

ESTIMATION DES ENTHALPIES DE FORMATION DU $\alpha\text{Mg}_2\text{SiO}_4$, $\beta\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ et $\gamma\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ À PARTIR DES STRUCTURES CRISTALLINES

PHILIPPE VIEILLARD

Pédologie, Pétrologie et Métallogénie de la Surface, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex, France

SOMMAIRE

À l'aide des données structurales pour les trois polymorphes $\alpha\text{Mg}_2\text{SiO}_4$, $\beta\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ et $\gamma\text{Mg}_2\text{SiO}_4$, on peut prédire leurs enthalpies de formation par rapport aux oxydes par la méthode dite des "états correspondants". La plus courte distance, la distance moyenne et la polarisabilité exercent une influence sur l'enthalpie de formation que l'on prédit.

Mots-clés: structure cristalline, Mg_2SiO_4 , polymorphe, enthalpie de formation, polarisabilité, rayon ionique effectif.

ABSTRACT

The enthalpy of formation of the three polymorphs $\alpha\text{Mg}_2\text{SiO}_4$, $\beta\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ et $\gamma\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ from the oxides can be predicted from refined structural data. The shortest bond-length, the average bond-length and the effective polarizability have a strong influence on the predicted enthalpy of formation.

Keywords: crystal structure, Mg_2SiO_4 , polymorph, heat of formation, polarizability, effective ionic radius.

INTRODUCTION

À l'origine, Tardy et Garrels (1976, 1977), Tardy et Gartner (1977), Tardy et Vieillard (1977), Vieillard (1978, 1982), Gartner (1979) et Tardy (1979) ont proposé une méthode d'estimation des composés faisant intervenir deux paramètres:

$$\Delta H = \Delta H_f^\circ \text{ minéral} - \sum \Delta H_f^\circ \text{ oxydes constituants} \quad (1)$$

$$\Delta_{\text{H}}\text{O}^{2-}M^{z+} = \Delta H_f^\circ \text{ MO(c)} - \Delta H_f^\circ M^{z+} \text{ (aq)} \quad (2)$$

où ΔH représente l'enthalpie de formation d'un minéral par rapport à ses oxydes constituants, et $\Delta_{\text{H}}\text{O}^{2-}$, l'enthalpie de formation de l'oxyde par rapport à l'ion M^{z+} à l'état aqueux.

Une relation linéaire entre les paramètres ΔH et $\Delta_{\text{H}}\text{O}^{2-}M^{z+}$ a été observée dans toutes les familles: phosphates, silicates, sulfates, carbonates, nitrates, hydroxydes, etc. Dans la famille des silicates (Vieillard 1982), la relation linéaire s'écrit de la manière suivante:

$$\Delta H = -\alpha N \cdot X_1 \cdot X_2 (\Delta_{\text{H}}\text{O}^{2-}M^{z+} - \Delta_{\text{H}}\text{O}^{2-}\text{Si}^{4+}) \quad (3)$$

dans laquelle N représente le nombre total d'atomes d'oxygène du minéral, X_1 et X_2 représentent les fractions molaires des atomes d'oxygène liés, respectivement, aux cations M^{z+} et Si^{4+} ; α est un coefficient qui dépend de la famille en question (ici, α vaut 1.305 pour les orthosilicates: Vieillard 1982).

En utilisant les valeurs du paramètre ΔO^{2-} , $\Delta_{\text{H}}\text{O}^{2-}\text{Mg}^{2+} = -139.95$ kJ/mole (Naumov *et al.* 1971) et $\Delta_{\text{H}}\text{O}^{2-}\text{Si}^{4+} = -204.5$ kJ/mole (Vieillard 1982) dans l'équation (3), l'enthalpie de formation de la forstérite $\alpha\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ par rapport à ses oxydes s'obtient par l'expression suivante:

$$\Delta H = -1.305 \cdot 4 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} (-139.95 + 204.5) \quad (4)$$

soit $\Delta H = -84.3$ kJ/mole, valeur largement supérieure aux autres valeurs observées [-61.71 kJ/mole de Helgeson *et al.* (1978), -56.69 kJ/mole de Robie *et al.* (1982)]. D'autre part, l'expression (3) ne permet pas d'évaluer les enthalpies de formation par rapport aux oxydes des deux autres polymorphes, $\beta\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ et $\gamma\text{Mg}_2\text{SiO}_4$.

Vieillard (1982) et Vieillard et Tardy (1985, 1987) ont proposé une méthode permettant l'évaluation des enthalpies de formation par rapport aux oxydes à partir des structures cristallines et l'ont étendue à un très grand nombre de composés. Cette méthode fait appel à la connaissance des paramètres cristallographiques (distance moyenne et plus petite distance, volume molaire) et des propriétés optiques (indice moyen de réfraction). On se propose d'utiliser cette méthode et de montrer que la connaissance des structures affinées des trois polymorphes de Mg_2SiO_4 , soit $\alpha\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ (forstérite), $\beta\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ (wadsleyite) et $\gamma\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ (spinelle), permet d'évaluer leurs enthalpies de formation par rapport aux oxydes.

