[14] S. P. Ray, "Effect of Cell Operating Parameters on Performance of Inert Anodes in Hall-Heroult Cells," in *Light Metals 1987, Proceedings of the Technical Sessions at the TMS 116th Annual Meeting., Denver, CO*, 1987, pp. 367-380.

[15] H. Alder, "Electrolysis of a molten charge using incomsumable electrodes, 1974. [En ligne]. Disponible: http://www.patentstorm.us/patents/3960678.html. [Consulté le 20 octobre 2009].

[16] H. J. Klein, "Anodes for aluminum fusion electrolysis *2059866*, 1971. [En ligne]. Disponible: http://v3.espacenet.com. [Consulté le 20 octobre 2009].

[17] D. H. DeYoung, "Solubilities of oxides for inert anodes in cryolite-based melts," *Light Metals* vol. 2, pp. 299-307, 1986.

[18] E. Olsen, "Nickel Ferrite and Tin Oxide as Anode Materials for Aluminium Electrolysis," Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 1995.

[19] T. E. Jentoftsen, "Behaviour of Iron and Titanium Species in Cryolite-Alumina Melts," Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2000.

[20] O.-A. Lorentsen, "Behaviour of Nickel, Iron and Copper by Application of Inert Anodes in Aluminium Production," Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2000.

[21] R. H. Fowler et E. A. Guggenheim, in *Statistical Thermodynamics*, Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press, 1939, pp. 350-366.

[22] M. Temkin, "Mixtures of fused salts as ionic solutions," *Acta Physicochimica URSS*, vol. 20, pp. 411-420, 1945.

[23] K. Grjotheim, "Contribution to the Theory of the Aluminum Electrolysis," NTH-Trondheim, Norway, 1956.

[24] A. D. Pelton et M. Blander, "Computer-assisted analysis of the thermodynamic properties and phase diagrams of slags," *Metallurgical Slags Fluxes, International Symposium, Proceedings*, vol. 2, pp. 281-294, 1984.

[25] P. Chartrand et A. D. Pelton, "On the choice of "geometric" thermodynamic models," *Journal of Phase Equilibria*, vol. 21, no. 2, pp. 141-147, 2000.

[26] A. D. Pelton, "A general "geometric" thermodynamic model for multicomponent solutions," *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. FIELD Full Journal Title:CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, vol. 25, no. 2, pp. 319-328, 2001.

[27] P. Chartrand et A. D. Pelton, "The modified quasi-chemical model: Part III. Two sublattices," *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, vol. 32, no. 6, pp. 1397-1407, 2001.

[28] A. T. Dinsdale, "SGTE data for pure elements," *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, vol. 15, no. 4, pp. 317-425, 1991.

[29] M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald, et A. N. Syverud, *JANAF Thermochemical Tables*, vol. 14, 3e éd.: American Institute of Physics, 1985.

[30] "FactSage™ Database Documentation," vol. 2009, no. 5 novembre. [En ligne]. Disponible: http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/. [Consulté le Date Accessed].

[31] P. P. Edwards et C. N. R. Rao, "Alkali metal-alkali halide solutions," in *The Metallic and Nonmetallic States of Matter*, London, UK: Taylor and Francis, 1985, pp. 145-158.

[32] E. Tixhon, E. Robert, et B. Gilbert, "Molten KF-AlF_3 system: a study by Raman spectroscopy," *Applied Spectroscopy*, vol. 48, no. 12, pp. 1477-1482, 1994.

[33] B. Gilbert, E. Robert, E. Tixhon, J. E. Olsen, et T. Oestvold, "Acid-base properties of cryolite based melts with, CaF_2, MgF_2 and Al_2O_3 additions. A comparison between Raman and vapor pressure measurement," *Light Metals (Warrendale, Pennsylvania)*, pp. 181-194, 1995.

[34] B. Gilbert, E. Robert, E. Tixhon, J. E. Olsen, et T. Oestvold, "Structure and Thermodynamics of NaF-AlF_3 Melts with Addition of CaF_2 and MgF_2," *Inorganic Chemistry*, vol. 35, no. 14, pp. 4198-4210, 1996.

[35] B. Gilbert et T. Materne, "Reinvestigation of molten fluoroaluminate Raman spectra: the question of the existence of fluoroaluminate (AlF_5^{2-}) ions," *Applied Spectroscopy*, vol. 44, no. 2, pp. 299-305, 1990.

[36] E. Robert, J. E. Olsen, V. Danek, E. Tixhon, T. Oestvold, et B. Gilbert, "Structure and Thermodynamics of Alkali Fluoride-Aluminum Fluoride-Alumina Melts. Vapor Pressure, Solubility, and Raman Spectroscopic Studies," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 46, pp. 9447-9457, 1997.

[37] T. G. Tsiklauri, E. G. Ippolitov, B. M. Zhigarnovskii, et S. V. Petrov, "Phase diagrams for the barium fluoride-iron(II) fluoride and iron(II) fluoride-iron(III) fluoride systems," *Soobshcheniya Akademii Nauk Gruzinskoi SSR*, vol. 69, no. 3, pp. 593-596, 1973.

[38] A. M. Azad et O. M. Sreedharan, "Comparative e.m.f. study of CaF2 and β-alumina cells with Ni/NiF2 and Fe/FeF2 or Cr/CrF2 electrodes," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 17, no. 5, pp. 949-955, 1987.

[39] G. Chattopadhyay, M. D. Karkhanavala, et M. S. Chandrasekharaiah, "Standard free energies of formation of metal fluorides by the solid electrolytic galvanic cell method. I. Metal difluorides," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 122, no. 3, pp. 325-7, 1975.

[40] K. Jellinek et A. Rudat, "The fluorine tension of metal fluorides and the chemical constants for fluorine and hydrogen fluorido," *Z. anorg. allgem. Chem.*, vol. 175, pp. 281-320, 1928.

[41] A. N. Bagshaw, "Thermodynamic properties of iron(II) fluoride studied by an emf. method. Comments," *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, vol. 46, no. 6, pp. 1630-1, 1972.

[42] A. S. Vecher, L. A. Golynskaya, et O. P. Bulko, "Variation in phosphorus-containing compounds in the initial period of lupine seed germination," *Vestsi Akademii Navuk BSSR, Seryya Biyalagichnykh Navuk*, no. 2, pp. 68-72, 1970.

[43] S. C. Schaefer, "Free energies of formation of ferrous and ferric fluoride by electromotive force measurements," Albany Metall. Res. Cent.,Bur. Mines,Albany,OR,USA., Rapport technique, 1975.

[44] N. L. Lofgren et E. J. McIver, "Thermodynamic properties of some fluoride systems," U.K. At. Energy Authority,Harwell,UK., Rapport technique, 1966.

[45] A. D. Mah et L. B. Pankratz, "Contributions to the data on theoretical metallurgy. XVI. Thermodynamic properties of nickel and its inorganic compounds," *Bulletin - United States, Bureau of Mines*, vol. 668, pp. 125 pp, 1976.

[46] T. L. Markin, "Galvanic cells reversible to fluoride ions," in *Electromotive Force Meas. High-Temp. Syst., Proc. Symp.*, 1968, pp. 91-7.

[47] W. H. Skelton et J. W. Patterson, "Free energy determinations by solid galvanic cell measurements for selected metal, metal-fluoride reactions," *Journal of the Less-Common Metals*, vol. 31, no. 1, pp. 47-60, 1973.

[48] I. D. Sorokin, L. N. Sidorov, M. I. Nikitin, et E. V. Skokan, "Mass-spectrometric determination of the enthalpies of dissociation of gaseous complex fluorides into neutral and charged particles. V. Heats of formation of trifluoroferrate (FeF3-) and tetrafluoroferrate (FeF4-)," *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, vol. 41, no. 1-2, pp. 45-54, 1981.

[49] H. G. Johansen, A. Sterten, et J. Thonstad, "The phase diagrams of the systems trisodium hexafluoroaluminate-iron oxide (Fe0.947O) and trisodium hexafluoroaluminate-iron(II)

fluoride and related activities of iron(II) fluoride from emf. measurements," *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 43, no. 5, pp. 417-20, 1989.

[50] M. Samouel, "Crystallization equilibriums in eleven binary systems of simple fluorides. Syntheses in the solid state and crystallographic identification of the double fluorides discovered," *Revue de Chimie Minerale*, vol. 8, no. 4, pp. 537-557, 1971.

[51] W. Biltz et E. Rahlfs, "Systematic affinity principle. XLV. The reaction possibility through lattice enlargement and ammonia complexes with fluorides," *Zeitschrift Fur Anorganische und Allgemeine Chemie*, vol. 166, pp. 351-376, 1927.

[52] N. I. Kuznetsova, D. D. Ikranii, O. I. Balashova, et V. S. Sidorov, "Phase diagram of iron difluoride-lanthanide trifluoride systems (lanthanide = neodymium, gadolinium, holmium, lutetium)," *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, vol. 32, no. 11, pp. 2794-2796, 1987.

[53] G. Bardi, B. Brunetti, et V. Piacente, "Vapor Pressure and Standard Enthalpies of Sublimation of Iron Difluoride, Iron Dichloride, and Iron Dibromide," *J. Chem. Eng. Data FIELD Full Journal Title:Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 41, no. 1, pp. 14-20, 1996.

[54] L. V. Zhuravleva, A. S. Alikhanyan, et L. N. Sidorov, "Vapor pressure of iron di- and trifluoride," *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, vol. 50, no. 5, pp. 1349, 1976.

[55] R. A. Kent et J. L. Margrave, "Mass spectrometric studies at high temperatures. VIII. The sublimation pressure of iron(II) fluoride," *J. Am. Chem. Soc. FIELD Full Journal Title:Journal of the American Chemical Society*, vol. 87, no. 21, pp. 4754-6, 1965.

[56] H. G. Johansen, "Jern Som Forurensningselement i Aluminiumelektrolysen," Norwegian Technical University (NTU), Trondheim, 1975.

[57] G. K. Johnson, "The enthalpy of formation of ferric fluoride by fluorine bomb calorimetry," *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 13, no. 5, pp. 465-469, 1981.

[58] V. S. Pervov, A. G. Muravina, et S. A. Ryabov, "Fluorine calorimetry. Determination of the enthalpy of formation of iron trifluoride," *Doklady Akademii Nauk SSSR*, vol. 257, no. 2, pp. 405-408, 1981.

[59] S. C. Schaefer et N. A. Gokcen, "Thermodynamic properties of ferrous and ferric fluoride by electromotive force measurements," *High Temperature Science*, vol. 14, no. 3, pp. 153-159, 1981.

[60] L. Domange, "Reaction in equilibrium of water vapor, at high temperatures, with some metallic fluorides," *Annali di Chimica Applicata*, vol. 7, pp. 225-97, 1937.

[61] M. Samouel et A. De Kozak, "Quaternary iron(III), barium and manganese(III) fluorides. Structural relations among phases derived from b-barium iron(III) fluoride," *Revue de Chimie Minerale*, vol. 15, no. 3, pp. 268-277, 1978.

[62] K. F. Zmbov et J. L. Margrave, "Mass spectrometric studies at high temperatures. XV. Sublimation pressures of chromium, manganese, and iron trifluorides and the heat of dissociation of Fe2F6(g)," *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 29, no. 3, pp. 673-680, 1967.

[63] L. V. Zhuravleva, A. S. Alikhanyan, et L. N. Sidorov, "Enthalpies of formation of sodium iron fluoride (NaFeF3 and NaFeF4)," in *Vses. Konf. Kalorim., [Rasshir. Tezisy Dokl.], 7th*, vol. 2, 1977, pp. 322-4.

[64] R. E. Thoma, "Phase diagrams of binary and ternary fluoride systems," *Advances in Molten Salt Chemistry*, vol. 3, pp. 275-455, 1975.

[65] G. S. Petrov, R. A. Vecher, et A. A. Vecher, "Thermodynamic properties of iron(II) fluoride FeF2 and sodium trifluoroferrate(II) NaFeF3," *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, vol. 52, no. 4, pp. 1082-4, 1978.

[66] E. M. Levin, C. R. Robbins, et H. F. McMurdie, *Phase Diagrams for ceramists*, Columbus, Ohio: The american ceramic society, 1964.

[67] J. Chassaing, "Fluorides of gallium and an alkali metal. Double and triple salts," *Revue de Chimie Minerale*, vol. 5, no. 6, pp. 1115-54, 1968.

[68] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Crystallographica, Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, vol. 32, no. 5, pp. 751-767, 1976.

[69] I. Nerad et E. Miksikova, "Thermochemical properties of the Fe-analogue of cryolite, Na3FeF6," *Central European Journal of Chemistry*, vol. 5, no. 2, pp. 508-515, 2007.

[70] L. Kosa, I. Mackova, et F. Simko, "Determination of the enthalpy of fusion of Na3FeF6," *Chemical Papers*, vol. 61, no. 3, pp. 221-223, 2007.

[71] S. Cantor, B. F. Hitch, et D. E. Heatherly, "Molten sodium tetrafluoroborate as a reaction medium; thermochemistry of Na3M(III)F6 and Na5M(III)3F14 (M = Al and Cr)," *Proceedings International Symposium on Molten Salts*, pp. 417-434, 1976.

[72] K. Knox et S. Geller, "Ferrimagnetic fluoride-Na5Fe3F14," *Physical Review*, vol. 110, pp. 771-2, 1958.

[73] A. Tressaud, J. Portier, R. De Pape, et P. Hagenmuller, "Systems MF-FeF3 (M = lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium, thallium, NH4)," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 2, no. 2, pp. 269-277, 1970.

[74] N. Puschin et A. Baskow, "Das Gleichgewicht in bindren Systemen einiger Fluorverbindungen," *Zeitschrift f|r anorganische Chemie*, vol. 81, no. 1, pp. 347-363, 1913.

[75] P. Chartrand et A. D. Pelton, "Thermodynamic evaluation and optimization of the LiF-NaF-KF-MgF_2-CaF_2 system using the modified quasi-chemical model," *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, vol. 32A, no. 6, pp. 1385-1396, 2001.

