

$$\underline{\text{XII-1}} \quad X_1 d(\Delta h_1) + X_2 d(\Delta h_2) = 0$$

$$(1-X_2) \frac{d\Delta h_1}{dX_2} + X_2 \frac{d(\Delta h_2)}{dX_2} = 0$$

$$(1-X_2)(2(-2345)X_2 + 3(776)X_2^2) + X_2(4690 - 2(3509)X_2 + 3(776)X_2^2)$$

$$0 = 0$$

Q. E. D. (Q. u. i.)

$$\underline{\text{XII-2}} \quad X_{cd} d \ln \gamma_{cd} + X_{zn} d \ln \gamma_{zn} = 0$$

$$\int_{X_{cd}=1} d \ln \gamma_{cd} = - \int_{X_{cd}=1} \frac{X_{zn}}{X_{cd}} d \ln \gamma_{zn}$$

$$\ln \gamma_{cd} = - \int_{X_{cd}=1}^{X_{cd} X_{zn}} (2(0.87)X_{cd} - 3(0.30)X_{cd}^2) dX_{cd} \quad (X_{zn} = 1 - X_{cd})$$

$$= - \int_{X_{cd}=1}^{X_{cd}} (1.74 - 2.64 X_{cd} + 0.90 X_{cd}^2) dX_{cd}$$

$$= - [1.74 X_{cd} - 1.32 X_{cd}^2 + 0.30 X_{cd}^3]_{1}^{X_{cd}}$$

$$= -1.74 X_{cd} + 1.32 X_{cd}^2 - 0.30 X_{cd}^3 + (1.74 - 1.32 + 0.30)$$

$$\ln \gamma_{cd} = 0.72 - 1.74 X_{cd} + 1.32 X_{cd}^2 - 0.30 X_{cd}^3$$

$$\underline{a_i} = 0.42 X_{zn}^2 + 0.30 X_{zn}^3$$

Autre méthode: Supposez $\ln \gamma_{cd} = a X_{zn}^2 + b X_{zn}^3$

$$X_{cd} d \ln \gamma_{cd} + X_{zn} d \ln \gamma_{zn} = 0 \quad (dX_{cd} = -dX_{zn})$$

$$\begin{aligned} X_{cd}(2aX_{zn} + 3bX_{zn}^2) &= X_{zn}(2(0.87)X_{cd} - 3(0.30)X_{cd}^2) \\ (1-X_{zn})(2aX_{zn} + 3bX_{zn}^2) &= X_{zn}(1.74(1-X_{zn}) - 0.90(1-2X_{zn}+X_{zn}^2)) \end{aligned}$$

$$2aX_{zn} + 3bX_{zn}^2 - 2aX_{zn}^2 - 3bX_{zn}^3 = 1.74X_{zn} - 1.74X_{zn}^2 - 0.90X_{zn} + 1.80X_{zn}^2 - 0.90X_{zn}^3$$

$$X_{zn}(2a - 1.74 + 0.90) + X_{zn}^2(3b - 2a + 1.74 - 1.80) + X_{zn}^3(-3b + 0.90) = 0$$

$$2a - 0.84 = 0 \Rightarrow a = 0.42$$

$$3b - 2a - 0.06 = 0$$

$$-3b + 0.90 = 0 \Rightarrow b = 0.30$$

$$\rightarrow \text{Vérif. : } 3(0.3) - 2(0.42) - 0.06 = 0 \quad \checkmark$$

$$\text{Donc : } \ln \gamma_{cd} = 0.42 X_{zn}^2 + 0.30 X_{zn}^3$$

CHAPITRE XII - ÉQUATION DE GIBBS - DUHEM

XII-1 (1976) Pour le système AgCl-NaCl, on trouve les équations suivantes pour les enthalpies partielles de mise en solution de AgCl et de KCl dans la phase liquide:

$$\Delta h_{AgCl} = -2345X_{KCl}^2 + 776X_{KCl}^3 \quad \text{cal/mol}$$

$$\Delta h_{KCl} = -1957 + 4690X_{KCl} - 3509X_{KCl}^2 + 776X_{KCl}^3 \quad \text{cal/mol}$$

Est-ce que ces équations sont compatibles avec l'équation de Gibbs-Duhem?

XII-2 Le coefficient d'activité de Zn dans les alliages liquides Cd-Zn à 435°C peut être exprimé par l'équation suivante qui s'applique pour $0 \leq X_{Cd} \leq 1.0$ (les solutions sont miscibles à toutes compositions).

$$\ln \gamma_{Zn} = 0.87X_{Cd}^2 - 0.30X_{Cd}^3$$

Trouvez une équation pour $\ln \gamma_{Cd}$ en fonction de X_{Cd} .

XII-3 Pour le système Hg-Sn(l), Δh^m a été mesuré par calorimétrie et a été exprimé par une série analytique avec 2 termes en utilisant les polynômes de Legendre: