

## ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE LA FORMATION DE COMPOSÉS COMPLEXES DANS LE MÉLANGE DE SELS FONDUS: $K_2S_2O_7-V_2O_5$

G. HATEM et P. GAUNE

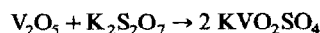
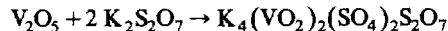
Laboratoire des Systèmes Energétiques et Transferts Thermiques, Unité associée  
au CNRS—1168, Av. Escadrille Normandie-Niemen, 13397 Marseille Cedex 13 (France)

(Reçu le 25 avril 1990)

### ABSTRACT

Using the experimental values of the heat of mixing, the conductivity and the density of binary molten salt  $K_2S_2O_7-V_2O_5$  mixtures, this work shows that it is possible to deduce the thermodynamic parameters associated with reactions of formation of complex compounds: equilibrium constants and enthalpies.

The ideal associated solution model has been used to give a thermodynamic description of the solution. The binary melt was assumed to consist of  $K_4(VO_2)_2(SO_4)_2S_2O_7$  (compound A),  $KVO_2SO_4$  (compound B),  $K^+$ ,  $S_2O_7^{2-}$  and  $V_2O_5$  in equilibrium as



giving a quaternary solution.

On the basis of the measured conductivities and densities, and under the assumption that free  $K^+$  and  $S_2O_7^{2-}$  are carrying all the current, the equivalent conductance of the mixture can be calculated. If we assume that the quaternary solution is ideal (as regards conductance) we can calculate the two equilibrium constants.

By using these results together with the experimental values for the excess molar enthalpy the heat of formation of the two complex compounds can be obtained by the least-mean-squares method.

### RÉSUMÉ

A partir des valeurs expérimentales d'enthalpie de mélange, de conductivité électrique et de densité du système fondu:  $K_2S_2O_7-V_2O_5$ , nous avons montré, dans ce travail, qu'il est possible de déduire les grandeurs thermodynamiques associées aux réactions de formation de composés (constantes d'équilibre et enthalpies de formation).

Le modèle de la solution idéale associée a été utilisé pour décrire le comportement thermodynamique de la solution: deux composés sont formés,  $A \equiv K_4(VO_2)_2(SO_4)_2S_2O_7$  et  $B \equiv KVO_2SO_4$ .

La conductivité équivalente du mélange déduite des mesures de conductivité spécifique et de densité nous a alors permis d'obtenir les constantes d'équilibres des réactions de formation de ces deux composés. Pour cela nous avons considéré que les seules espèces ioniques participant au transport du courant étaient les ions potassium et pyrosulfates libres.

Ces résultats joints aux valeurs expérimentales d'enthalpie de mélange nous ont permis de déduire les valeurs des enthalpies de formation.

## INTRODUCTION

Le but de cet article est l'élaboration d'un modèle de solution relatif aux mélanges liquides de pyrosulfate de potassium et de pentoxyde de vanadium:  $[xV_2O_5 + (1-x)K_2S_2O_7]$ .

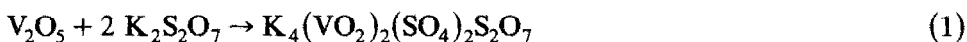
Des études préalables [1-3], réalisées à des températures comprises entre 620 K et 750 K, ont montré que dans ces mélanges différents complexes se formaient; ils sont la clé de l'action catalytique de l'oxyde de vanadium dans les réactions d'oxydation de  $SO_2$  en  $SO_3$  [1,4,5].

Elles ont mis en évidence que:

d'une part, la fonction représentant soit l'enthalpie de mélange,  $\Delta_{\text{mix}}H$  [2], soit le volume d'excès,  $V^E$  [3], avec la concentration du bain liquide présente un minimum pour  $x = 0.33$ , et la variation de la conductivité spécifique,  $\kappa$  [3], présente un point d'inflexion pour cette même valeur de  $x$ .

d'autre part, lorsque  $x$  est compris entre 0,33 et 0,5 l'enthalpie de mélange décroît sensiblement et la conductivité spécifique accuse un minimum pour 0,5.

La variation de ces fonctions peut être expliquée par la formation de composés suivant les réactions d'équilibre ci-dessous:



Dans ce travail nous montrerons qu'il est possible d'obtenir, d'une part, à partir des mesures de conductivité électrique les constantes d'équilibres associées aux réactions (1) et (2), et d'autre part, pour ces mêmes réactions en utilisant les résultats relatifs à l'enthalpie de mélange, les enthalpies de formation de ces deux complexes.

## MODÈLE DE SOLUTION

Il est basé sur celui des solutions associées [6]. Soient  $n_1$  et  $n_2$  les nombres de moles initiaux de  $V_2O_5$  et de  $K_2S_2O_7$  respectivement. Dans le mélange conformément aux réactions d'équilibre (1) et (2) il y aura  $n'_1$  et  $n'_2$  moles de

$V_2O_5$  et de  $K_2S_2O_7$  non associées,  $n_A$  moles de composé A ( $A \equiv K_4(VO_2)_2(SO_4)_2S_2O_7$ ) et  $n_B$  moles de composé B ( $B \equiv KVO_2SO_4$ ).

Les bilans de conservation des masses et la loi d'action des masses appliquée aux réactions (1) et (2) conduisent aux relations:

$$n_1 = n'_1 + n_A + \frac{1}{2}n_B \quad (3)$$

$$n_2 = n'_2 + 2n_A + \frac{1}{2}n_B \quad (4)$$

$$x_A = K_1 x'_1 x'^2_2 \quad (5)$$

$$x_B^2 = K_2 x'_1 x'_2 \quad (6)$$

Relations dans lesquelles  $K_1$  et  $K_2$  sont les constantes d'équilibre associées aux réactions (1) et (2),  $x_i$  sont les fractions molaires de chaque constituant du mélange:

$$x'_i = n'_i / \sum n'_i \quad (7)$$

Pour simplifier les calculs nous prendrons:  $n_1 + n_2 = 1$ .

#### MODÈLE POUR LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE

La conductivité électrique d'un mélange de sels fondus dépend du nombre d'ions "porteurs", de leur mobilité, de leur valence [6]. Afin de comparer la conductivité de différents sels fondus ou celle d'un mélange en fonction de la concentration il est nécessaire de la réduire à celle d'un volume équivalent contenant le même nombre de porteurs. En effet par suite des différences de densité entre les sels et des variations de température, il n'y a jamais le même nombre de particules dans l'unité de volume. Généralement le volume équivalent,  $V^{eq}$  correspond à un nombre de charges égal au nombre d'Avogadro [7].

$$\Lambda^{eq} = \kappa V^{eq} \quad (8)$$

Dans ce qui suit nous rappelons brièvement le calcul des conductivités équivalentes pour des sels purs et des mélanges [8].

##### *Conductivité équivalente d'un sel pur*

Soit:  $V^M$  le volume molaire,  $M$  la masse molaire,  $d$  la densité et  $Z$  la valence du sel pur. Pour le sel  $A_p B_q$ ,  $Z$  est égal à:  $p + q$  (dans le cas d'un sel complètement dissocié en ses ions).

$$\Lambda^{eq} = \kappa V^{eq} = \kappa M / dZ \quad (9)$$

##### *Conductivité équivalente d'un mélange*

Considérons un mélange de sels fondus contenant  $n$  constituants.  $x_i$ ,  $V_i^M$ ,  $M_i$ ,  $Z_i$ , sont respectivement, la concentration molaire, le volume molaire, la

masse molaire, la valence du constituant,  $i$ ;  $\kappa$ ,  $d$ ,  $M$ , sont respectivement, la conductivité spécifique, la densité et la masse molaire du mélange. D'après les calculs développés dans réf. 8, nous obtenons:

$$\Lambda^{\text{eq}} = \frac{\kappa \sum_i^n M_i x_i}{d \sum_i^n x_i Z_i} = \frac{\kappa}{d} \frac{M}{\sum_i^n x_i Z_i} \quad (10)$$

### Modélisation

Dans le mélange binaire de sels fondus [ $x\text{V}_2\text{O}_5 + (1-x)\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ], nous considérons la formation d'espèces complexes A et B non dissociées suivant les réactions (1) et (2).