[76] W. J. Croft et M. Kestigian, "Crystallographic phase transformation of ferric fluoride," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 115, no. 6, pp. 674, 1968.

[77] L. L. Boyer, M. J. Mehl, et D. Finkenstadt, "Structural distortions in AlF3: A test for density-functional methods," *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 75, no. 13, pp. 132103/1-132103/4, 2007.

[78] K. N. Semenenko, T. N. Naumova, L. N. Gorokhov, G. A. Semenova, et A. V. Novoselova, "Reaction between aluminum and ferric chlorides," *Doklady Akademii Nauk SSSR*, vol. 154, no. 1, pp. 169-170, 1964.

[79] R. De Pape et J. Ravez, "CaF2-FeF2, SrF2-FeF2, and BaF2-FeF2 systems. The fluorides BaFeF4 and Ba2FeF6," *Bulletin de la Societe Chimique de France*, no. 10, pp. 3284-3294, 1966.

[80] J. Ravez, J. Viollet, R. De Pape, et P. Hagenmuller, "MF2-FeF3(M = barium, strontium, calcium) systems, alkaline-earth fluoroferrites," *Bulletin de la Societe Chimique de France*, no. 4, pp. 1325-1331, 1967.

[81] P. Dahlke, B. Peschel, et D. Babel, "On x-ray single crystal studies of Na2FeAlF7, Na2MIIGaF7 (MII = Ni, Zn), and Na2ZnFeF7 and the structural chemistry of weberites," *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, vol. 624, no. 6, pp. 1003-1010, 1998.

[82] O. Yakubovich, V. Urusov, W. Massa, G. Frenzen, et D. Babel, "Structure of sodium iron fluoride (Na2Fe2F7) and structural relations in the family of weberites Na2MIIMIIIF7," *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, vol. 619, no. 11, pp. 1909-19, 1993.

[83] F. Simko, I. Proks, V. Danek, M. Boca, et M. Chrenkova, "The dissolution of FeO and FeF3 in cryolite," *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie (Muenchen, Germany)*, vol. 218, no. 10, pp. 1213-1223, 2004.

[84] G. M. Kale et S. Srikanth, "Electrochemical determination of the Gibbs energy of formation of Na₂Fe₂O₄ and Na₃Fe₅O₉ employing Na-β-Al₂O₃ solid electrolyte," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, no. 1, pp. 175-180, 2000.

[85] L. Zhang, D. J. Fray, J. C. Dekeyser, et F. De Schutter, "Reference electrode of simple galvanic cells for developing sodium sensors for use in molten aluminum," *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, vol. 27B, no. 5, pp. 794-800, 1996.

[86] S. Yamaguchi, Y. Kaneko, et Y. Iguchi, "Activity measurements of sodium oxide in sodium oxide-ferric oxide system by EMF method using sodium beta alumina as a solid electrolyte," *Transactions of the Japan Institute of Metals*, vol. 28, no. 12, pp. 986-93, 1987.

[87] W. Dai, S. Seetharaman, et L. I. Staffansson, "A thermodynamic study of the system Fe-Na-O," *Scandinavian Journal of Metallurgy*, vol. 13, no. 1, pp. 32-8, 1984.

[88] A. R. West, "Sodium aluminate (NaAlO2) and sodium ferrite (NaFeO2) polymorphism," *Nature (London) FIELD Full Journal Title:Nature (London, United Kingdom)*, vol. 249, no. 5454, pp. 245-6, 1974.

[89] J. Thery et R. Collongues, "The preparation and properties of sodium ferrites," *Compt. rend.*, vol. 247, pp. 2003-6, 1958.

[90] R. Collongues et J. Thery, "Preparation and properties of sodium ferrites," *Bulletin de la Societe Chimique de France*, pp. 1141-1144, 1959.

[91] A. U. Christensen, K. C. Conway, et K. K. Kelley, "High-temperature heat contents and entropies of aluminates and ferrites of lithium and sodium, and of lithium titanate," *Bur. Mines Rep. Invest. FIELD Full Journal Title:Bureau of Mines Report of Investigations*, vol. No. 5565, pp. 7 pp, 1960.

[92] J. L. Margrave et R. T. Grimley, "The high-temperature heat contents of sodium ferrite and alpha -aluminum oxide," *J. Phys. Chem. FIELD Full Journal Title:Journal of Physical Chemistry*, vol. 62, pp. 1436-8, 1958.

[93] J. Thery, "Alkali metal ferrates and their hydrolysis products," *Ann. Chim. (Paris) FIELD Full Journal Title:*, vol. 7, pp. 207-38, 1962.

[94] A. Tschudy, H. Kessler, et A. Hatterer, "Products of the reaction of gaseous sodium on a-iron(III) oxide or a- and b-sodium ferrate(III)," *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie B: Sciences Physiques*, vol. 277, no. 16, pp. 687-90, 1973.

[95] N. P. Bhat et H. U. Borgstedt, "Thermodynamic stability of sodium iron oxide (Na4FeO3) and threshold oxygen levels in sodium for the formation of this compound on AISI 316 surfaces," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 158, pp. 7-11, 1988.

[96] J. Huang, T. Furukawa, et K. Aoto, "Thermodynamic study of sodium-iron oxides. Part I. Mass spectrometric study of Na-Fe oxides," *Thermochimica Acta*, vol. 405, no. 1, pp. 61-66, 2003.

[97] W. Dai, S. Seetharaman, et L. I. Staffansson, "Phase-relationships in the system iron-sodium-oxygen," *Metallurgical Transactions B: Process Metallurgy*, vol. 15B, no. 2, pp. 319-27, 1984.

[98] J. M. Stuve, L. B. Pankratz, et D. W. Richardson, "Thermodynamic properties of (Na2O)4.Fe2O3, 6.deg. to 1,200.deg. K," Albany Metall. Res. Cent.,Bur. Mines,Albany,OR,USA., Rapport technique, 1971.

[99] T. B. Lindemer, T. M. Besmann, et C. E. Johnson, "Thermodynamic review and calculations - alkali metal oxide systems with nuclear fuels, fission products, and structural materials," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 100, no. 1-3, pp. 178-226, 1981.

[100] J. Thery, A. M. Lejus, D. Briancon, et R. Collongues, "Structure and properties of alkaline aluminates," *Bulletin de la Societe Chimique de France*, pp. 973-975, 1961.

[101] R. Knick et E. J. Kohlmeyer, "The fusion properties of mixtures of sodium carbonate and ferric oxide," *Z. Anorg. Allg. Chem. FIELD Full Journal Title:Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, vol. 244, pp. 67-84, 1940.

[102] J. M. Claude, A. M. El Balkhi, F. Jeannot, C. Gleitzer, et J. Aubry, "System Fe-Fe2O3-NaFeO2 - 1. Solubility of Sodium in Wustite at an Oxygen Pressure of 1. 2 multiplied by 10-15 Bars at 1000 C. ," *Memoires Scientifiques de la Revue de Metallurgie* vol. 72, no. 7-8, pp. 599-603, 1975.

[103] Q. B. Diep, "Structure and thermodynamic of cryolite-based melt with addition of Al2O3 and Fe2O3. ; Cyclic voltammetry study of Fe2O3 in molten cryolite.," Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 1998.

[104] F. J. Brink, R. L. Withers, et J. G. Thompson, "An Electron Diffraction and Crystal Chemical Investigation of Oxygen/Fluorine Ordering in Rutile-Type Iron Oxyfluoride, FeOF," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 155, no. 2, pp. 359-365, 2000.

[105] M. Vlasse, J. C. Massies, et G. Demazeau, "Refinement of the crystal structure of iron oxyfluoride," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 8, no. 2, pp. 109-113, 1973.

[106] F. J. Brink, R. L. Withers, et L. Noren, "Nonstoichiometric, rutile-type, solid solutions in the FeIIF2-FeIIIOF system," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 161, no. 1, pp. 31-37, 2001.

[107] P. Hagenmuller, J. Portier, J. Cadiou, et R. de Pape, "Ferric oxyfluoride FeOF. Solid solutions of the composition FeO_xF_x," *Compt. Rend.*, vol. 260, no. 18(Groupe 8), pp. 4768-4770, 1965.

[108] J. Chappert, "Structure antiferromagnétique de FeOF," *Solid State Communication*, vol. 4, pp. 395-398, 1966.

[109] B. L. Chamberland et A. W. Sleight, "Preparation of first-row transition metal oxifluorides of the composition MOF " *Solid State Communication*, vol. 5, pp. 765-767, 1967.

[110] I. D. Gocheva, I. Tanaka, T. Doi, S. Okada, et J.-i. Yamaki, "A new iron oxyfluoride cathode active material for Li-ion battery, Fe_2OF_4," *Electrochemistry Communications*, vol. 11, no. 8, pp. 1583-1585, 2009.

[111] F. Simko et V. Danek, "Cryoscopy in the system Na3AlF6-Fe2O3," *Chemical Papers*, vol. 55, no. 5, pp. 269-272, 2001.

[112] M. Heyrman et P. Chartrand, "A thermodynamic model for the NaF-KF-AlF_3-NaCl-KCl-$AlCl_3$ system," *Light Metals (Warrendale, PA, United States)*, pp. 519-524, 2007.

[113] L. Cassayre, P. Chamelot, L. Arurault, et P. Taxil, "Anodic Dissolution of Metals in Oxide-Free Cryolite Melts," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 35, no. 10, pp. 999-1004, 2005.

[114] M. I. Nikitin, "Thermal behavior of platinum fluorides: III. Platinum difluoride and trifluoride," *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, vol. 53, no. 8, pp. 1386-1390, 2008.

[115] M. I. Nikitin et E. V. Karpukhina, "Thermal behavior of platinum fluorides. II. Higher fluorides," *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, vol. 52, no. 4, pp. 531-534, 2007.

[116] M. V. Korobov, A. A. Bondarenko, L. N. Sidorov, et V. V. Nikulin, "Enthalpies of formation of the gaseous platinum fluorides (PtF2 and PtF4). A quasi-equilibrium model of the platinum-fluorine system," *High Temp. Sci. FIELD Full Journal Title:High Temperature Science*, vol. 16, no. 6, pp. 411-420, 1983.

[117] Y. Zhang, X. Wu, et R. A. Rapp, "Modeling of the solubilities of NiO/NiAl2O4 and FeO/FeAl2O4 in cryolite melts at 1300 K," *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, vol. 35, no. 1, pp. 133-141, 2003.

[118] J. H. Choi, G. W. Suh, et Y. H. Paik, "Study on phase equilibria of sodium hexafluorialuminate (Na3AlF6) - cobalt oxide (Co3O4) and sodium hexafluoroaluminate-ferrous oxide binary systems by differential thermal analysis," *Taehan Kumsok Hakhoechi*, vol. 29, no. 12, pp. 1283-1285, 1991.

[119] J. H. Vindstad, "Hydrolysis of and Oxide Solubilities in Melts Related to Electrolytic Magnesium Production," Ph. D., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, 1996.

[120] A. Tual et M. Rolin, "Study of ionic transference numbers in molten cryolite-alumina mixtures according to the principle of Hittorf's method. II. Results," *Electrochimica Acta*, vol. 17, no. 12, pp. 2277-2291, 1972.

[121] W. B. Frank et L. M. Foster, "Investigation of transport phenomena in the cryolite-alumina system by means of radioactive tracers," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 61, pp. 1531-1536, 1957.

[122] J. Claverie, J. Portier, et P. Hagenmuller, "Effect of the substitution of oxygen by fluorine on the magnetic properties and the electrical conductivity of some oxyfluoride ferrites with the spinel structure," *Journal de Physique, Colloque*, no. 1, pp. 169-173, 1977.

[123] J. Portier, J. Claverie, H. Dexpert, R. Olazcuaga, et P. Hagenmuller, "Oxyfluorinated phase of spinel-type $Fe_3O_{4-x}F_x$ ($0<x<0.50$)," *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques*, vol. 270, no. 26, pp. 2142-2145, 1970.

[124] E. M. Levin, C. R. Robbins, et H. F. McMurdie, *Phase Diagrams for ceramists*, Columbus, Ohio: The american ceramic society, 1983.

[125] D. Avignant, A. Cousson, J. C. Cousseins, et A. Vedrine, "Study of liquid-solid equilibriums in the sodium fluoride-titanium(III) fluoride system. Crystal growth of the fluorides: alpha -pentasodium trititanium(III) fluoride and alpha - and beta -sodium titanium(III) fluoride," *Bulletin de la Societe Chimique de France*, no. 11-12, Pt. 1, pp. 1662-1664, 1976.

[126] E. M. Levin, C. R. Robbins, et H. F. McMurdie, *Phase Diagrams for ceramists*, Columbus, Ohio: The american ceramic society, 1969.

[127] E. M. Levin, C. R. Robbins, et H. F. McMurdie, *Phase Diagrams for ceramists*, Columbus, Ohio: The american ceramic society, 1975.