PRÉSENTATION DE LA MÉTHODE

La méthode d'estimation utilisée dans ce travail reprend le paramètre ΔO mais sous un autre angle. En effet, le paramètre $\Delta_{\text{H}}\text{O}^{2-}M^{z+}$, jusqu'ici constant, devra varier suivant l'environnement du cation dans l'oxyde ou dans un composé quelconque. C'est ainsi qu'un nouveau paramètre $\Delta_{\text{H}}\text{O}^{2-}$ cation (corrigé) caractérisera l'ion placé dans un environnement cristallin d'un composé, de telle sorte que l'enthalpie de formation de Mg_2SiO_4 par rapport aux oxy-

des correspondants est calculée à partir de l'équation suivante:

$$\Delta H = -4 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot [\Delta_H O^{2-} Mg^{2+} \text{ (corrigé)} - \Delta_H O^{2-} Si^{4+} \text{ (corrigé)}] \quad (5)$$

Ainsi les paramètres $\Delta_H O^{2-} Mg^{2+}$ (corrigé) et $\Delta_H O^{2-} Si^{4+}$ (corrigé) représentent, respectivement, les paramètres caractéristiques de l'ion Mg^{2+} et Si^{4+} dans le composé Mg_2SiO_4 .

Le paramètre $\Delta_H O^{2-}$ cation (corrigé) est défini à partir du paramètre $\Delta_H O^{2-}$ cation (oxyde), qui représente le paramètre caractéristique du cation dans l'oxyde de référence:

$$\Delta_H O^{2-} \text{ cation (corrigé)} = \Delta_H O^{2-} \text{ cation (oxyde)} + \delta \Delta_H O^{2-} \text{ cation} \quad (6)$$

Les valeurs de $\Delta_H O^{2-}$ cation (oxyde) pour le magnésium et le silicium ont été évaluées par Vieillard (1982) et Vieillard et Tardy (1985, 1987) à partir d'un grand nombre de composés (silicates, hydroxydes et aluminates). Comme l'environnement du cation dans l'oxyde et dans le composé est différent, le terme $\delta \Delta_H O^{2-}$ (cation) apparaît comme un terme de correction qui doit s'ajouter au paramètre $\Delta_H O^{2-}$ cation (oxyde) pour tenir compte de la modification de l'environnement cristallin lors du transfert du cation M^{z+} de l'oxyde vers le composé. La correction $\delta \Delta_H O^{2-}$ (cation) pour un des deux cations, Mg^{2+} ou Si^{4+} , apparaît comme une fonction de plusieurs paramètres répartis dans quatre termes principaux:

$$\delta \Delta_H O^{2-} M^{z+} = E_{\text{att.rep.comp.}} + E_{\text{pol.comp.}} - E_{\text{att.rep.ox.}} - E_{\text{pol.ox.}} \quad (7)$$

Les quatre termes s'expriment de la manière suivante: énergie d'attraction-répulsion dans le composé,

$$E_{\text{att.rep.comp.}} = A_v e^2 z^2 A_{\text{ox.}} \left(\frac{1}{d} - \rho_{\text{comp}} \frac{e^{\left(\frac{d_0 - d}{\rho_{\text{comp}}} \right)}}{d_0^2} \right) \quad (8)$$

énergie de polarisation dans le composé,

$$E_{\text{pol.comp.}} = k_{\text{comp.}} A_v e^2 \frac{\left(\alpha_{M^{z+}}^{\text{comp}} + \alpha_{O^{2-}}^{\text{comp}} \right)}{d^4} \quad (9)$$

énergie d'attraction-répulsion dans l'oxyde,

$$E_{\text{att.rep.ox.}} = A_v e^2 z^2 A_{\text{ox.}} \left(\frac{1}{d_0} - \frac{\rho_{\text{comp.}}}{d_0^2} \right) \quad (10)$$

énergie de polarisation dans l'oxyde,

$$E_{\text{pol.ox.}} = k_{\text{comp.}} A_v e^2 \frac{\left(\alpha_{M^{z+}}^{\text{ox}} + \alpha_{O^{2-}}^{\text{ox}} \right)}{d_0^2} \quad (11)$$

Dans ces expressions, A_v représente le nombre d'Avogadro, e , la charge de l'électron, z , la charge du cation, $A_{\text{ox.}}$, la constante de Madelung de l'oxyde du cation M_2O (c), $\rho_{\text{comp.}}$ représente la constante de répulsion, $k_{\text{comp.}}$ représente la constante de polarisation, d_0 représente la plus courte distance $M^{z+}-O$ dans l'oxyde du cation, M_2O (c) et d représente la plus courte distance $M^{z+}-O$ dans le composé comprenant le cation M^{z+} . Toutes ces valeurs sont données dans le Tableau 1.

On peut calculer les polarisabilités effectives $\alpha_{M^{z+}}^{\text{comp}}$, $\alpha_{O^{2-}}^{\text{comp}}$ dans le composé et $\alpha_{M^{z+}}^{\text{ox}}$, $\alpha_{O^{2-}}^{\text{ox}}$ dans l'oxyde,

TABLEAU 1. DIFFERENTES VALEURS DES CONSTANTES DU TERME DE CORRECTION $\delta \Delta_H O^{2-}$, CATION CORRIGÉ DE MgO ET SiO_2

	MgO	SiO ₂
Distance moyenne d_{moyen} (Å)	2.100	1.607
Plus petite distance, d_0 (Å)	2.100	1.597
Volume moléculaire, v_m (Å ³)	18.522	37.448
Indice moyen de réfraction, n	1.736	1.547
Polarisabilité électronique du minéral, α_m (Å ³)	1.776	2.836
Polarisabilité du cation libre $\alpha_{M^{z+}}$ (Å ³)	0.069	0.0255
Polarisabilité à l'oxygène à l'état libre, $\alpha_{O^{2-}}$ (Å ³)	2.75	2.75
Rayon ionique du cation à l'état libre, r_{z^+} (Å)	0.725	0.42
Rayon ionique de l'oxygène à l'état libre, $r_{O^{2-}}$ (Å)	1.49	1.49
Rayon ionique effectif du cation, $r_{z^+}^{\text{ox}}$ (Å)	0.838	0.416
Rayon ionique effectif de l'oxygène, $r_{O^{2-}}^{\text{ox}}$ (Å)	1.262	1.191
Polarisabilité effective du cation, $\alpha_{M^{z+}}^{\text{ox}}$ (Å ³)	0.107	0.025
Polarisabilité effective de l'oxygène, $\alpha_{O^{2-}}^{\text{ox}}$ (Å ³)	1.669	1.405
Constante de Madelung, A_{ox}	1.747558	1.10075
Energie d'attraction-répulsion (kJ/mole)	-3816.5	-13297.7
Constante de répulsion, ρ_{comp} (Å)	0.367	0.211
Energie de polarisation (kJ/mole)	-126.9	-305.4
Constante de polarisation, k_{comp}	1.15572	0.22332
Energie de liaison cation-oxygène dans l'oxyde (kJ/mole)	-3963.2	-13365.9
$\Delta_H O^{2-}$ cation (oxyde) (kJ/mole)	-204.00	-256.00

de telle sorte qu'elles vérifient les deux équations suivantes:

1) équation fondée sur l'hypothèse de l'additivité des polarisabilités effectives:

$$\sum n_i \alpha_{M^{z+}}^{cr} + \sum n_o \alpha_{O^{2-}}^{cr} = \alpha = \frac{3V}{4\pi} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (12)$$

où n_i et n_o représentent, respectivement, le nombre de cations M^{z+} et d'oxygène dans le composé, α_{M^{z+}}^{cr} et α_{O²⁻}^{cr} désignent, respectivement, les polarisabilités effectives du cation M^{z+} et de l'oxygène, aussi bien dans un composé cristallisé (α^{comp}) que dans un oxyde (α^{ox}), α représente la polarisabilité totale du composé ou de l'oxyde, V et n représentent, respectivement, le volume molaire et l'indice moyen de réfraction.

2) relations empiriques de Shanker *et al.* (1973):

$$\frac{\alpha_{M^{z+}}^c}{\alpha_{M^{z+}}^{cr}} = \left(\frac{r_{M^{z+}}}{r_{M^{z+}}^{cr}} \right)^3 \quad (13)$$

$$\frac{\alpha_{O^{2-}}^c}{\alpha_{O^{2-}}^{cr}} = \left(\frac{r_{O^{2-}}}{r_{O^{2-}}^{cr}} \right)^3 \quad (14)$$

Dans ces expressions, α_{M^{z+}}^c et α_{O²⁻}^c représentent, respectivement, les polarisabilités de M^{z+} et O²⁻ à l'état libre, r_{M^{z+}} et r_{O²⁻} représentent les rayons ioniques de M^{z+} et O²⁻ à l'état libre. Ces quatre paramètres ont été déterminés par de nombreux auteurs. Elles ont été légèrement modifiées de manière à minimiser l'écart entre l'enthalpie de formation observée et estimée par l'équation (5) pour tous les silicates de magnésium, tous les aluminosilicates de magnésium, tous les aluminates de magnésium, pour tous les composés de magnésium et pour tous les silicates d'un cation ou plus (Vieillard 1982, 1987, Vieillard et Tardy 1985, 1987). Ces quatre valeurs sont reportées dans le Tableau 1.

Enfin, les rayons ioniques effectifs du cation, r_{M^{z+}}^{cr} et de l'oxygène, r_{O²⁻}^{cr} vérifient la relation suivante:

$$r_{M^{z+}}^{cr} + r_{O^{2-}}^{cr} = d_{M^{z+}-O} \text{ (moyen)} \quad (15)$$

dans laquelle d_{M^{z+}-O} représente la distance moyenne séparant le cation M^{z+} de l'oxygène.

En résumé, les polarisabilités effectives du cation et de l'oxygène peuvent être calculées à partir des relations (15), (14), (13) et (12).

APPLICATION AUX TROIS POLYMORPHES DE Mg₂SiO₄

Les nombreux affinements de la structure cristalline de la forstérite (Birle *et al.* 1968, Smyth et Hazen 1973, Wenk et Raymond 1973, Fujino *et al.* 1981, Baur 1972) n'ont pas été tous retenus. Les critères de sélection sont la grande qualité de l'affinement et la pureté du minéral. Les données cristallographiques de Wenk et Raymond (1973) et celles de Fujino *et al.* (1981) répondent aux critères et offrent un avantage: la première porte sur une forstérite naturelle de composition très voisine du pôle magnésien (Mg_{1,97}Fe_{0,03}SiO₄), et la seconde est une forstérite synthétique dépourvue de fer. Dans cette étude nous utiliserons la structure cristalline de Fujino *et al.* (1981) parce que l'enthalpie de formation ΔH_f^o de Mg_{1,97}Fe_{0,03}SiO₄ par rapport aux oxydes a déjà été évaluée par Vieillard et Tardy (1985) et vaut -55.61 kJ/mole. Cette valeur a été estimée en tenant compte de la présence du fer ferreux dans les deux sites M1 et M2. Dans ce travail, on évaluera l'enthalpie de formation de la forstérite sans tenir compte de la forme de l'octaèdre dans les deux sites M1 et M2, c'est-à-dire que l'on considérera la demi-somme des

TABLEAU 2. VOLUME MOLECULAIRE, INDICE MOYEN DE REFRACTION, POLARISABILITE ELECTRONIQUE DU MINERAL, DISTANCE MOYENNE ET PLUS PETITE DISTANCE Mg-O ET Si-O, RAYON IONIQUE ET POLARISABILITE ELECTRONIQUE EFFECTIVES DE Mg²⁺, Si⁴⁺ ET O²⁻, ET FACTEUR R DANS LES TROIS POLYMORPHES DE Mg₂SiO₄

	αMg ₂ SiO ₄ (1)	βMg ₂ SiO ₄ (2)	γMg ₂ SiO ₄ (3)
Volume moléculaire, Vn (Å ³)	72.394	67.268	65.463
Indice de réfraction, n	1.6519 (a)	1.702 (b)	1.72 (c)
Polarisabilité électronique du minéral, α _n (Å ³)	6.319	6.221	6.173
Distance moyenne Mg-O (Å)	2.112	2.081	2.07
Plus petite distance Mg-O (Å)	2.045	2.017	2.07
Distance moyenne Si-O (Å)	1.636	1.651	1.655
Plus petite distance Si-O (Å)	1.614	1.631	1.655
Rayon ionique effectif :			
Mg ²⁺ (Å)	0.892	0.867	0.859
Si ⁴⁺ (Å)	0.416	0.437	0.444
O ²⁻ (Å)	1.220	1.214	1.211
Polarisabilité électronique effective :			
Mg ²⁺ (Å ³)	0.129	0.118	0.115
Si ⁴⁺ (Å ³)	0.025	0.029	0.030
O ²⁻ (Å ³)	1.509	1.489	1.478
Facteur R	0.0287	0.028	-

Références: 1 Fujino *et al.* (1981), 2 Horiuchi et Sawamoto (1981) 3 Sasaki *et al.* (1982) in Horiuchi (1983), a Winchell et Winchell (1964), b Estimée à partir de la densité de αMg₂SiO₄ et βMg₂SiO₄ et de l'indice de réfraction de αMg₂SiO₄, c Estimée à partir de la densité de αMg₂SiO₄ et γMg₂SiO₄ et de l'indice de réfraction de γMg₂SiO₄.

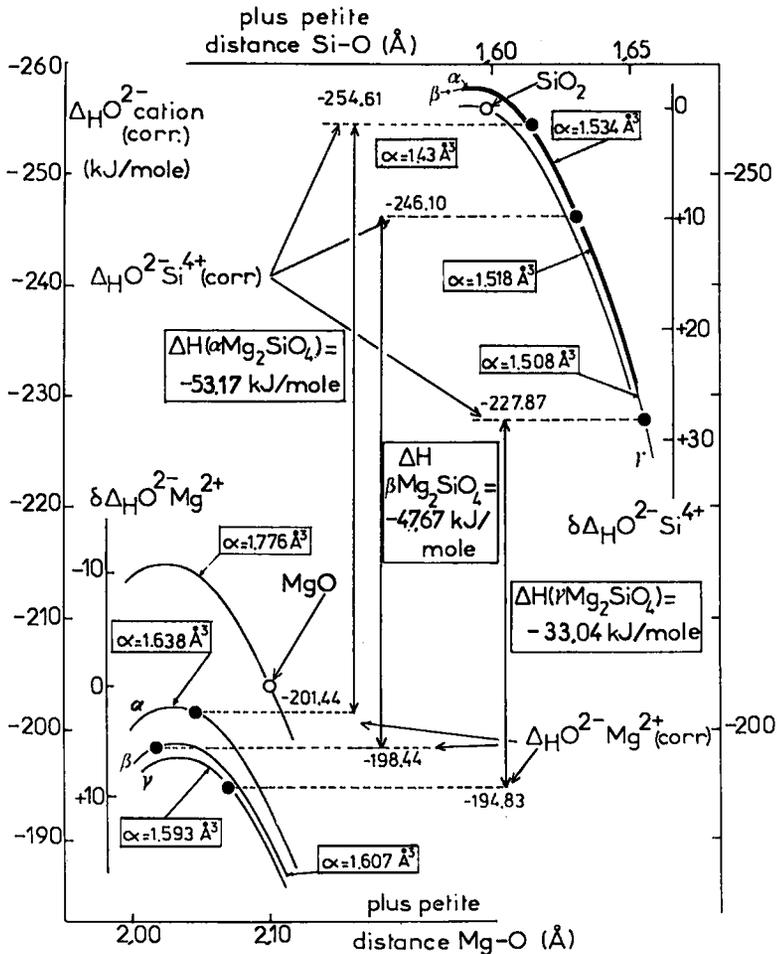


Fig. 1. $\Delta H_{O^{2-}} \text{ cation (corr.)}$ en fonction de la plus petite distance cation - oxygène pour Mg^{2+} et Si^{4+} .

distances moyennes Mg-O dans les deux sites. La structure cristalline de $\beta \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ou wadsleyite, nom proposé par Price *et al.* (1983), a été affinée et étudiée par Horiuchi et Sawamoto (1981). La forme spinelle $\gamma \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ a été étudiée par Sasaki *et al.* (1982) et citée par Horiuchi (1983). Ce dernier ajoute que la forme spinelle $\gamma \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ne présente pas de désordre entre l'atome de silicium et celui du magnésium.

Les propriétés cristallographiques, optiques, les rayons ioniques effectifs et les polarisabilités effectives de Mg^{2+} , Si^{4+} et O^{2-} dans les trois polymorphes de Mg_2SiO_4 sont données dans le Tableau 2. On remarque que le rayon ionique effectif du magnésium et de l'oxygène diminue et celui du silicium augmente lorsque l'on part de la forme α vers la forme γ .

Pour chacun des trois polymorphes et les oxydes

MgO et SiO_2 , on a représenté sur la Figure 1 pour chaque cation Mg^{2+} et Si^{4+} la variation du paramètre $\Delta H_{O^{2-}} \text{ cation (corr.)}$ en fonction de la plus petite distance (équations 7, 8 à 11) pour différentes valeurs calculées de la polarisabilité électronique effective du cation et de l'oxygène, $\alpha_{M^{2+}}^{\text{ct}} + \alpha_{O^{2-}}^{\text{ct}}$. Les deux séries de paraboles, ayant la même échelle seulement en $\Delta H_{O^{2-}} \text{ cation (corr.)}$ ou $\delta \Delta H_{O^{2-}} \text{ cation (corr.)}$, présentent des allures différentes. Il est évident, d'après la Figure 1, que si l'environnement du cation est identique à celui dans l'oxyde de référence (c'est-à-dire la même plus courte distance, la même contribution du volume molaire et de l'indice de réfraction de l'oxyde dans le composé, la même distance moyenne), alors la correction énergétique pour amener un cation de l'oxyde vers le composé sera nulle.

En utilisant les valeurs des polarisabilités effectives de Mg²⁺, Si⁴⁺ et O²⁻ (Tableau 2), on remarque, dans le cas du magnésium, que les trois courbes, relatives à αMg₂SiO₄ (α_{Mg}²⁺ + α_O²⁻ = 1.638 Å³), βMg₂SiO₄ (α_{Mg}²⁺ + α_O²⁻ = 1.607 Å³) et γMg₂SiO₄ (α_{Mg}²⁺ + α_{Si}⁴⁺ = 1.593 Å³), sont situées au-dessous de celle du périclase (α_{Mg}²⁺ + α_O²⁻ = 1.776 Å³). Ceci signifie que la liaison Mg-O est moins polarisée dans les trois polymorphes de Mg₂SiO₄ que dans l'oxyde. À l'opposé, dans le cas du silicium, les trois courbes de calibration, relatives à αMg₂SiO₄ (α_{Si}⁴⁺ + α_O²⁻ = 1.534 Å³), βMg₂SiO₄ (α_{Si}⁴⁺ + α_O²⁻ = 1.518 Å³) et γMg₂SiO₄ (α_{Si}⁴⁺ + α_O²⁻ = 1.508 Å³) sont situées au-dessus de celle du quartz (α_{Si}⁴⁺ + α_O²⁻ = 1.435 Å³). Autrement dit, ceci signifie que la liaison Si-O est plus polarisée dans les trois polymorphes de Mg₂SiO₄ que dans l'oxyde de référence (quartz).