Le mélange est supposé idéal dans le sens où sa conductivité équivalente est la somme pondérée par les fractions molaires de celle de chaque constituant [9]. Il faut remarquer que la conductivité du pentoxyde de vanadium [10] est négligeable vis à vis de celle du pyrosulfate de potassium, et que celle des complexes A ou B est, dans la mesure où ils ne sont pas dissociés, vraisemblablement faible. Ainsi dans le mélange seuls les ions  $\text{K}^+$  et  $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$  libres participent effectivement au transport du courant. La relation d'additivité est traduite par l'équation ci-dessous:

$$\Lambda^{\text{eq}} = \frac{\kappa}{d} \frac{M}{3n_2} = x_2 \Lambda^{\text{eq}}(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7) = \frac{x_2}{3} \left( \frac{\kappa}{d} \frac{M}{\kappa_2\text{S}_2\text{O}_7} \right) \quad (11)$$

Le calcul consiste à déterminer, compte tenu des équilibres (1) et (2), des mesures des conductivités spécifiques et des densités des mélanges réalisées à plusieurs concentrations et températures, le nombre de moles de pyrosulfate de potassium libres, c'est à dire les constantes d'équilibres  $K_1$  et  $K_2$ .

### Résolution

La conductivité électrique spécifique a été mesuré en fonction de la température,  $T$ , pour différentes concentrations,  $x$ , comprises entre 0 et 0,527. L'appareil est décrit en détail dans un précédent article [5]. La détermination de la résistance du bain est faite avec un pont de Wheatstone. La fréquence du courant est 2 kHz. La cellule est en pyrex et contient des électrodes en or; elle est remplie en boîte à gants puis scellée sous vide.

A partir de nos valeurs expérimentales nous avons déterminé par la méthode des moindres carrés les coefficients des fonctions:

$$\begin{aligned} \kappa(x, T) = & A_0 + A_1x + A_2x^2 + A_3x^3 + A_4x^4 + A_5x^5 \\ & + B_1(T - 723) + B_2(T - 723)^2 \end{aligned} \quad \text{pour: } 0 \leq x \leq 0,53; 683 \text{ K} \leq T \leq 750 \text{ K} \quad (12)$$

$$d(x, T) = C_0 + C_1x + C_2x^2 + C_3x^3 + C_4x^4 + D_1(T - 723) \quad \text{pour: } 0 \leq x \leq 0,4; 643 \text{ K} \leq T \leq 760 \text{ K} \quad (13)$$

TABLEAU 1

Valeurs des coefficients des polynômes représentant la conductivité spécifique et la densité du système fondu  $V_2O_5-K_2S_2O_7$  en fonction de la concentration et de la température

$0 \leq x(V_2O_5) \leq 0,5266; 680 \text{ K} \leq T \leq 750 \text{ K}$							
$A_0$ ( $\Omega^{-1}$ $\text{cm}^{-1}$ )	$A_1$ ( $\Omega^{-1}$ $\text{cm}^{-1}$ )	$A_2$ ( $\Omega^{-1}$ $\text{cm}^{-1}$ )	$A_3$ ( $\Omega^{-1}$ $\text{cm}^{-1}$ )	$A_4$ ( $\Omega^{-1}$ $\text{cm}^{-1}$ )	$A_5$ ( $\Omega^{-1}$ $\text{cm}^{-1}$ )	$10^3 B_1$ ( $T^{-1} \Omega^{-1}$ $\text{cm}^{-1}$ )	$10^6 B_2$ ( $T^{-2} \Omega^{-1}$ $\text{cm}^{-1}$ )
$\kappa$ 0,29728	-0,67683	0,60039	-5,16572	16,8373	-14,9328	1,4715	2,5592
$0 \leq x(V_2O_5) \leq 0,3999;$							
$C_0$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	$C_1$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	$C_2$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	$C_3$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	$C_4$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	$C_5$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	$10^4 D_1$ ( $\text{g cm}^{-3} \text{ T}$ )	$10^6 D_2$ ( $\text{g cm}^{-3} \text{ T}$ )
$d$ 2,0813	0,1393	4,918	-10,981	6,547		-8,935	

Les différents coefficients sont rassemblés dans le Tableau 1.

En appelant  $\kappa(0)$ ,  $d(0)$ , et  $M(0)$  respectivement la conductivité, la densité et la masse molaire du pyrosulfate de potassium pur, l'éqn. (11) se transforme en:

$$Q = \frac{kMd(0)}{k(0)M(0)d} = n'_2 x'_2 \quad (14)$$

### Calcul des constantes d'équilibres

La relation (14) doit être toujours vérifiée, donc:  $n'_2{}^2 = n_1 Q$ ; et  $n_1 = n'_1 + n'_2 + n_A + n_B = n_1 + n_2 - 2n_A = 1 - 2n_A$ . En combinant ces deux relations nous obtenons:

