

**Proposition de Financement Doctorale
UPMC – Paris 6
pour la rentrée 2017-2018**

Titre de la thèse :

**Spéciation de l'azote dans des milieux nitriques concentrés et chauds :
modélisation thermodynamique via l'expérimentation et le calcul ab initio**

Directeur de thèse : Fanny BALBAUD-CELERIER (Fanny.BALBAUD@cea.fr)

Laboratoire d'accueil : CEA

La thèse vise à construire et valider un modèle thermodynamique du système ternaire N-O-H incluant la phase liquide et la phase gazeuse dans de larges gammes de composition et température. La démarche, de type CALPHAD, consistera à élaborer pour chaque phase un modèle analytique d'enthalpie libre dont les paramètres inconnus seront déterminés par ajustement sur une base de données relatives à ses propriétés thermodynamiques et thermochimiques. La construction de cette base de données sera menée sur quatre axes en parallèle. 1) Une analyse bibliographique. 2) Des calculs de structure électronique ab initio post-traités en physique statistique. 3) Des mesures spectroscopiques et électrochimiques. 4) Une modélisation des interactions de nature électrostatique. La dernière étape consistera à établir les correspondances entre les différents modèles de ce milieu présents dans la littérature, modèles qui sont spécifiques à des gammes réduites de paramètres et ne sont pas extrapolables, et ce modèle global.

Mots clés : Thermodynamique. Physique statistique. Chimie quantique. Acide nitrique.