On retrouve la même conclusion que Ramberg (1954) sur la différence de stabilité de la liaison cation-oxygène entre le composé et l'oxyde. En effet, Ramberg (1954), dans une démonstration faisant appel à la polarisation de l'oxygène, a montré l'étroite relation entre la stabilité des silicates et le degré de polarisation de l'ion oxygène. Cependant, il n'a pas fait intervenir la plus petite distance.

Dans notre étude, la connaissance de la plus courte distance cation-oxygène dans les trois polymorphes de Mg₂SiO₄ permet le calcul de δΔ_HO²⁻ cation (équations 7, 8 à 11) et par conséquent les valeurs Δ_HO²⁻Mg²⁺ (corrigé) et Δ_HO²⁻Si⁴⁺ (corrigé) peuvent être déterminées (équation 6). Les valeurs ainsi calculées (Fig. 1) contribuent à l'évaluation de l'enthalpie de formation des trois polymorphes de Mg₂SiO₄ par rapport aux oxydes constituants (Équation 5 et Tableau 3).

Pour la forstérite, αMg₂SiO₄, en ne tenant pas compte des deux sites M1 et M2, l'enthalpie de formation ΔH par rapport aux oxydes vaut -53.17 kJ/mole, valeur légèrement différente de celle de Vieillard et Tardy (ΔH = -55.31 kJ/mole) calculée en tenant compte de la différence de polarisabilité entre les deux sites M1 et M2.

Les enthalpies de formation de la wadsleyite, βMg₂SiO₄ et du spinelle γMg₂SiO₄ par rapport aux oxydes ont été évaluées par Barsukov et Urusov (1982) par extrapolation à la température standard à partir des hautes températures et hautes pressions. Une étude récente sur les propriétés thermodynamiques des polymorphes de Mg₂SiO₄ faite par Akaogi *et al.* (1984) donne les enthalpies de transition mesurées à 1000 K mais ne fournit pas les enthalpies de formation des formes β et γ à la température standard à cause de l'incertitude des coefficients de la chaleur massive de ces deux composés. Ces valeurs évaluées dans ce travail semblent très proche des valeurs calculées par d'autres auteurs.

En supposant que l'erreur de l'indice de réfrac-

TABLEAU 3. PARAMETRES Δ_HO²⁻ CATION (OX), δΔ_HO²⁻ CATION ET Δ_HO²⁻ CATION (CORRIGÉ) DE Mg²⁺ ET Si⁴⁺, ENTHALPIES DE FORMATION PAR RAPPORT AUX OXYDES CONSTITUANTS ÉVALUÉES DANS CE TRAVAIL ET OBSERVÉES DES TROIS POLYMORPHES DE Mg₂SiO₄

	αMg ₂ SiO ₄	βMg ₂ SiO ₄	γMg ₂ SiO ₄
Δ _H O ²⁻ Mg ²⁺ (ox.) (kJ/mole)	-204.00	-204.00	-204.00
δΔ _H O ²⁻ Mg ²⁺ (kJ/mole)	+ 2.56	+ 5.56	+ 9.17
Δ _H O ²⁻ Mg ²⁺ (corr.) (kJ/mole)	-201.44	-198.44	-194.83
Δ _H O ²⁻ Si ⁴⁺ (ox.) (kJ/mole)	-256.00	-256.00	-256.00
δΔ _H O ²⁻ Si ⁴⁺ (kJ/mole)	+ 1.39	+ 9.90	+ 28.13
Δ _H O ²⁻ Si ⁴⁺ (corr.) (kJ/mole)	-254.61	-246.10	-227.87
ΔH calculé (kJ/mole)	-53.17	-47.67	-33.04
ΔH observé	-59.66 (1)	-46.48 (4)	-41.80 (4)
	-57.99 (2)		
	-56.70 (3)		

Références: 1 Wagman *et al.* (1982), 2 Naumov *et al.* (1971), 3 Robie *et al.* (1982), 4 Barsukov et Urusov (1982).

tion soit de ± 0.005, celle des distances interatomiques est de ± 0.005 Å, l'erreur de l'enthalpie de formation est de ± 3 kJ/mole.

DISCUSSION

En examinant les différentes courbes de la Figure 1, on constate qu'une variation de la plus petite distance Si-O entre 1.615 Å (pour αMg₂SiO₄) et 1.655 Å (pour γMg₂SiO₄) entraîne une variation énergétique de 27 kJ/mole. L'influence de la polarisabilité de la liaison Si-O y joue un rôle très secondaire. Plus l'écart avec la plus petite distance Si-O de l'oxyde est grand, plus importante sera la correction énergétique de la liaison par rapport au paramètre Δ_HO²⁻Si⁴⁺ de l'oxyde. De plus, on constate qu'une variation de la plus petite distance Mg-O entre 2.017 Å (pour βMg₂SiO₄) et 2.07 Å (pour γMg₂SiO₄) n'entraîne qu'une faible variation d'énergie par rapport à l'oxyde (7 kJ/mole). Cependant ce n'est pas la plus petite distance Mg-O qui est le facteur de stabilité de la liaison Mg-O mais la polarisation. En effet la diminution de la polarisabilité α_{Mg} + α_O contribue à augmenter l'écart énergétique de la liaison Mg-O par rapport au paramètre Δ_HO²⁻Mg²⁺ relatif à l'oxyde de référence MgO.