$$n_A = (1 - n_2{}^2 Q) / 2 \quad (15)$$

Les relations (3) et (4) permettent le calcul de  $n_B$  et  $n'_1$  respectivement, en fonction de  $n'_2$ :

$$n_B = 2(-x - n'_2 + n_2{}^2 Q) \quad (16)$$

$$n'_1 = 2x - 0,5 + n'_2 - n_2{}^2 / 2Q \quad (17)$$

En remplaçant dans l'égalité (5) les expressions de  $x_A$  et  $x'_1$  en fonction de  $n'_2$  on obtient:

$$1 - n_2{}^2 / Q - 2K_1 Q^2 / n_2{}^2 (2x - 0,5 + n'_2 - n_2{}^2 / 2Q) = 0 \quad (18)$$

Cette dernière équation peut être résolue pour toute valeur de  $x$  et de  $T$ ; pour cela on se fixe une valeur arbitraire de  $K_1$  et on calcule la valeur de  $K_2$  pour une température,  $T$ , fixée et différentes valeurs de  $x$ . On considère que la meilleure valeur de  $K_1$  est celle pour laquelle la variation de  $K_2$  avec  $x$  est

TABLEAU 2

Valeurs des constantes d'équilibres  $K_1$  et  $K_2$  en fonction de la température et de la concentration du bain liquide

$T$ (K)	$K_1$	$K_2$ $x(\text{V}_2\text{O}_5)$									
		0,05	0,1	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50
700	0,57	1,01	1,18	2,19	2,83	3,49	3,69	3,79	3,38	2,98	
730	0,47	0,30	0,36	0,52	0,67	0,98	1,02	0,98	0,78	0,50	0,57

la plus faible possible. On calcule donc la valeur moyenne de  $K_2$  et l'écart type associé.

### Résultats

Les calculs ont été réalisés à deux températures, 700 K et 730 K, les différentes valeurs de  $K_2$  correspondants à l'écart type le plus petit sont rassemblées dans le Tableau 2. On obtient:

$$T = 700 \text{ K}; \quad K_1 = 0,57; \quad K_2 = 2,68 \text{ (écart type} = 0,98)$$

$$T = 730 \text{ K}; \quad K_1 = 0,47; \quad K_2 = 0,68 \text{ (écart type} = 0,26)$$

La valeur relativement importante de l'écart type obtenue pour la température de 700 K est vraisemblablement liée au fait que nous avons utilisé pour ces calculs des valeurs de conductivités et de densités déduites de fonctions analytiques. La recherche de ces fonctions a été faite de telle manière que les valeurs expérimentales soient le mieux représentées au voisinage de 723 K [3].

La constante d'équilibre  $K_1$  varie très peu avec la température, par contre la diminution très sensible de  $K_2$ , indique, en accord avec les résultats obtenus sur l'enthalpie de mélange [10], que le complexe  $\text{KVO}_2\text{SO}_4$  n'est pas stable lorsque la température augmente.

### ENTHALPIE DE MÉLANGE

L'enthalpie de formation des mélanges liquides,  $\Delta_{\text{mix}}H(x)$ , est très exothermique, et nous pouvons admettre qu'elle est due essentiellement à la formation dans le liquide des espèces complexes A et B. Si  $\Delta H_f(\text{A})$  et  $\Delta H_f(\text{B})$  sont respectivement les variations d'enthalpies associées aux réactions d'équilibres (1) et (2), nous obtenons:

$$\Delta_{\text{mix}}H(x) = n_A \Delta H_f(\text{A}) + n_B \Delta H_f(\text{B}) \quad (19)$$

En utilisant les valeurs expérimentales de  $\Delta_{\text{mix}}H(x)$  [10], et les valeurs de  $n_A$  et  $n_B$  obtenues précédemment, il est possible de calculer par la méthode

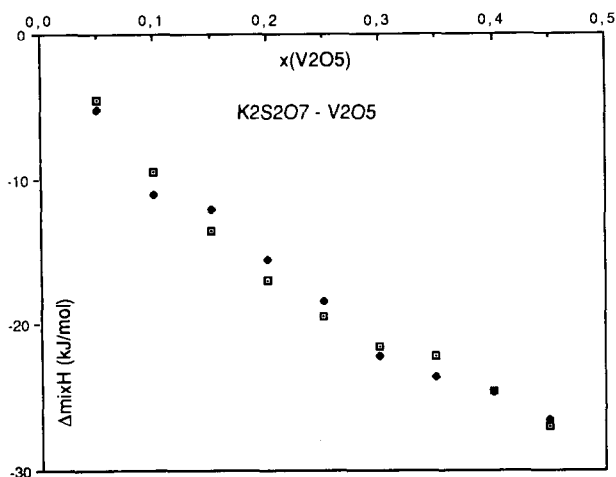


Figure 1 : Enthalpie de mélange à  $T = 700 \text{ K}$ ,  $\square$  valeurs expérimentales,  $\blacklozenge$  valeurs calculées.

Fig. 1. Enthalpie de mélange à  $T = 700 \text{ K}$ :  $\square$ , valeurs expérimentales;  $\blacklozenge$ , valeurs calculées.

des “moindre carré”  $\Delta H_f(A)$  et  $\Delta H_f(B)$ . Le calcul a été réalisé pour deux températures  $700 \text{ K}$  et  $730 \text{ K}$ , et on obtient:

$$T = 700 \text{ K}; \quad \Delta H_f(A) = -377 \text{ kJ}; \quad \Delta H_f(B) = -64 \text{ kJ}$$

$$T = 730 \text{ K}; \quad \Delta H_f(A) = -374 \text{ kJ}; \quad \Delta H_f(B) = -68 \text{ kJ}$$

Nous pouvons noter que, compte tenu des hypothèses de calcul et des erreurs expérimentales, il n’y a pas de variation sensible de ces deux enthalpies de formation avec la température. Sur les Figs. 1 et 2 nous avons

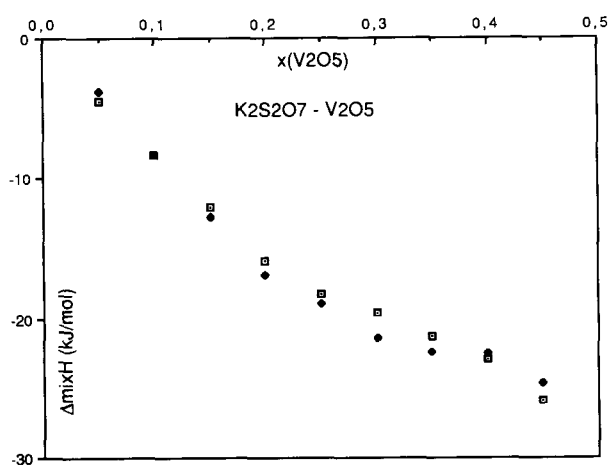


Figure 2 : Enthalpie de mélange à  $T = 730 \text{ K}$ ,  $\square$  valeurs expérimentales,  $\blacklozenge$  valeurs calculées.

Fig. 2. Enthalpie de mélange à  $T = 730 \text{ K}$ :  $\square$  valeurs expérimentales;  $\blacklozenge$ , valeurs calculées.

représenté respectivement pour  $T = 700$  K et  $T = 730$  K, les valeurs de l'enthalpie de mélange expérimentales et calculées en fonction de la concentration. L'accord entre les deux séries de valeurs est, pour chaque température, correct; le modèle développé dans ce travail représente donc bien, malgré les quelques hypothèses admises, le comportement thermodynamique de ce système. D'après ces résultats nous pouvons conclure que le composé  $K_4(VO_2)_2(SO_4)_2S_2O_7$  est très stable devant le composé  $KVO_2SO_4$ .

## RÉFÉRENCES

- 1 N.H. Hansen, R. Fehrmann et N.J. Bjerrum, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 744.
- 2 R. Fehrmann, M. Gaune-Escard et N.J. Bjerrum, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 1132.
- 3 G. Hatem, R. Fehrmann, M. Gaune-Escard et N. Bjerrum, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 195.
- 4 G.H. Tandy, *J. Appl. Chem.*, 6 (1956) 68.
- 5 P.J. Mineely et S.A. Tariq, *Thermochim. Acta*, 114 (1987) 281.
- 6 G. Morand et J. Hladik, *Electrochimie des sels fondus*, Masson, Paris, 1969.
- 7 U.K. Delimarskii et B.F. Markov, *Electrochemistry of fused salts* (édition anglaise), Sigma, Washington, DC, 1961.
- 8 G. Hatem, Thèse de spécialité, Marseille, 1971.
- 9 H. Bloom, in R.A. Plane et J. Sienko (Eds.), *The chemistry of molten salts*, Benjamin, New York, 1967.
- 10 D.A. Pantony et I.J. Vasu, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (1968) 433.