ANNEXE 1 – Propriétés thermodynamiques des composés purs

		Intervalle de Température (K)	$H^0_{298.15K}$ (kJ/mol)	$S^0_{298.15K}$ (J/mol·K)	C_p (J/mol·K)	Ref.
FeF_2	S	298.15-500	-713.0	87.0	$61.355 + 0.0376807T - 4.782\times10^{-8}T^2 - 396980T^{-2}$	SGPS
		500-700			$104.766 - 0.0294761T + 1.986514\times10^{-5}T^2 - 4099460T^{-2}$	
		700-1000			$178.536 - 0.1269377T + 5.148953\times10^{-5}T^2 - 14410400T^{-2}$	
		1000-1223			$86.245 + 0.0017205T + 1.41975\times10^{-6}T^2 - 707560T^{-2}$	
	L	1223-4000	-680.7	98.4	100	[49]
	G	298.15-2000	-429.8	279.1	$63.743 - 0.0022485T + 1.42609\times10^{-6}T^2 - 425090T^{-2}$	[53, 54]
		2000-6000			$68.522 + 0.002296T - 9.764\times10^{-8}T^2 - 15006970T^{-2}$	
FeF_3	S1	298.15-367	-990.0	112.0	$-307.6234 + 0.9248895T + 10940555T^{-2}$	*
		367-400			$-3731.995 + 6.496934T + 196764731T^{-2}$	
		400-2000			$16.19019 + 0.03487657T - 12365306T^{-2} - 3.479173\times10^{-6}T^2 + 2021.850T^{-0.5} + 2752095683T^{-3}$	
	S2	298.15-367	-989.5	112.8	$-307.6234 + 0.9248895T + 10940555T^{-2}$	*
		367-400			$-3731.995 + 6.496934T + 196764731T^{-2}$	
		400-2000			$16.19019 + 0.03487657T - 12365306T^{-2} - 3.479173\times10^{-6}T^2 + 2021.850T^{-0.5} + 2752095683T^{-3}$	

	G	400-2000	-706.9	320.0	$16.19019+0.03487657T-12365306T^{-2}-3.479173\times10^{-6}T^{2}+2021.850T^{-0.5}+2752095683T^{-3}$	[54, 62]
Fe_2F_6	G	298.15-6000	-1586.0	513.0	$182.7883-5946055T^{-2}+10.73758T^{-0.5}+82753889T^{-3}$	[54, 62]
$NaFeF_3$	S	298.15-500	-1280.5	164.8	$107.9438+0.0493807T-4.782\times10^{-8}T^{2}-609945.6T^{-2}$	[65]
		500-700			$151.3548-0.0177761T+1.986514\times10^{-5}T^{2}-4312425.6T^{-2}$	
		700-1000			$225.12484-0.1152377T+5.148953\times10^{-5}T-14623365.6T^{-2}$	
		1000-1223			$132.83384+0.0134205T+1.41975\times10^{-6}T^{2}-920525.6T^{-2}$	
	G	298.15-2000	-1020.7	343.1	$113.4396-0.001479644T+1.42609\times10^{-6}T-713367.6T^{-2}$	[63]
$NaFeF_4$	S	298.15-367	-1612.8	171.3	$-261.0354+0.9365895T+10727590T^{-2}$	*
		367-400			$-3685.406+6.508633T+196521766T^{-2}$	
		400-2000			$62.77903+0.04651657T-12578272T^{-2}-3.479173\times10^{-6}T^{2}+2021.850T^{-0.5}+2752095683T^{-3}$	
	G	298.15-2500	-1316.1	385.8	$132.7762+0.000769856T-3261305T^{-2}+5.368791T^{-0.5}+413769447T^{-3}$	[63]
$(NaFeF_4)_2$	G	298.15-2500	-2801.6	608.4	$298.5524+0.001539712T-6522610T^{-2}+10.73758T^{-0.5}+827538895T^{-3}$	[63]

Na_2FeF_4	G	298.15-2000	-1480.2	491.6	$138.1941-0.04673288T-1001645T^{-2}+1.42609\times10^{-6}T^{2}$	[63]
		2000-2500			$142.9731+0.001769312T-15583525T^{-2}-9.734\times10^{-8}T^{2}$	
Na_2AlFeF_8	G	298.15-2500	-3150.0	742.8	$265.5524+0.001539712T-6522610T^{-2}+10.73758T^{-0.5}+827538895T^{-3}$	*
Na_3FeF_6	S1	298.15-367	-2783.9	302.5	$-167.8569+0.9599895T+10301659T^{-2}$	[69]
		367-400			$-3592.228+6.532034T+196095835T^{-2}$	
		400-2000			$135.9567+0.06991657T-13004203T^{-2}-3.479173\times10^{-6}T^{2}+2021.850T^{-0.5}+2752095683T^{-3}$	
		2000-2500			$254.1358+0.0351T-638896.8T^{-2}$	
	S2	298.15-367	-2772.2	309.9	$-167.8569+0.9599895T+10301659T^{-2}$	
		367-400			$-3592.228+6.532034T+196095835T^{-2}$	
		400-2000			$155.9567+0.06991657T-13004203T^{-2}-3.479173\times10^{-6}T^{2}+2021.850T^{-0.5}+2752095683T^{-3}$	
		2000-2500			$254.1358+0.0351T-638896.8T^{-2}$	
$Na_5Fe_3F_{14}$	S	298.15-367	-6021.0	629.3	$-689.9259+2.833169T+31756839T^{-2}$	*
		367-400			$-10963.04+19.54930T+589139366T^{-2}$	
		400-2000			$281.5148+0.1629497T-38160747T^{-2}-1.043752\times10^{-5}T^{2}+6065.551T^{-0.5}+8256287049T^{-3}$	
		2000-2500			$576.0520+0.0585T-1064828T^{-2}$	
Na_2AlFeF_7	S	298.15-500	-3476.8	230.0	$953.0946-1.036234T+17411604T^{-2}+6.499602\times10^{-4}T^{2}-196527.7T^{-1}$	*
		500-700			$996.5056-1.103391T+13709124T^{-2}+6.698732\times10^{-4}T^{2}-196527.7T^{-1}$	

		700-728			$1070.276-1.200852T+3398189T^{-2}+7.014976\times10^{-4}T^{2}-196527.7T^{-1}$	
		728-1000			$364.0487-0.09428418T-15607234T^{-2}+5.148953\times10^{-5}T^{2}$	
		1000-1223			$271.7577+0.03437402T-1904394T^{-2}+1.41975\times10^{-6}T^{2}$	
$Na_2Fe_2F_7$		298.15-367			$-153.0907+0.9859702T+10117644T^{-2}-4.782000\times10^{-8}T^{2}$	
		367-400			$-3577.462+6.558014T+195911820T^{-2}-4.782000\times10^{-8}T^{2}$	
		400-500			$170.7229+0.09589727T-13188218T^{-2}-3.526993\times10^{-6}T^{2}+2021.850T^{-0.5}+2752096T^{-3}$	
	S	500-700	-2913.4	330.5	$214.1339+0.02874047T-16890697T^{-2}+1.638597\times10^{-5}T^{2}+2021.850T^{-0.5}+2752096T^{-3}$	*
		700-1000			$287.9039-0.06872113T-27201637T^{-2}+4.801036\times10^{-5}T^{2}+2021.850T^{-0.5}+2752096T^{-3}$	
		1000-1223			$195.6128+0.05993707T-13498797T^{-2}+2.0594233\times10^{-6}T^{2}+2021.850T^{-0.5}+2752096T^{-3}$	
$CaFeF_5$		298.15-367			$-184.8010+0.9533697T+4450654T^{-2}+72535.45T^{-1}-4023.107T^{-0.5}$	
	S1	367-400	-2253.1	167.3	$-3609.172+6.525414T+190244830T^{-2}+72535.45T^{-1}-4023.107T^{-0.5}$	*
		400-1423			$139.0126+0.06329678T-18855207T^{-2}+72532.45T^{-1}-2001.256T^{-0.5}-3.479173T^{2}+2752095683T^{-3}$	

$NaFeO_2$	S1	298.15-1405	-714.4	68.0	$101.6125+0.02193255T-1860505T^{-2}-7.043750\times10^{-6}T^{2}$	[84-87]
		1405-2500			$120.8045-1453820T^{-2}$	
	S2	298.15-1405	-714.1	68.3	$101.6125+0.02193255T-1860505T^{-2}-7.043750\times10^{-6}T^{2}$	
		1405-2500			$120.8045-1453820T^{-2}$	
	S3	298.15-1405	-710.9	70.8	$101.6125+0.02193255T-1860505T^{-2}-7.043750\times10^{-6}T^{2}$	
		1405-2500			$120.8045-1453820T^{-2}$	
$Na_3Fe_5O_9$	S	298-1405	-2952.4	312	$441.8463+0.06579765T-8489155T^{-2}-2.113225\times10^{-6}T^{2}$	[84-87]
		1405-2500			$499.4223-7269100T^{-2}$	
Na_4FeO_3	S	298.15-1405	-1241.2	160.0	$114.4075+0.1183383T-4160040T^{-2}-2.817500\times10^{-5}T^{2}+1500.900T^{-0.5}$	[95]
		1405-1500			$191.1755+0.03060806T-2533300T^{-2}+1500.900T^{-0.5}$	
		1500-1644			$191.1755+0.03060806T-2533300T^{-2}+1500.900T^{-0.5}$	
		1644-2000			277.3992	
Na_3FeO_3	S	298.15-1405	-1191.6	130.0	$167.8285+0.06579765T-2673875T^{-2}-2.113125\times10^{-5}T^{2}$	[96]
		1405-1500			$225.4045-1453820T^{-2}$	
		1500-2500			$225.4045-1453820T^{-2}$	
Na_2FeO_2	S	298.15-1405	-753.8	135	$48.19153+0.07447316T-3346670T^{-2}-1.408750\times10^{-5}T^{2}+1500.900T^{-0.5}$	*
		1405-1500			$86.57553+0.03060806T-2533300T^{-2}+1500.900T^{-0.5}$	

		1500-1644			$86.57553 + 0.03060806T - 2533300T^{-2} + 1500.900T^{-0.5}$	
		1644-2000			172.7992	
$Na_8Fe_2O_7$	S	298.15-1405	-2745.5	438.1	$376.8729 + 0.1754604T - 6161120T^{-2} - 5.635000 \times 10^{-5}T^2$	[98]
		1405-1500			$555.4089 - 2907640T^{-2}$	
		1500-2500			$555.4089 - 2907640T^{-2}$	

* Propriétés thermodynamiques estimées dans ce travail.

ANNEXE 2 – Solutions solides

Solution solide de cryolithe (allotrope de haute température) : Na_3AlF_6-Na_3FeF_6

Quatre sous-réseaux : Sous-réseau cationique C1 : Na^+, Va^+

Autre sous-réseau cationique : Na^+

Sous-réseau anionique A1 : AlF_6^{3-}, FeF_6^{3-}

Sous-réseau anionique A2 : AlF_6^{3-}, FeF_6^{3-} , AlF_4^-, FeF_4^-

$$g = \sum_{i,j,k} y_i^{C1} y_j^{A1} y_k^{A2} g^0_{i_8 Na_4 j k_3} + RT \sum_{\substack{i,j,k \\ SR}} \alpha_{SR} y_i^{SR} \ln y_i^{SR} \text{ J/mol} \qquad \text{(A2-1)}$$

Où i = Na, Va ; j = AlF_6^{3-}, FeF_6^{3-} ; k = AlF_6^{3-}, FeF_6^{3-} , AlF_4^-, FeF_4^- et α est le coefficient stoechiométrique sur le sous-réseau *SR*.

$$g^0_{Na_8 Na_4 AlF_6^{3-} AlF_6^{3-}} = 4 g^0_{Na_3 AlF_6} \text{ J/mol} \qquad \text{(A2-2)}$$

$$g^0_{Va_8 Na_4 AlF_6^{3-} AlF_6^{3-}} = 4 g^0_{Na_3 AlF_6} - 7 g^0_{NaF} \text{ J/mol} \qquad \text{(A2-3)}$$

$$g^0_{Na_8 Na_4 AlF_6^{3-} AlF_4^-} = g^0_{Na_3 AlF_6} + 3 g^0_{AlF_3} + 8 g^0_{NaF} + 4(101880.4 - 117.152 T/K) \text{ J/mol} \qquad \text{(A2-4)}$$

$$g^0_{Va_8 Na_4 AlF_6^{3-} AlF_4^-} = g^0_{Na_3 AlF_6} + 3 g^0_{AlF_3} + g^0_{NaF} + 4(101880.4 - 117.152 T/K) \text{ J/mol} \qquad \text{(A2-5)}$$

$$g^0_{Na_8 Na_4 FeF_6^{3-} FeF_6^{3-}} = 4 g^0_{Na_3 FeF_6} \text{ J/mol} \qquad \text{(A2-6)}$$

$$g^0_{Va_8Na_4FeF_6^{3-}FeF_6^{3-}} = 4g^0_{Na_3FeF_6} - 7g^0_{NaF} \text{ J/mol} \quad \text{(A2-7)}$$

$$g^0_{Na_8Na_4FeF_6^{3-}FeF_4^-} = g^0_{NaFelF_6} + 3g^0_{FeF_3'} + 8g^0_{NaF} + 4(101880.4 - 117.152T/K) \text{ J/mol} \quad \text{(A2-8)}$$

$$g^0_{Va_8Na_4FeF_6^{3-}FeF_4^-} = g^0_{Na_3FeF_6} + 3g^0_{FeF_3} + g^0_{NaF} + 4(101880.4 - 117.152T/K) \text{ J/mol} \quad \text{(A2-9)}$$

$$g^0_{Na_8Na_4AlF_6^{3-}FeF_6^{3-}} = g^0_{Na_3AlF_6} + 3g^0_{Na_3FeF_6} + 20920 \text{ J/mol} \quad \text{(A2-10)}$$

$$g^0_{Va_8Na_4AlF_6^{3-}FeF_6^{3-}} = g^0_{Na_3AlF_6} + 3g^0_{Na_3FeF_6} - 7g^0_{NaF} + 20920 \text{ J/mol} \quad \text{(A2-11)}$$

$$g^0_{Na_8Na_4AlF_6^{3-}FeF_4^-} = 0.25g^0_{Na_3AlF_6} + 0.75g^0_{AlF_3'} + 8g^0_{NaF} + 4(101880.4 - 117.152T/K) + 0.75g^0_{Na_3FeF_6} + 2.25g^0_{FeF_3'} \text{ J/mol} \quad \text{(A2-12)}$$

$$g^0_{Va_8Na_4AlF_6^{3-}FeF_4^-} = 0.25g^0_{Na_3AlF_6} + 0.75g^0_{AlF_3'} + g^0_{NaF} + 4(101880.4 - 117.152T/K) + 0.75g^0_{Na_3FeF_6} + 2.25g^0_{FeF_3'} \text{ J/mol} \quad \text{(A2-13)}$$

$$g^0_{Na_8Na_4FeF_6^{3-}AlF_6^{3-}} = 3g^0_{Na_3AlF_6} + g^0_{Na_3FeF_6} + 20920 \text{ (J/mol)} \quad \text{(A2-14)}$$

$$g^0_{Va_8Na_4FeF_6^{3-}AlF_6^{3-}} = 3g^0_{Na_3AlF_6} + g^0_{Na_3FeF_6} - 7g^0_{NaF} + 20920 \text{ J/mol} \quad \text{(A2-15)}$$

$$g^0_{Na_8Na_4AlF_6^{3-}FeF_4^-} = 2.25g^0_{Na_3AlF_6} + 0.75g^0_{AlF_3'} + 8g^0_{NaF} + 4(101880.4 - 117.152T/K) + 0.75g^0_{Na_3FeF_6} + 0.25g^0_{FeF_3'} \text{ J/mol} \quad \text{(A2-16)}$$

$$g^0_{Va_8Na_4AlF_6^{3-}FeF_4^-} = 2.25g^0_{Na_3AlF_6} + 0.75g^0_{AlF_3'} + g^0_{NaF} + 4(101880.4 - 117.152T/K) + 0.75g^0_{Na_3FeF_6} + 0.25g^0_{FeF_3'} \text{ (J/mol)} \quad \text{(A2-17)}$$

Solution solide de cryolithe (allotrope de basse température) : Na_3AlF_6-Na_3FeF_6

Trois sous-réseaux : Sous-réseau cationique C1 : Na^+

Sous-réseau cationique C2 : Al^{3+}, Fe^{3+}

Sous-réseau anionique : F^-

$$g = y_{Al^{3+}}^{C2} g_{Na_3AlF_6}^0 + y_{Fe^{3+}}^{C2} g_{Na_3FeF_6}^0 + RT(y_{Al^{3+}}^{C2} \ln y_{Al^{3+}}^{C2} + y_{Fe^{3+}}^{C2} \ln y_{Fe^{3+}}^{C2}) + g^E \text{ J/mol} \quad \text{(A2-18)}$$

$$g^E = y_{Al^{3+}}^{C2} y_{Fe^{3+}}^{C2} L_{Na^+:Al^{3+},Fe^{3+}} \text{ J/mol} \quad \text{(A2-19)}$$

$$L_{Na^+:Al^{3+},Fe^{3+}} = 20930.3 \text{ J/mol}$$

Solution solide de chiolite : $Na_5Al_3F_{14}$-$Na_5Fe_3F_{14}$

Trois sous-réseaux : Sous-réseau cationique C1 : Na^+

Sous-réseau cationique C2 : Al^{3+}, Fe^{3+}

Sous-réseau anionique : F^-

$$g = y_{Al^{3+}}^{C2} g_{Na_5Al_3F_{14}}^0 + y_{Fe^{3+}}^{C2} g_{Na_5Fe_3F_{14}}^0 + 3RT(y_{Al^{3+}}^{C2} \ln y_{Al^{3+}}^{C2} + y_{Fe^{3+}}^{C2} \ln y_{Fe^{3+}}^{C2}) + g^E \text{ J/mol} \quad \text{(A2-20)}$$

Solution solide AlF_3-FeF_3

Deux sous-réseaux : Sous-réseau cationique C : Al^{3+}, Fe^{3+}

Sous-réseau anionique : F^-

$$g = y^C_{Al^{3+}} g^0_{AlF_3} + y^C_{Fe^{3+}} g^0_{FeF_3} + RT(y^C_{Al^{3+}} \ln y^C_{Al^{3+}} + y^C_{Fe^{3+}} \ln y^C_{Fe^{3+}}) + g^E \text{ J/mol} \qquad \text{(A2-21)}$$

$$g^E = y^C_{Al^{3+}} y^C_{Fe^{3+}} y_{F^-} L_{Al^{3+},Fe^{3+}:F^-} \text{ J/mol}$$

$$L_{Al^{3+},Fe^{3+}:F^-} = 30139.6 \text{ J/mol}$$

Solution solide $CaAlF_5$-$CaFeF_5$

Trois sous-réseaux : Sous-réseau cationique C1 : Ca^{2+}

Sous-réseau cationique C2 : Al^{3+}, Fe^{3+}

Sous-réseau anionique : F^-

$$g = y^{C2}_{Al^{3+}} g^0_{CaAlF_5} + y^{C2}_{Fe^{3+}} g^0_{CaFeF_5} + RT(y^{C2}_{Al^{3+}} \ln y^{C2}_{Al^{3+}} + y^{C2}_{Fe^{3+}} \ln y^{C2}_{Fe^{3+}}) \text{ J/mol} \qquad \text{(A2-22)}$$

Solution solide de weberite Na_2AlFeF_7-Na_2AlMgF_7-$Na_2Fe_2F_7$-Na_2FeMgF_7

Quatre sous-réseaux : Sous-réseau cationique C1 : Na^+

Sous-réseau cationique C2 : Al^{3+}, Fe^{3+}

Sous-réseau cationique C3 : Mg^{2+}, Fe^{2+}

Sous-réseau anionique : F^-

$$\begin{aligned} g &= y_{Al^{3+}}^{C2} y_{Mg^{2+}}^{C3} g_{Na_2AlMgF_7}^0 + y_{Al^{3+}}^{C2} y_{Fe^{2+}}^{C3} g_{Na_2AlFeF_7}^0 \\ &+ y_{Fe^{3+}}^{C2} y_{Fe^{2+}}^{C3} g_{Na_2FeFeF_7}^0 + y_{Fe^{3+}}^{C2} y_{Mg^{2+}}^{C3} g_{Na_2FeMgF_7}^0 \\ &+ RT(y_{Al^{3+}}^{C2} \ln y_{Al^{3+}}^{C2} + y_{Fe^{3+}}^{C2} \ln y_{Fe^{3+}}^{C2} + y_{Mg^{2+}}^{C3} \ln y_{Mg^{2+}}^{C3} + y_{Fe^{2+}}^{C3} \ln y_{Fe^{2+}}^{C3}) \end{aligned} \quad \text{J/mol} \quad \text{(A2-23)}$$

Solution solide de wustite FeO-[Na_2O,Fe_2O_3]

Un seul sous-réseau cationique : Fe^{2+}, Fe^{3+}, Na^+

$$\begin{aligned} g &= X_{FeO} g_{FeO}^0 + X_{CaO} g_{CaO}^0 \\ &+ X_{NaO_{0.5}} \left(\frac{1}{2} g_{Na_2O}^0 + 7325.6 \right) + X_{FeO_{1.5}} \left(\frac{1}{2} g_{Fe_2O_3}^0 + 24270.7 \right) \\ &+ RT(X_{FeO} \ln X_{FeO} + X_{CaO} \ln X_{CaO} + X_{NaO_{0.5}} \ln X_{NaO_{0.5}} + X_{FeO_{1.5}} \ln X_{FeO_{1.5}}) \\ &+ g^E \end{aligned} \quad \text{J/mol} \quad \text{(A2-24)}$$

$$\begin{aligned} g^E &= (-8280 - 11.6T) X_{FeO} X_{FeO_{1.5}} - 49169.3 X_{FeO} X_{FeO_{1.5}}^2 + 19013.0 X_{FeO} X_{CaO} \\ &+ 6304.2 X_{FeO} X_{CaO}^2 + 6115.8 X_{FeO} X_{CaO}^3 - 35162.8 X_{FeO} X_{NaO_{0.5}} - 125581.5 X_{FeO_{1.5}} X_{NaO_{0.5}} \end{aligned} \quad \text{J/mol}$$

ANNEXE 3 – Nombres de coordination, paramètres du modèle quasichimique et méthodes d'interpolation pour la phase liquide Na^{+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ca^{2+} // F^{-}, O^{2-}, Va^{-}

A3.1 Nombres de coordination attribués pour le modèle du liquide

Système				Nombres de coordination			
A	***B***	***X***	***Y***	$Z^{A}_{AB/XY}$	$Z^{B}_{AB/XY}$	$Z^{X}_{AB/XY}$	$Z^{Y}_{AB/XY}$
Fe^{2+}	Fe^{2+}	*F*	*F*	6	6	3	3
Fe^{3+}_{IV}	Fe^{3+}_{IV}	*F*	*F*	4.8	4.8	1.6	1.6
Fe^{3+}_{V}	Fe^{3+}_{V}	*F*	*F*	6	6	2	2
Fe^{2+}	Fe^{2+}	*O*	*O*	6	6	6	6
Fe^{3+}_{IV}	Fe^{3+}_{IV}	*O*	*O*	4.8	4.8	3.2	3.2
Fe^{3+}_{V}	Fe^{3+}_{V}	*O*	*O*	6	6	4	4
Fe^{2+}	Fe^{2+}	*Va*	*Va*	6	6	3	3
Fe^{3+}_{IV}	Fe^{3+}_{IV}	*Va*	*Va*	4.8	4.8	1.6	1.6
Fe^{3+}_{V}	Fe^{3+}_{V}	*Va*	*Va*	6	6	2	2
Fe^{3+}_{IV}	Fe^{2+}	*F*	*F*	6	6	2.4	2.4
Na	Fe^{2+}	*F*	*F*	3	6	3	3
Na	Fe^{3+}_{IV}	*F*	*F*	4	4	2	2
Na	Fe^{3+}_{V}	*F*	*F*	3	6	2.4	2.4
Al^{3+}_{IV}	Fe^{2+}	*F*	*F*	3	6	1.5	1.5
Al^{3+}_{V}	Fe^{2+}	*F*	*F*	6	6	2.4	2.4
Al^{6+}_{2}	Fe^{2+}	*F*	*F*	3	6	0.857	0.857
Na	Fe^{2+}	*O*	*O*	3	6	6	6

Na	Fe_{IV}^{3+}	*O*	*O*	6	6	6	6
Na	Fe_{V}^{3+}	*O*	*O*	3	6	4.8	4.8
Na	Fe_{IV}^{3+}	*F*	*O*	6	6	5.475	4.132
Na	Fe_{V}^{3+}	*F*	*O*	2	4	2	2.667

A3.2 Paramètres d'interaction pour le modèle du liquide

Systèmes Binaires	**Paramètres d'interaction binaires (J/mol)**
FeF_2-FeF_3	$\Delta g_{Fe^{2+}Fe_{IV}^{4+}/FF} = 3976.7$
Na-Fe	$\Delta g_{NaFe^{2+}/VaVa} = 24865.1$ $\Delta g_{NaFe_{IV}^{3+}/VaVa} = 41860$ $\Delta g_{NaFe_{V}^{3+}/VaVa} = 41860$
NaF-FeF_2	$\Delta g_{NaFe^{2+}/FF} = -12767.5 - 9418.6\chi_{Fe^{2+}Fe^{2+}/FF} - 1674.4\chi_{NaNa/FF}$
NaF-FeF_3	$\Delta g_{NaFe_{IV}^{3+}/FF} = -20930.5 - 12.6T$ $\Delta g_{NaFe_{V}^{3+}/FF} = -37674.5 - 19.9T - 37674.5\chi_{NaNa/FF}$
FeF_2-AlF_3	$\Delta g_{Fe^{2+}Al_{IV}^{3+}/FF} = -27509.3$ $\Delta g_{Fe^{2+}Al_{V}^{3+}/FF} = -16744.2 + 6279.1\chi_{Al_V^{3+}Al_V^{3+}/FF}$
Ca-CaF_2	$\Delta g_{CaCa/FVa} = 23023.3$
CaF_2-FeF_2	$\Delta g_{CaFe^{2+}/FF} = -3600 - 2009.3\chi_{Fe^{2+}Fe^{2+}/FF}$
CaF_2-FeF_3	$\Delta g_{CaFe_{IV}^{3+}/FF} = -18314.0 + 2.09T$ $\Delta g_{CaFe_{V}^{3+}/FF} = -21997.5 - 3.35T$

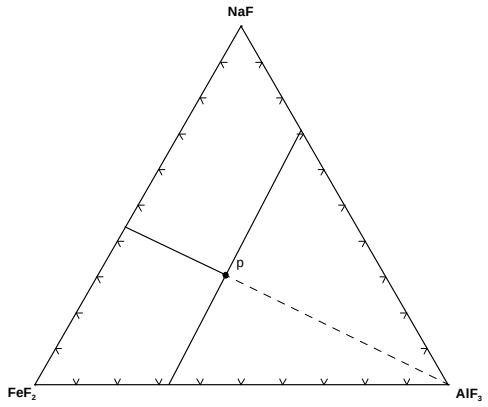
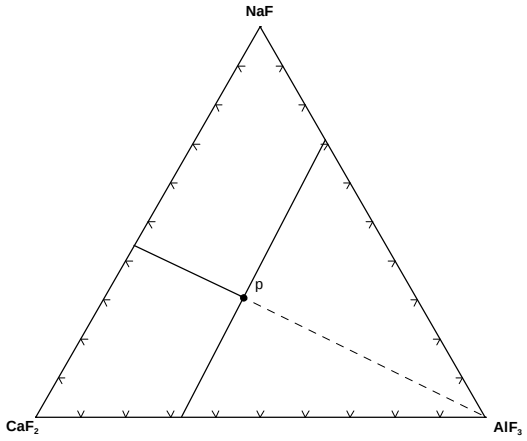
$FeO\text{-}Fe_2O_3$	$\Delta g_{Fe^{2+}Fe^{3+}_{IV}/OO} = -4903.7 + 1384.4\chi_{Fe^{2+}Fe^{2+}/OO} + 1046.5\chi_{Fe^{3+}_{IV}Fe^{3+}_{IV}/OO}$ $\Delta g_{Fe^{2+}Fe^{3+}_{V}/OO} = -4903.7 + 1384.4\chi_{Fe^{2+}Fe^{2+}/OO} + 1046.5\chi_{Fe^{3+}_{V}Fe^{3+}_{V}/OO}$
$Na\text{-}Na_2O$	$\Delta g_{NaNa/VaO} = 19674.4 - 4.184T$
$Na_2O\text{-}FeO$	$\Delta g_{NaFe^{2+}/OO} = -27418.6 - 56721.0\chi_{NaNa/OO}$
$Na_2O\text{-}Fe_2O_3$	$\Delta g_{NaFe^{3+}_{IV}/OO} = -55339.6 + 17.21 + 9627.9\chi_{NaNa/OO} + 9627.9\chi_{Fe^{3+}_{IV}Fe^{3+}_{IV}/OO}$
$Al_2O_3\text{-}FeO$	$\Delta g_{Fe^{2+}Al^{3+}_{IV}/OO} = 1883.7 + 2093.0\chi_{Fe^{2+}Fe^{2+}/OO}$ $\Delta g_{Fe^{2+}Al^{3+}_{V}/OO} = 1883.7 + 2093.0\chi_{Fe^{2+}Fe^{2+}/OO}$ $\Delta g_{Fe^{2+}Al^{6+}_{2}/OO} = 1883.7 + 2093.0\chi_{Fe^{2+}Fe^{2+}/OO}$
$Al_2O_3\text{-}Fe_2O_3$	$\Delta g_{Fe^{3+}_{IV}Al^{3+}_{IV}/OO} = 10465.1 + 3139.5\chi_{Fe^{3+}_{IV}Fe^{3+}_{IV}/OO} - 6279.1\chi_{Al^{3+}_{IV}Al^{3+}_{IV}/OO}$ $\Delta g_{Fe^{3+}_{V}Al^{3+}_{V}/OO} = 10465.1 + 3139.5\chi_{Fe^{3+}_{V}Fe^{3+}_{V}/OO} - 6279.1\chi_{Al^{3+}_{V}Al^{3+}_{V}/OO}$ $\Delta g_{Fe^{3+}_{IV}Al^{6+}_{2}/OO} = 10465.1 + 3139.5\chi_{Fe^{3+}_{IV}Fe^{3+}_{IV}/OO} - 6279.1\chi_{Al^{6+}_{2}Al^{6+}_{2}/OO}$ $\Delta g_{Fe^{3+}_{IV}Al^{3+}_{V}/OO} = 10465.1 + 3139.5\chi_{Fe^{3+}_{IV}Fe^{3+}_{IV}/OO} - 6279.1\chi_{Al^{3+}_{V}Al^{3+}_{V}/OO}$ $\Delta g_{Fe^{3+}_{V}Al^{3+}_{IV}/OO} = 10465.1 + 3139.5\chi_{Fe^{3+}_{V}Fe^{3+}_{V}/OO} - 6279.1\chi_{Al^{3+}_{IV}Al^{3+}_{IV}/OO}$ $\Delta g_{Fe^{3+}_{V}Al^{6+}_{2}/OO} = 10465.1 + 3139.5\chi_{Fe^{3+}_{V}Fe^{3+}_{V}/OO} - 6279.1\chi_{Al^{6+}_{2}Al^{6+}_{2}/OO}$
$Ca\text{-}CaO$	$\Delta g_{CaCa/VaO} = 13349.3 - 13114.9\chi_{CaCa/VaVa}$
$CaO\text{-}FeO$	$\Delta g_{CaFe^{2+}/OO} = -15957.2 + 5065.1\chi_{CaCa/OO} + 5065.1\chi_{Fe^{2+}Fe^{2+}/OO}$

$CaO\text{-}Fe_2O_3$	$\Delta g_{CaFe^{3+}_{IV}/OO} = -27627.9 - 10883\chi_{CaCa/OO}$
$FeF_2\text{-}FeO$	$\Delta g_{Fe^{2+}Fe^{2+}/FO} = -2720.9 + 1.884T$
Systèmes ternaires à anion commun	**Paramètres d'interaction ternaires (J/mol)**
$NaF\text{-}FeF_2\text{-}AlF_3$	$g^{001}_{NaFe^{2+}(Al^{3+}_V)/FF} = 12558.2$ $g^{001}_{NaAl^{3+}_{IV}(Fe^{2+})/FF} = -12348.8$
$NaF\text{-}FeF_3\text{-}AlF_3$	$g^{001}_{NaFe^{3+}_{IV}(Al^{3+}_{IV})/FF} = 4604.7$ $g^{001}_{NaFe^{3+}_{V}(Al^{3+}_{V})/FF} = -9418.6$ $g^{001}_{NaAl^{3+}_{IV}(Fe^{3+}_{V})/FF} = 13186.1$
Systèmes ternaires réciproques	**Paramètres d'interaction réciproques (J/mol)**
$NaF\text{-}FeF_2\text{-}Na_2O\text{-}FeO$	$\Delta g_{NaFe^{2+}/FO} = -20930.3x_{NaNa/FF}$ $g^{001}_{NaFe^{2+}(F)/OO} = 4186.1$
$FeF_2\text{-}AlF_3\text{-}FeO\text{-}Al_2O_3$	$g^{001}_{Al^{3+}_{IV}Fe^{2+}(F)/OO} = 27209.3$
$NaF\text{-}FeF_3\text{-}Na_2O\text{-}Fe_2O_3$	$\Delta g_{NaFe^{3+}_{IV}/FO} = -9418.6 + 9209.3x_{NaNa/FF}$ $\Delta g_{NaFe^{3+}_{V}/FO} = -10046.5$ $g^{001}_{NaFe^{3+}_{IV}(F)/OO} = 23023.3$
$AlF_3\text{-}FeF_3\text{-}Al_2O_3\text{-}Fe_2O_3$	$\Delta g_{Al^{3+}_{IV}Fe^{3+}_{IV}/FO} = 10465.1$ $g^{001}_{Al^{3+}_{IV}Fe^{3+}_{IV}(F)/OO} = 14651.2$

A3.2 Méthodes d'interpolation

La méthode d'interpolation pour un système ternaire donné dépend des familles chimiques dans lesquelles les espèces (end-members) sont classées. Comme les systèmes ternaires étudiés sont des systèmes à anion commun, seules les familles chimiques des cations sont prises en compte. Les tableaux suivants énumèrent les familles chimiques et les cations en faisant partie et énonce les méthodes d'interpolation utilisées.

Groupes	**Ions**
1	Na
2	Ca^{+}, Fe^{2+}
3	Al^{3+} (toutes les coordinations) et Fe^{3+} (toutes les ccordinations)

Cas	Méthode d'interpolation
Toutes les espèces chimiques sont de la même famille chimique (système symétrique).	Kohler (figure 2-1(a))
Les espèces chimiques proviennent de trois familles chimiques différentes (système symétrique).	
Deux espèces chimiques sont dans la même famille et la troisième est dans une famille chimique différente (système asymétrique).	Toop ou Kohler-Toop (figure 2-1(b))
Cas particulier du système NaF-FeF_2-AlF_3* (même interpolation pour toutes les coordinations d'AlF3)	
Cas particulier du système NaF-CaF_2-AlF_3 (même interpolation pour toutes les coordinations d'AlF3)	

* Par analogie avec NaF-MgF_2-AlF_3

ANNEXE 4 – Calculs de ΔC_p pour $2FeF_{3(g)} \rightarrow Fe_2F_{6(g)}$

$$C_v = \frac{3R}{2} + \frac{nR}{2} + n_1 R \qquad \text{(A4-1)}$$

$\frac{3R}{2}$ = Contribution énergétique des mouvements de translation : $\left(\frac{R}{2}\right)$ pour chacun des trois axes x, y, z.

$\frac{nR}{2}$ = Contribution énergétique des mouvements de rotation (n = nombre de degrés de liberté de rotation). n = 2 pour une molécule linéaire et n = 3 pour une molécule non linéaire.

$n_1 R$ = Contribution énergétique des mouvements de vibration (n_1 = nombre de degrés de liberté de vibration). Le nombre total de degrés de liberté est 3N (N = nombre d'atomes dans la molécule), donc $n_1 = 3N - n_{translation} - n_{rotation}$.

Pour une molécule linéaire : $C_v = \left(3N - \frac{5}{2}\right)R$.

Pour une molécule non linéaire : $C_v = (3N - 3)R$.

Dans le cas de la réaction $2FeF_{3(g)} \rightarrow Fe_2F_{6(g)}$:

$FeF_{3(g)}$ est une molécule non linéaire (N = 4) : $C_v = 9R$ et $C_p = C_v + R = 10R$

$Fe_2F_{6(g)}$ est également une molécule non linéaire (N = 8) : $C_v = 21R$ et $C_p = C_v + R = 22R$.

Finalement : $\Delta C_p = 22R - 2 \times 10R = 2R$.

ANNEXE 5– Système AF-MF_3 (A = Na, K et M = Cr, Ti, Sc)

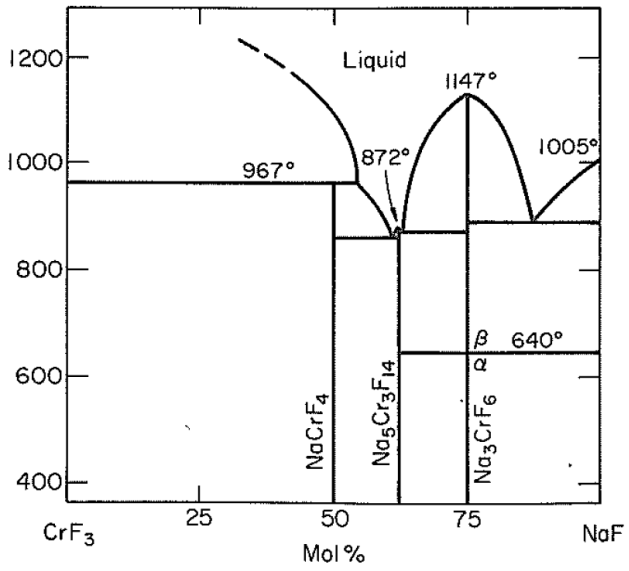


FIGURE A5-1 : Diagramme de phases NaF-CrF_3 [124].

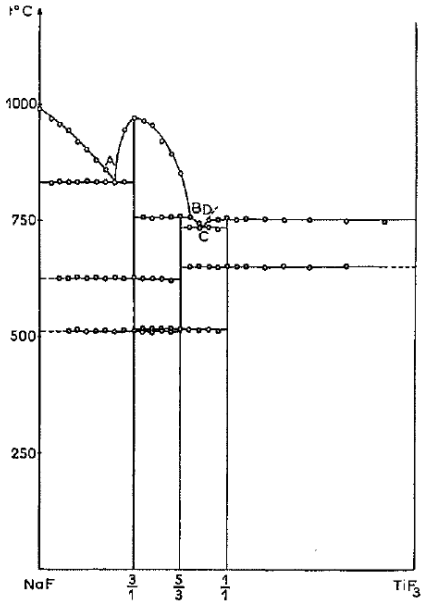


FIGURE A5-2 : Diagramme de phases NaF-TiF_3 [125]

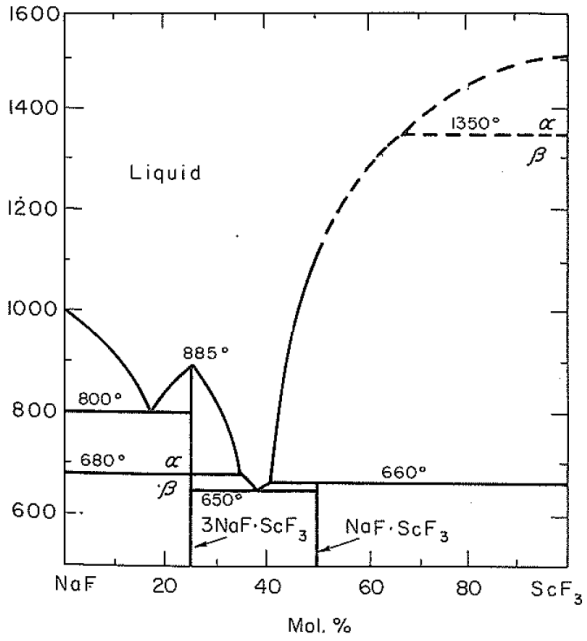


FIGURE A5-3 : Diagramme de phases NaF-ScF_3 [126].

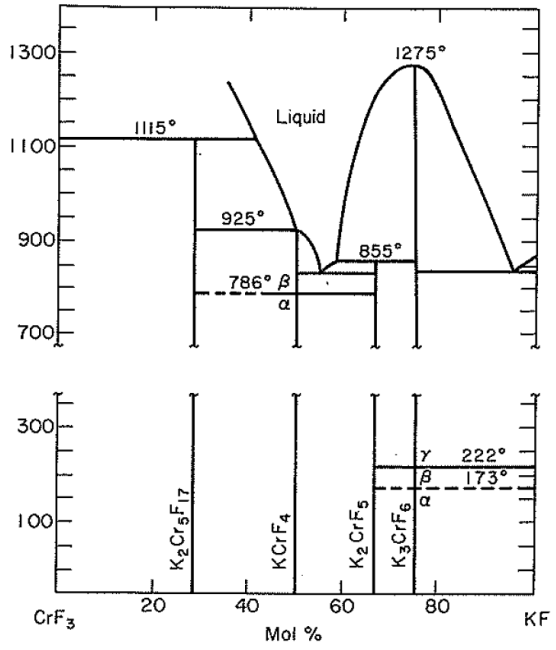


FIGURE A5-4 : Diagramme de phases KF-CrF_3 [127].

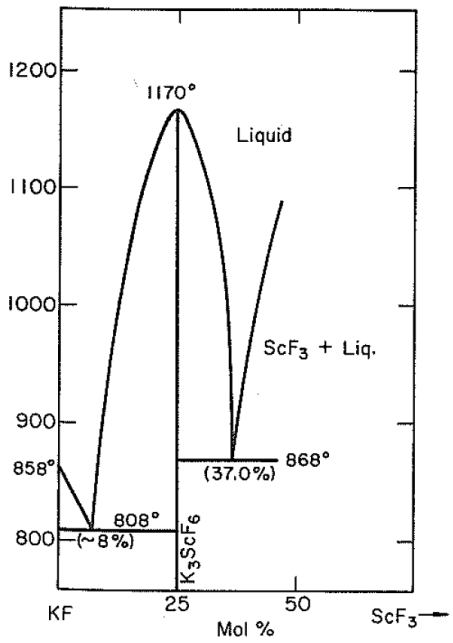


FIGURE A5-5 : Diagramme de phases KF-ScF_3 [127].

ANNEXE 6– Méthode d'approximation de Cantor

Cantor *et al.* [71] a mis au point une méthode permettant d'évaluer de manière sommaire les énergies de formation de certains composés à partir des propriétés de composés similaires déjà connus. Il a utilisé cette méthode pour évaluer les propriétés thermodynamiques de la cryolithe et de la chiolite de chrome (Na_3CrF_6 et $Na_5Cr_3F_{14}$).

Dans un premier temps, les propriétés thermodynamique ($\Delta H^0_{298.15K}$, $S^0_{298.15K}$ et C_p) du composé sont estimées en additionnant celles de ses constituants (NaF et FeF_3 pour Na_3FeF_6, $Na_5Fe_3F_{14}$ et $NaFeF_4$; CaF_2 et FeF_3 pour $CaFeF_5$; NaF, FeF_2 et AlF_3 pour Na_2AlFeF_7 ; NaF, FeF_2 et FeF_3 pour $Na_2Fe_2F_7$). Ensuite, l'enthalpie et l'entropie standard de formation à 298.15K du composé sont ajustées de façon à ce que $\Delta H^0 = 0$ et $\Delta S^0 = 0$ à 800K pour les réactions (A5-1) à (A5-4). La température de 800K a été choisie par Cantor *et al*. [71] puisque les propriétés thermodynamiques de la cryolithe (Na_3AlF_6) et de la chiolite ($Na_5Al_3F_{14}$) sont bien documentées à cette température. Comme tous les composés présents dans les réactions ci-dessous sont à l'état solide et que leur structure cristalline (pour les composés ayant plus d'un allotrope) est celle voulue, la température fixée par Cantor *et al.* [71] a été conservée comme référence pour les réactions d'échange par souci d'uniformité.

$$AlF_{3(s2)} + Na_3FeF_{6(s2)} \rightarrow FeF_{3(s2)} + Na_3AlF_{6(s2)} \qquad \Delta g^0_{800K} = 0 \text{ kJ/mol} \qquad \text{(A6-1)}$$

$$3AlF_{3(s2)} + Na_5Fe_3F_{14(s)} \rightarrow 3FeF_{3(s2)} + Na_5Al_3F_{14(s)} \qquad \Delta g^0_{800K} = 0 \text{ kJ/mol} \qquad \text{(A6-2)}$$

$$3NaFeF_{4(s)} + K_3AlF_{6(s3)} + 2AlF_{3(s2)} \rightarrow 3KAlF_{4(s)} + Na_3FeF_{6(s2)} + 2FeF_{3(s2)}$$

$$\Delta g^0_{800K} = 0 \text{ kJ/mol} \qquad \text{(A6-3)}$$

$$CaFeF_{5(s)} + AlF_{3(s2)} \rightarrow CaAlF_{5(s2)} + FeF_{3(s2)} \qquad \Delta g^0_{800K} = 0 \text{ kJ/mol} \qquad \text{(A6-4)}$$

$$MgF_{2(s)} + NaMgF_{3(s3)} + 2Na_2AlFeF_{7(s)} \rightarrow FeF_{2(s)} + NaFeF_{3(s)} + 2Na_2AlMgF_{7(s)}$$

$$\Delta g^0_{800K} = 0 \text{ kJ/mol} \qquad \text{(A6-5)}$$

$$FeF_{3(s2)} + Na_2AlFeF_{7(s)} \rightarrow AlF_{3(s2)} + Na_2Fe_2F_{7(S)} \qquad \Delta g^0_{800K} = 0 \text{ kJ/mol} \qquad \text{(A6-6)}$$

<u>Exemple de calcul</u> : Na_3FeF_6

Pour la réaction $AlF_{3(s2)} + Na_3FeF_{6(s2)} \rightarrow FeF_{3(s2)} + Na_3AlF_{6(s2)}$, $\Delta g^0_{800K} = 0$.

Donc :

$$g^0_{800K}(FeF_3) + g^0_{800K}(Na_3AlF_6) - \left(g^0_{800K}(AlF_3) + g^0_{800K}(Na_3FeF_6)\right) = \Delta g^0_{800K} = 0$$

$$\Rightarrow g^0_{800K}(Na_3FeF_6) = g^0_{800K}(FeF_3) + g^0_{800K}(Na_3AlF_6) - g^0_{800K}(AlF_3)$$

$$\Rightarrow \left[h^0_{800K} - Ts^0_{800K}\right](Na_3AlF_6) = \left[h^0_{800K} - Ts^0_{800K}\right](FeF_3) + \left[h^0_{800K} - Ts^0_{800K}\right](Na_3AlF_6) - \left[h^0_{800K} - Ts^0_{800K}\right](AlF_3)$$

Finalement :

$$h^0_{800K}(Na_3FeF_6) = h^0_{800K}(AlF_3) + h^0_{800K}(Na_3AlF_6) - h^0_{800K}(FeF_3)$$
$$= (-940.5) + (-3177.6) - (-1461.8) = -2656.3 \ kJ/mol$$

et

$$s^0_{800K}(Na_3FeF_6) = s^0_{800K}(AlF_3) + s^0_{800K}(Na_3AlF_6) - s^0_{800K}(FeF_3)$$
$$= (209.2) + (494.8) - (156.8) = 547.2 \ J/mol$$

À titre de comparaison, la valeur de $s^0_{800K}(Na_3FeF_6)$ obtenue par addition simple de propriétés thermodynamique de *3NaF + FeF_3* est de 515.3 J/mol. La valeur de $H^0_{298.15K}(Na_3FeF_6)$ a ensuite été modifiée pour reproduire la température de fusion de la cryolite de fer mesurée par Nerad et Miksikova [69].

ANNEXE 7– Calcul de l'activité de FeF_2 dans Na_3AlF_6

La pile électrochimique choisie par Johansen *et al.* [49] est la suivante :

$$Pt|Fe|FeF_{2(l)}, Na_3AlF_{6(l)}|H_{2(g)}, HF_{(g)}|Pt$$

La réaction de la pile est :

$$Fe_{(s)} + 2HF_{(g)} \rightarrow FeF_{2(Na_3AlF_6)} + H_{2(g)} \qquad \text{(A7-1)}$$

Le potentiel de la pile est donné par :

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{a_{FeF_2} \cdot P_{H_2}}{P_{HF}^2}\right) \qquad \text{(A7-2)}$$

Pour faire le calcul d'activité, il suffit de mesurer les pressions partielles des gaz et de connaitre le potentiel standard de la pile (E^0).

Un équilibre existe entre FeF_2 et FeF_3 ($3FeF_{2(dissous)} \rightarrow 2FeF_{3(dissous)} + Fe_{(s)}$), mais cet équilibre n'affecte pas le calcul d'activité de $FeF_{2(dissous)}$ à partir des mesures de fem de Johansen [49]. Le potentiel standard de la pile (E^0) est donnée par :

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0_{T(Réaction)}}{2F} = -\frac{\left(G^0_T(FeF_{2(l)}) + G^0_T(H_{2(g)}) - G^0_T(Fe_{(s)}) - 2G^0_T(HF_{(g)})\right)}{2F} \qquad \text{(A7-3)}$$

Où $\Delta G^0_{T(Réaction)}$ est la variation d'énergie de Gibbs de la réaction (A7-1) à la température des mesures et F est la constante de Faraday (96 485 C/mol e^-).

Pour calculer $\Delta G^0_{T(Réaction)}$, il faut donc connaître les énergies de formation des réactifs et des produits. Dans l'équation (A6-3), seul $G^0_T(FeF_{2(l)})$ est moins bien connu, les autres sont tirées de

JANAF [29]. Johansen *et al.* [49] a pu évaluer l'énergie standard de formation de FeF_2 à l'aide des données de Chattopadyay *et al.* [39] et d'Azad et Sreedharan [38].

Finalement, a_{FeF_2} peut être calculée.

$$E = -\frac{\left(G_T^0(FeF_{2(l)}) + G_T^0(H_{2(g)}) - G_T^0(Fe_{(s)}) - 2G_T^0(HF_{(g)})\right)}{2F} - \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{a_{FeF_2}\cdot P_{H_2}}{P_{HF}^2}\right) \qquad \text{(A7-4)}$$

Où E , P_{H_2} et P_{HF} sont mesurés durant l'expérience, les G_T^0 sont connus, R est la constante des gaz parfaits, T est la température de mesure et F est la constante de Faraday.

Tableau A7-1 : Calcul de l'activité de FeF_2 dans Na_3AlF_6 à 1293K (Johansen *et al.* [49])

x(FeF_2)	**P(HF) (atm)**	**P(H_2) (atm)**	**E (mV)**	**a(FeF_2)[a] (Johansen *et al.* [49]) État standard liquide**	**a(FeF_2)[b] (Ce travail) État standard liquide**
0.013	0.58	0.42	244	0.00222	0.00198
0.020	0.62	0.38	233	0.00342	0.00305
0.036	0.62	0.38	197	0.00652	0.00581
0.007	0.70	0.30	316	0.00124	0.00111
0.011	0.68	0.32	288	0.00182	0.00162
0.016	0.68	0.32	260	0.00301	0.00268
0.022	0.69	0.31	253	0.00362	0.00323
0.033	0.68	0.32	222	0.00595	0.00530
0.042	0.68	0.32	209	0.00751	0.00669
0.060	0.67	0.33	183	0.01127	0.01005
0.074	0.67	0.33	170	0.01424	0.01269
0.020	0.63	0.37	239	0.00325	0.00290
0.040	0.63	0.37	200	0.00655	0.00584
0.056	0.60	0.40	167	0.00994	0.00886
0.075	0.60	0.40	145	0.01475	0.01315
0.083	0.62	0.38	133	0.02057	0.01834
0.100	0.62	0.38	122	0.02506	0.02234

[a] E^0 = *-0.084 V* à 1293 K

[b] E^0 = *-0.0904V* à 1293K

ANNEXE 8– Calibration des systèmes d'oxydes

Fe-O et Al-Fe-O

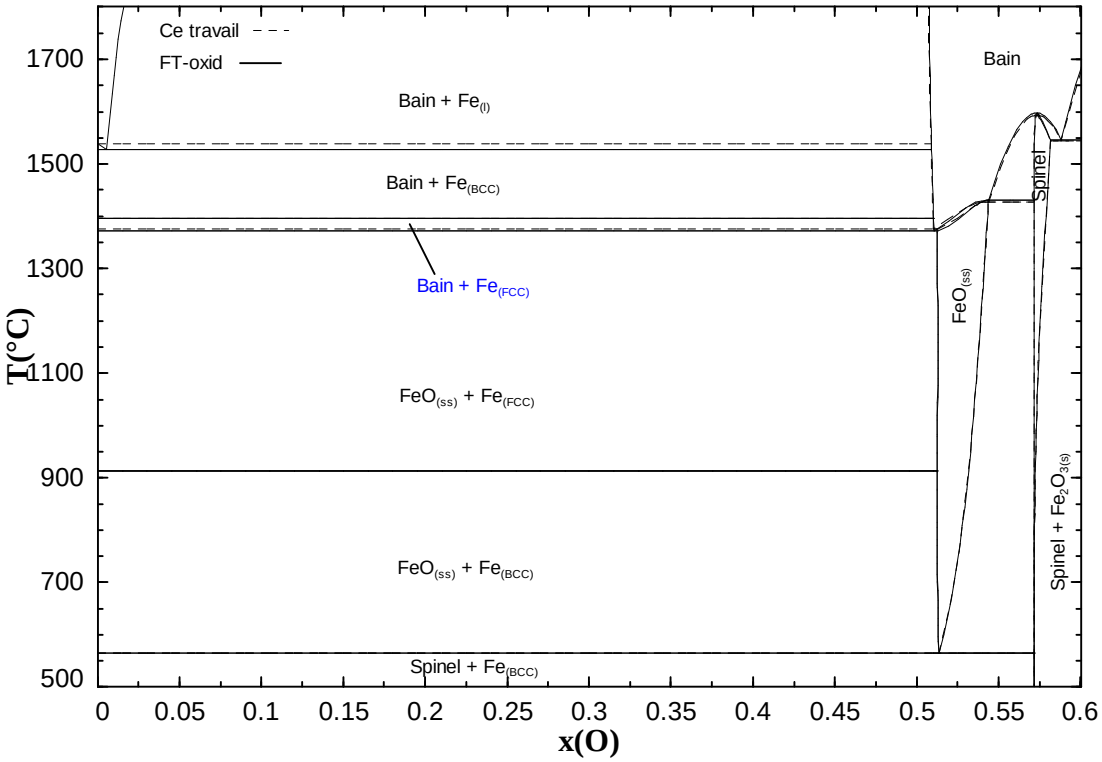


FIGURE A8-1 : Comparaison des diagrammes de phases Fe-O calculés avec les bases de données FToxid et VLAB.

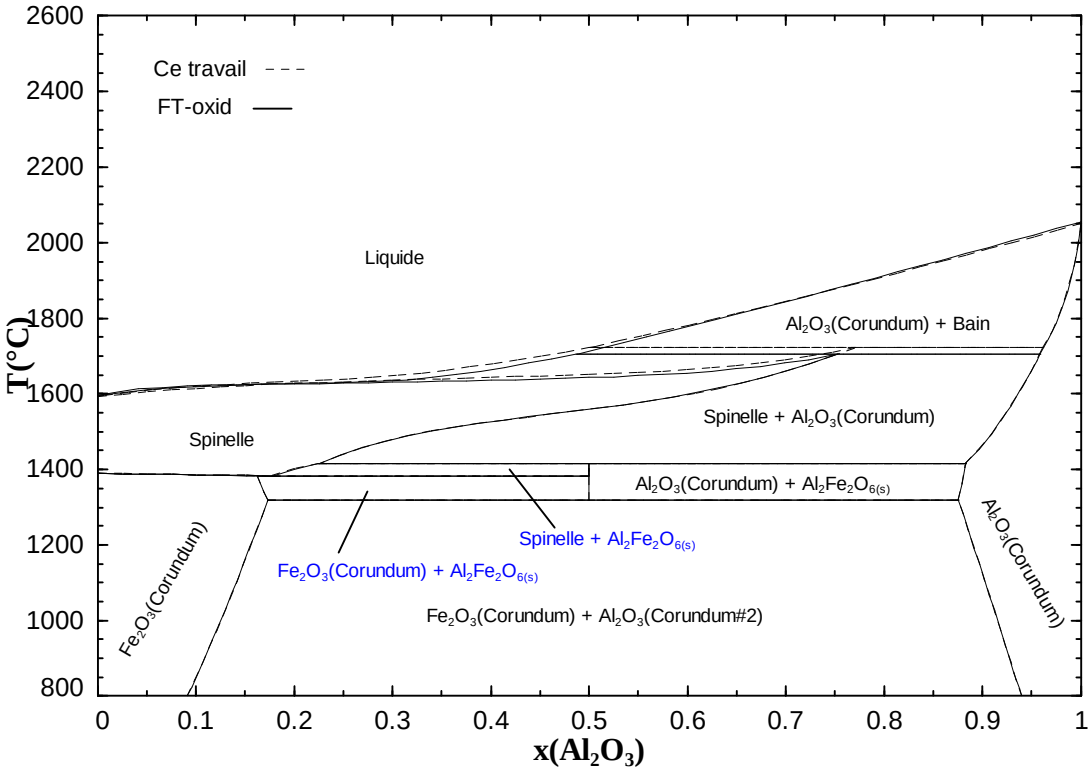


FIGURE A8-2 : Comparaison des diagrammes de phases Fe_2O_3-Al_2O_3 calculés à $P(O_2) = 0.21$ avec les bases de données FToxid et VLAB.

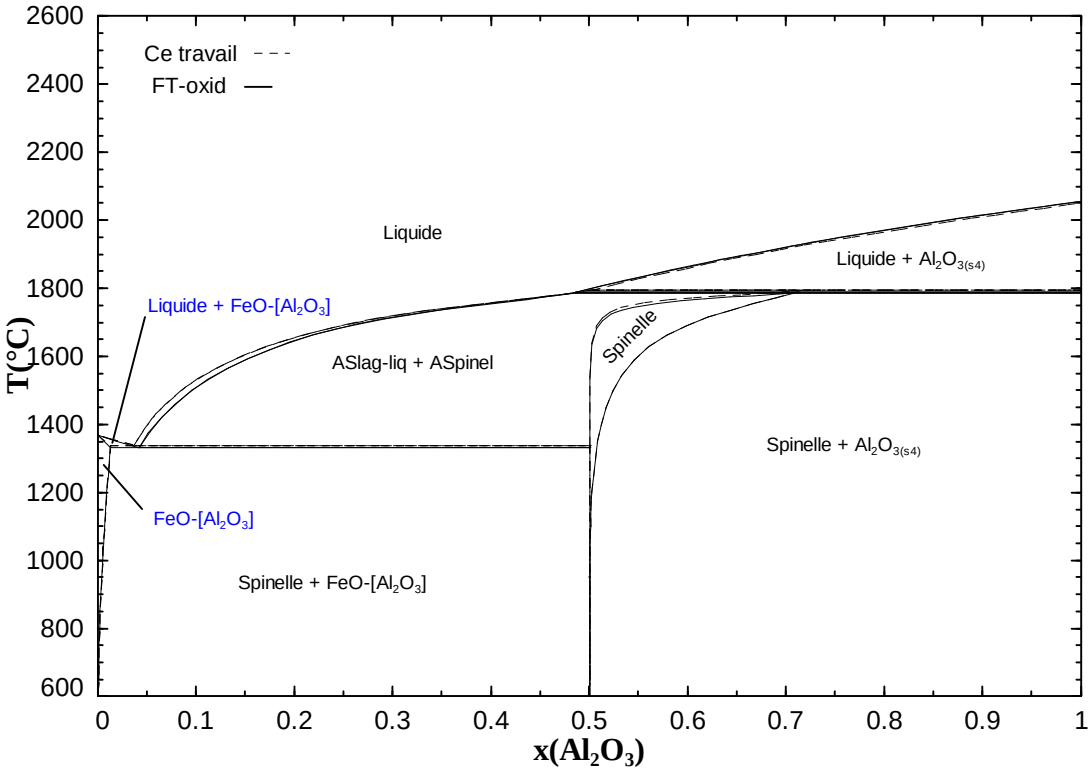


FIGURE A8-3 : Comparaison des diagrammes de phases FeO-Al_2O_3 calculés avec a_{Fe} = 1 avec les bases de données FToxid et VLAB.

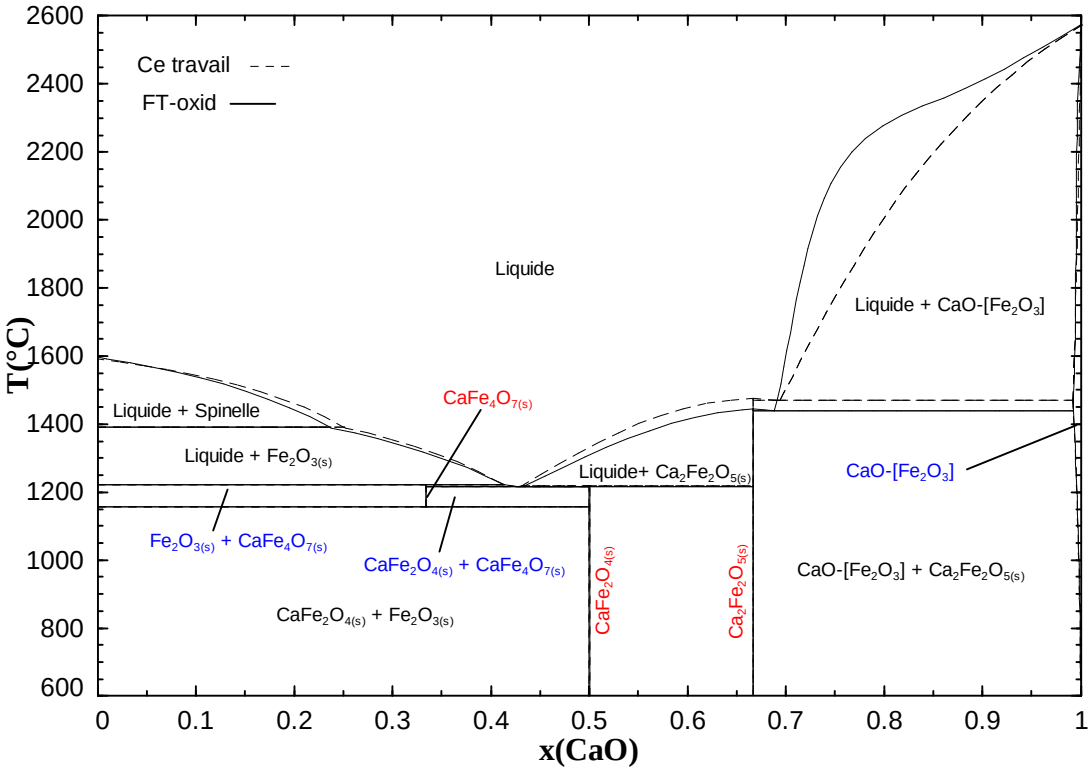


FIGURE A8-4 : Comparaison des diagrammes de phases CaO-Fe_2O_3 calculés à $P(O_2) = 0.21$ avec les bases de données FToxid et VLAB.

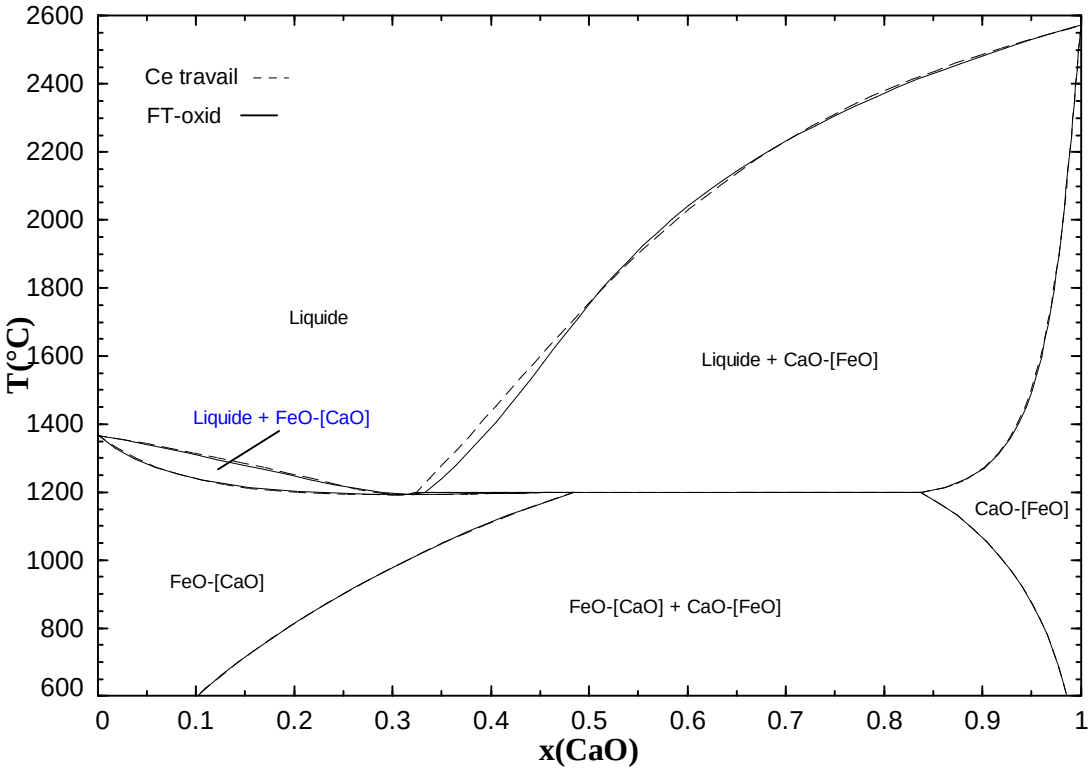


FIGURE A8-5 : Comparaison des diagrammes de phases FeO-CaO calculés avec les bases de données FToxid et VLAB.

ANNEXE 9– Dérivation de $\Delta G^0_{NaFeO_2}$ et $\Delta G^0_{Na_3Fe_5O_9}$

A8. 1 Cas de $NaFeO_{2(s)}$

La réaction de la pile est :

$$Na_2O_{(Référence)} + Fe_2O_{3(s)} \rightarrow 2NaFeO_2 \qquad \text{(A9-1)}$$

Sachant que :

$$\Delta G_{Pile} = -nFE \qquad \text{(A9-2)}$$

La réaction globale de la pile donne :

$$\Delta G_{Pile} = \Delta G^0_{Pile} - RT \ln a^{Référence}_{Na_2O} - \Delta G_T \qquad \text{(A9-3)}$$

Où $\Delta G^0_{Pile} = 2G^0_{NaFeO_2} - G^0_{Na_2O} - G^0_{Fe_2O_3}$ est l'énergie de la réaction globale lorsque tous les réactifs et produits sont purs à la température de mesure et $G^0_{NaFeO_2}$ est la valeur inconnue. ΔG_T est la variation d'énergie de Gibbs associée à la transition de Na_2O (état stable à la température de mesure) → Na_2O (état standard choisi). Excepté dans le cas de Dai *et al.* [87], $\Delta G_T = 0$. Dai *et al.* [87] a choisi le liquide pur comme état standard pour Na_2O, et les températures de transition pour Na_2O sont les suivantes : $S1 \xrightarrow[1023K]{} S2 \xrightarrow[1243K]{} S3 \xrightarrow[1405K]{} Liquide$. Donc :

$$\Delta G_T = G_{liquide} - G_{S1} = 61379.3 - 45.3T \text{ J/mol si } T \leq 1023K \qquad \text{(A9-4)}$$

$$\Delta G_T = G_{liquide} - G_{S2} = 59622.0 - 43.5T \text{ J/mol si } 1023 \leq T \leq 1243K \qquad \text{(A9-5)}$$

À partir des données de fem il est possible de calculer ΔG^0_{Pile} qui nous donne l'énergie de formation de $NaFeO_2$ à partir de Na_2O et Fe_2O_3 sur la gamme de température étudiée :

$$\Delta G^0_{Pile} = 2\Delta G^0_{form(NaFeO_2)} = RT \ln a^{Référence}_{Na_2O} + \Delta G_T + \Delta G_{Pile} = RT \ln a^{Référence}_{Na_2O} + \Delta G_T - nFE \qquad \text{(A9-6)}$$

Tableau A9-1 : Calcul de $\Delta G^{0}_{form(NaFeO_2)}$ à partir des mesures de Dai *et al.* [87].

T(K)	**E (mV)**	ΔG_{Pile} **(J/mol)**	$\ln a^{Référence}_{Na_2O}$	ΔG_T **(kJ/mol)**	ΔG^{0}_{Pile} **(kJ/mol)**	$\Delta G^{0}_{form(NaFeO_2)}$ **(kJ/mol)**
948	581	-112.1	-34.9	18.5	-144.2	-72.1
979	586	-113.1	-33.9	17.1	-146.0	-73.0
1018	591	-114.0	-32.8	15.3	-148.6	-74.3
1060	596	-115.0	-31.7	13.5	-151.3	-75.7
1108	597	-115.2	-30.6	11.4	-155.3	-77.7
1158	597	-115.2	-29.5	9.2	-159.8	-79.9

Tableau A9-2 : Calcul de $\Delta G^{0}_{form(NaFeO_2)}$ à partir des mesures de Kale et Srikanth [84].