Il y a un autre sujet qui mérite réflexion et qui nécessite d'être signalé: l'existence ou non du désordre entre les cations Mg²⁺ et Si⁴⁺ dans les deux sites de coordinence 6 et 4 de γMg₂SiO₄. En fait le calcul de l'enthalpie de formation par rapport aux oxydes de la forme spinelle repose sur l'hypothèse qu'il n'y a aucun désordre entre Mg et Si. Si on parlait de la structure de Sasaki *et al.* (1982), qui supposait un désordre entre Mg et Si, l'enthalpie de formation par rapport aux oxydes de γMg₂SiO₄ passerait de -33.00 kJ/mole dans le cas où il n'y a aucun désordre à -46.0 kJ/mole dans le composé ^{VI}(Mg_{1.975}Si_{0.025})^{IV}(Mg_{0.025}Si_{0.975})O₄. Ceci

nous montre que le désordre peut exister dans le composé, mais dans une proportion très faible.

CONCLUSION

Il est bien connu que la stabilité d'un minéral, en particulier d'un silicate, est liée à la puissance de polarisation des cations ou à leurs tendances à former des liaisons covalentes avec l'oxygène (Goldschmidt 1927, Ramberg 1954, Arkel et Boer 1936). La méthode de calcul exposée dans ce travail allie une méthode empirique du paramètre $\Delta_H O^{2-}$ cation à une méthode théorique qui quantifie la variation énergétique provoquée par l'attraction-répulsion d'une part, et la polarisation d'autre part, des ions dans un composé. Cette approche, semi-empirique, permet de résoudre l'impossibilité de calculer l'énergie de liaison covalente dans les silicates.

L'application de la méthode d'estimation aux polymorphes de Mg_2SiO_4 , reposant sur le principe des états correspondants, a permis de calculer d'abord les rayons ioniques et les polarisabilités effectives des ions Mg^{2+} , Si^{4+} et O^{2-} dans les trois composés, ensuite d'évaluer les variations des énergies des liaisons Mg-O et Si-O par rapport à celles des oxydes, et enfin d'estimer l'enthalpie de formation par rapport aux oxydes.

Ce choix d'application à des polymorphes ne se limite pas à cela; il permet d'ouvrir la voie aux estimations des enthalpies de formation d'autres composés, en particulier des polymorphes de Co_2SiO_4 (3 polymorphes α , β et γ) de Ni_2SiO_4 (3 polymorphes α , β et γ) et Fe_2SiO_4 (3 polymorphes α , β et γ) et permet surtout d'aborder les spinelles γCo_2SiO_4 , γNi_2SiO_4 et γFe_2SiO_4 , dans lesquels existe un léger désordre des sites octaédriques et tétraédriques. Ce facteur de désordre (probablement absent dans γMg_2SiO_4) sera pris en considération lors des calculs ultérieurs des enthalpies de formation par rapport aux oxydes.

REMERCIEMENTS

Je remercie vivement messieurs Pascal Richet et Robert F. Martin d'avoir bien voulu apporter leurs critiques et suggestions à ce travail. Les calculs ont été faits au Centre d'Informatique et de Calcul de l'Université de Poitiers, sur l'ordinateur Mini 6 Bull.