T(K)	**E (mV)**	ΔG_{Pile} **(J/mol)**	$\ln a^{Référence}_{Na_2O}$	ΔG^{0}_{Pile} **(kJ/mol)**	$\Delta G^{0}_{form(NaFeO_2)}$ **(kJ/mol)**
929	423	-81.5	-31.6	-162.6	-81.3
933	423	-81.6	-31.4	-162.4	-81.2
939	424	-81.9	-31.2	-161.9	-81.0
948	426	-82.2	-30.9	-161.2	-80.6
952	427	-82.5	-30.7	-160.9	-80.4
958	429	-82.8	-30.5	-160.4	-80.2
977	430	-83.1	-29.8	-159.4	-79.7
976	432	-83.4	-29.9	-159.1	-79.6
973	432	-83.4	-30.0	-159.2	-79.6
984	433	-83.5	-29.6	-158.7	-79.4
996	434	-83.7	-29.2	-158.1	-79.1
1042	440	-85.0	-27.7	-155.2	-77.6
1022	441	-85.1	-28.3	-155.8	-77.9
1056	441	-85.1	-27.3	-154.6	-77.3
1075	442	-85.3	-26.7	-153.7	-76.9
1090	443	-85.5	-26.3	-153.1	-76.5
1107	444	-85.7	-25.9	-152.3	-76.1
1121	445	-85.8	-25.5	-151.7	-75.8
1135	445	-85.9	-25.1	-151.1	-75.6

Tableau A9-3 : Calcul de $\Delta G^{0}_{form(NaFeO_2)}$ à partir des mesures de Zhang *et al.* [85].

T(K)	**E (mV)**	ΔG_{Pile} **(J/mol)**	$\ln a^{Référence}_{Na_2O}$	ΔG^{0}_{Pile} **(kJ/mol)**	$\Delta G^{0}_{form(NaFeO_2)}$ **(kJ/mol)**
833	413	-79.7	-35.7	-167.8	-83.9
857	422	-81.4	-34.6	-165.2	-82.6
881	432	-83.4	-33.6	-162.4	-81.2
909	438	-84.5	-32.4	-160.3	-80.1
932	448	-86.4	-31.5	-157.6	-78.8
956	454	-87.6	-30.6	-155.6	-77.8
982	459	-88.5	-29.7	-153.7	-76.9
1009	464	-89.5	-28.8	-151.8	-75.9
1035	465	-89.7	-27.9	-150.7	-75.4
1059	466	-89.9	-27.2	-149.7	-74.8
1089	466	-89.9	-26.4	-148.7	-74.3
1141	468	-90.4	-25.0	-146.4	-73.2
1167	469	-90.5	-24.3	-145.4	-72.7

Tableau A9-4 : Calcul de $\Delta G^{0}_{form(NaFeO_2)}$ à partir des mesures de Yamaguchi *et al.* (pile 6) [86].

T(K)	**E (mV)**	$4FE$ **(J/mol)**	$\ln a^{Référence}_{Na_2O}$	ΔG^{0}_{Pile} **(kJ/mol)**	$\Delta G^{0}_{form(NaFeO_2)}$ **(kJ/mol)**
1017	30.1	-9.7	-21.4	-170.9	-85.5
1140	29.3	-9.4	-15.8	-140.0	-70.0

Tableau A9-5 : Calcul de $\Delta G^{0}_{form(NaFeO_2)}$ à partir des mesures de Yamaguchi *et al.* (pile 9) [86].

T(K)	**E (mV)**	$\frac{4}{5}FE$ **(J/mol)**	$\ln a^{Référence}_{Na_2O}$	ΔG^{0}_{Pile} **(kJ/mol)**	$\Delta G^{0}_{form(NaFeO_2)}$ **(kJ/mol)**
858	35.5	-5.9	-31.0	-215.4	-107.7
910	37.0	-6.2	-27.5	-201.7	-100.9
931	32.3	-5.3	-26.2	-197.4	-98.7
990	30.6	-4.9	-22.8	-182.7	-91.3
1016	30.9	-5.0	-21.4	-175.8	-87.9
1037	30.2	-4.9	-19.7	-164.8	-82.4
1036	30.6	-4.9	-19.7	-164.9	-82.4
1047	29.2	-4.7	-19.3	-163.1	-81.5
1089	31.5	-5.1	-17.6	-154.5	-77.3
1134	29.7	-4.8	-16.0	-146.3	-73.1
1173	30.7	-5.0	-14.7	-138.6	-69.3

A8.2 Cas de $Na_3Fe_5O_{9(s)}$

La réaction de la pile dans le cas de $Na_3Fe_5O_9$ est :

$$\frac{3}{2}Na_2O_{(Référence)} + \frac{5}{2}Fe_2O_{3(s)} \rightarrow 3NaFeO_2 + Fe_2O_3 \rightarrow Na_3Fe_5O_9 \qquad \text{(A8-7)}$$

Le même traitement que pour $NaFeO_2$ est effectué. La réaction globale donne :

$$\Delta G_{Pile} = \Delta G^0_{Pile} - \frac{3}{2}RT \ln a^{Référence}_{Na_2O} - \frac{3}{2}\Delta G_T \qquad \text{(A8-8)}$$

Donc :

$$\begin{aligned}\Delta G^0_{Pile} &= \Delta G^0_{form(Na_3Fe_5O_9)} = \frac{3}{2}RT \ln a^{Référence}_{Na_2O} + \frac{3}{2}\Delta G_T + \Delta G_{Pile} \\ &= \frac{3}{2}RT \ln a^{Référence}_{Na_2O} + \frac{3}{2}\Delta G_T - nFE\end{aligned} \qquad \text{(A8-9)}$$

Tableau A9-6 : Calcul de $\Delta G^0_{form(Na_3Fe_5O_9)}$ à partir des mesures de Dai *et al.* [87].

T(K)	**E (mV)**	ΔG_{Pile} **(J/mol)**	$\ln a^{Référence}_{Na_2O}$	ΔG_T	$\Delta G^0_{form(Na_3Fe_5O_9)}$ **(kJ/mol)**
1018	591	-168.1	-34.0	15.3	-238.2
1060	596	-169.6	-32.7	13.5	-240.4
1108	597	-171.1	-31.4	11.4	-244.3
1158	597	-172.5	-30.1	9.2	-248.7

Tableau A9-7 : Calcul de $\Delta G^0_{form(Na_3Fe_5O_9)}$ à partir des mesures de Kale et Srikanth [84].

T(K)	**E (mV)**	ΔG_{Pile} **(J/mol)**	$\ln a^{Référence}_{Na_2O}$	ΔG^0_{Pile} **(kJ/mol)**	$\Delta G^0_{form(Na_3Fe_5O_9)}$ **(kJ/mol)**
1042	440	-127.5	-27.7	-232.8	-232.8
1022	441	-127.6	-28.3	-233.7	-233.7
1056	441	-127.6	-27.3	-231.9	-231.9
1075	442	-128.0	-26.7	-230.6	-230.6
1090	443	-128.2	-26.3	-229.6	-229.6
1107	444	-128.5	-25.9	-228.4	-228.4
1121	445	-128.7	-25.5	-227.5	-227.5
1135	445	-128.8	-25.1	-226.7	-226.7

Tableau A9-8 : Calcul de $\Delta G^0_{form(Na_3Fe_5O_9)}$ à partir des mesures de Zhang *et al.* [85].

T(K)	**E (V)**	ΔG_{Pile} **(J/mol)**	$\ln a^{Référence}_{Na_2O}$	ΔG^0_{Pile} **(kJ/mol)**	$\Delta G^0_{form(Na_3Fe_5O_9)}$ **(kJ/mol)**
1009	0.464	-134.3	-28.8	-227.8	-227.8
1035	0.465	-134.6	-27.9	-226.1	-226.1
1059	0.466	-134.9	-27.2	-224.5	-224.5
1089	0.466	-134.9	-26.4	-223.0	-223.0
1141	0.468	-135.6	-25.0	-219.6	-219.6
1167	0.469	-135.8	-24.3	-218.1	-218.1

Tableau A9-9 : Calcul de $\Delta G^0_{form(Na_3Fe_5O_9)}$ à partir des mesures de Yamaguchi *et al.* (pile 6) [86].

T(K)	**E (mV)**	$4FE$ **(J/mol)**	$\ln a^{Référence}_{Na_2O}$	ΔG^0_{Pile} **(kJ/mol)**	$\Delta G^0_{form(Na_3Fe_5O_9)}$ **(kJ/mol)**
1017	30.1	-9.7	21.4	-261.2	-261.2
1140	29.3	-9.4	15.8	-214.6	-214.6

Tableau A9-10 : Calcul de $\Delta G^{0}_{form(Na_3Fe_5O_9)}$ à partir des mesures de Yamaguchi *et al.* (pile 9) [86].

T(K)	**E (mV)**	$4FE$ **(J/mol)**	$\ln a^{Référence}_{Na_2O}$	ΔG^{0}_{Pile} **(kJ/mol)**	$\Delta G^{0}_{form(Na_3Fe_5O_9)}$ **(kJ/mol)**
1016	30.9	-7.5	21.4	-260.0	-260.0
1037	30.2	-7.3	19.7	-243.5	-243.5
1036	30.6	-7.4	19.7	-243.6	-243.6
1047	29.2	-7.0	19.3	-241.1	-241.1
1089	31.5	-7.7	17.6	-227.9	-227.9
1134	29.7	-7.1	16.0	-215.8	-215.8
1173	30.7	-7.4	14.7	-204.1	-204.1

ANNEXE 10 : Dérivation de $\Delta G^0_{Na_4FeO_3}$

Les réactions aux électrodes de référence sont :

$$In_2O_{3(s)} \rightarrow 2In_{(s)} + \frac{3}{2}O_2 \qquad \text{(A10-1)}$$

$$SnO_{2(s)} \rightarrow In_{(s)} + O_2 \qquad \text{(A10-2)}$$

Les équations d'énergie de Gibbs des réactions aux électrodes de référence s'écrivent respectivement comme :

$$\Delta G_1 = -\frac{3}{2}RT \ln P_{O_2} \qquad \text{(A10-3)}$$

$$\Delta G_2 = -RT \ln P_{O_2} \qquad \text{(A10-4)}$$

La réaction à l'électrode de travail est :

$$4Na_{(l)} + Fe_{(s)} + \frac{3}{2}O_{2(s)} \rightarrow Na_4FeO_3 \qquad \text{(A10-5)}$$

Tous les réactifs et produits étant supposés purs, l'équation d'énergie de Gibbs de la réaction à l'électrode de travail s'écrit :

$$\Delta G_{travail} = \Delta G^0_{form(Na_4FeO_3)} = \frac{3}{2}RT \ln P_{O_2} \qquad \text{(A10-6)}$$

Où R est la constante des gaz parfait, T la température en kelvin et P_{O_2} le potentiel d'oxygène mesurée à l'électrode de travail. On a aussi que l'énergie de Gibbs de la réaction globale est :

$$\Delta G = -nFE \qquad \text{(A10-7)}$$

Où n est le nombre d'électron échangés dans la réaction globale(4 électrons), F la constante de Faraday (96 485 C/mole d'électrons) et E le potentiel de la pile.

L'énergie de la réaction globale s'écrit également comme :

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_{travail} = -4FE \qquad \text{(A10-8)}$$

ou

$$\Delta G = \Delta G_2 + \Delta G_{travail} = -4FE \qquad \text{(A10-9)}$$

Donc :

$$\Delta G_{travail} = \Delta G^0_{form(Na_4FeO_3)} = \frac{3}{2} RT \ln P_{O_2}^{travail} = -4FE - \left[-\frac{3}{2} RT \ln P_{O_2}^{In,In_2O_3} \right] \qquad \text{(A10-10)}$$

et

$$\Delta G_{travail} = \Delta G^0_{form(Na_4FeO_3)} = \frac{3}{2} RT \ln P_{O_2}^{travail} = -4FE - \left[- RT \ln P_{O_2}^{Sn,SnO_2} \right] \qquad \text{(A10-11)}$$

Tableau A10-1 : Calcul de $\Delta G^0_{form(Na_4FeO_3)}$ à partir des données de Bhat et Borgstedt [95] avec $In_2O_{3(s)} \rightarrow 2In_{(s)} + \frac{3}{2} O_2$.

T(K)	**E (mV)**	$4FE$ **(J/mol)**	$\ln P_{O_2}^{Référence}$	$\Delta G^0_{Travail}$ **(kJ/mol)**	$\Delta G^0_{form(Na_4FeO_3)}$ **(kJ/mol)**
626	470	181.4	-483.4	-997.3	-997.3
671	469	181.0	-473.4	-981.6	-981.6
720	460	177.6	-462.4	-959.9	-959.9
768	458	176.8	-451.6	-942.5	-942.5
813	457	176.5	-441.5	-927.0	-927.0
840	458	176.7	-435.4	-918.2	-918.2
873	458	176.8	-428.0	-907.2	-907.2

Tableau A10-2 : Calcul de $\Delta G^0_{form(Na_4FeO_3)}$ à partir des données de Bhat et Borgstedt [95] avec $SnO_{2(s)} \rightarrow Sn_{(s)} + O_2$.

T(K)	**E (mV)**	$4FE$ **(J/mol)**	$\ln P_{O_2}^{Référence}$	$\Delta G^0_{Travail}$ **(kJ/mol)**	$\Delta G^0_{form(Na_4FeO_3)}$ **(kJ/mol)**
625	570	110.0	-445.4	-998.2	-998.2
680	565	108.9	-434.0	-977.9	-977.9
725	554	106.8	-424.7	-957.5	-957.5
770	550	106.0	-415.4	-941.2	-941.2
816	546	105.3	-405.8	-924.6	-924.6
846	534	103.1	-399.6	-908.7	-908.7
873	542	104.6	-394.0	-904.8	-904.8