RÉFÉRENCES

- AKAOGI, M., ROSS, N.L., McMILLAN, P. & NAVROTSKY, A. (1984): The Mg_2SiO_4 polymorphs (olivine, modified spinel and spinel) - thermodynamic properties from oxide melt solution calorimetry, phase relations and models of lattice vibrations. *Amer. Mineral.* **69**, 499-512.
- ARKEI, A.E. & BOER, J.H. (1936): *La Valence et l'Électrostatique*. Alcan, Paris.
- BARSUKOV, V.L. & URUSOV, V.S. (1982): Phase transitions in the transition zone of the mantle and possible changes in the earth's radius. *Geochem. Int.* **19**(6), 99-113.
- BAUR, W.H. (1972): Computer simulated crystal structure of observed and hypothetical Mg_2SiO_4 polymorphs of low and high density. *Amer. Mineral.* **57**, 709-731.
- BIRLE, J.D., GIBBS, G.V., MOORE, P.B. & SMITH, J.V. (1968): Crystal structures of natural olivines. *Amer. Mineral.* **53**, 807-824.
- FUJINO, K., SASAKI, S., TAKEUCHI, Y. & SADANAGA, R. (1981): X-ray determination of electron distributions in forsterite, fayalite and tephroite. *Acta Cryst.* **B37**, 513-518.
- GARTNER, L. (1979): *Relations entre Enthalpies ou Enthalpies Libres de Formation des Ions, des Oxydes et des Composés de Formule $M_mN_nO_z$. Utilisation des Fréquences de Vibration dans l'Infra-rouge*. Thèse Ingénieur, Univ. de Strasbourg, Strasbourg, France.
- GOLDSCHMIDT, V.M. (1927): Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VIII. *Skrifter Norsk Vid. Akad. Oslo, Mat. Kl* **1926**, 8.
- HELGESON, H.C., DELANY, J.M., NESBITT, H.W. & BIRD, D.K. (1978): Summary and critique of the thermodynamic properties of rock forming minerals. *Amer. J. Sci.* **278-A**.
- HORIUCHI, H. (1983): High pressure phases of magnesium silicates: single crystal X-ray diffraction studies. *J. Mineral. (Japan)* **16**, 199-206.
- & SAWAMOTO, H. (1981): βMg_2SiO_4 : single crystal X-ray diffraction study. *Amer. Mineral.* **66**, 568-575.
- NAUMOV, G.B., RYZHENKO, B. & KHODAKOVSKY, I.L. (1971): *Handbook of Thermodynamic Data*. Atomizdat, Moscow (in Russ.).
- PRICE, G.D., PUTNIS, A., AGRELL, S.O. & SMITH, D.G.W. (1983): Wadsleyite, natural β - $(Mg,Fe)_2SiO_4$ from the Peace River meteorite. *Can. Mineral.* **21**, 29-35.
- RAMBERG, H. (1954): Relative stabilities of some simple silicates as related to the polarization of the oxygen ions. *Amer. Mineral.* **39**, 256-271.
- ROBIE, R.A., HEMINGWAY, B.S. & TAKEI, H. (1982): Heat capacities and entropies of Mg_2SiO_4 , Mn_2SiO_4 and Co_2SiO_4 between 5 and 380 K. *Amer. Mineral.* **67**, 470-482.

- SASAKI, S., PREWITT, C.T., SATO, Y. & ITO, E. (1982): Single crystal, X-ray study of γ Mg₂SiO₄. *J. Geophys. Res.* **87**, 7829-7832.
- SHANKER, J., KUMAR, N. & VERMA, M.P. (1973): An empirical relation between polarizability and ionic radius in an alkali halide crystal. *Ind. J. Pure Appl. Phys.* **11**, 644-647.
- SMYTH, J.R. & HAZEN, R.M. (1973): The crystal structures of forsterite and hortonolite at several temperatures up to 900°C. *Amer. Mineral.* **58**, 588-593.
- TARDY, Y. (1979): Relationships among Gibbs energies of formation of compounds. *Amer. J. Sci.* **279**, 217-224.
- _____ & GARRELS, R.M. (1976): Prediction of Gibbs energies of formation. I. Relationships among Gibbs energies of formation of hydroxides, oxides and aqueous ions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 1051-1056.
- _____ & _____ (1977): Prediction of Gibbs energies of formation of compounds from the elements. II. Monovalent and divalent metal silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **41**, 87-92.
- _____ & GARTNER, L. (1977): Relationships among Gibbs energies of formation of sulfates, nitrates, carbonates, oxides and aqueous ions. *Contr. Mineral. Petrology* **63**, 89-102.
- _____ & VIEILLARD, P. (1977): Relationships among Gibbs free energies and enthalpies of formation of phosphates, oxides and aqueous ions. *Contr. Mineral. Petrology* **63**, 75-88.
- VIEILLARD, P. (1978): Géochimie des phosphates. Étude thermodynamique, application à la genèse et à l'altération des apatites. *Sci. Géol., Mém.* **51**.
- _____ (1982): Modèle de calcul des énergies de formation des minéraux bâti sur la connaissance affinée des structures cristallines. *Sci. Géol., Mém.* **69**.
- _____ (1987): Une nouvelle échelle de rayons ioniques de Pauling. *Acta Cryst.* (in press).
- _____ & TARDY, Y. (1985): Enthalpies de mélange et données affinées des structures cristallines des solutions solides. *Bull. Minéral.* **108**, 767-778.
- _____ & _____ (1987): Estimation of enthalpies of formation of minerals based on their refined crystal structures. *Amer. J. Sci.* (in press).
- WAGMAN, D.D., EVANS, W.H., PARKER, V.B., SCHUMM, R.H., HALOW, I., BAILEY, S.M., CHURNEY, K.L. & NUTTALL, R.L. (1982): The NBS Tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C₁ and C₂ organic substances in SI units. *J. Phys. Chem. Reference Data* **11**, suppl. 2.
- WENK, H.R. & RAYMOND, K.N. (1973): Four new structure refinements of olivine. *Z. Krist.* **137**, 86-105.
- WINCHELL, A.N. & WINCHELL, H. (1964): *The Microscopical Characters of Artificial Inorganic Substances. Optical Properties of Artificial Minerals*. Academic Press, New York.

Reçu le 2 septembre, 1986 manuscrit révisé accepté le 5 janvier, 1987.