

SOLUTIONS IDÉALES

Distribution aléatoire de N_A molécules de A et N_B molécules de B sur $(N_A + N_B)$ sites d'un "réseau".

Equation de Boltzmann: $S = k \ln \Omega$

$k =$ const. de Boltzmann

$\Omega =$ la multiplicité

$$S_{\text{solution}} = k \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}$$

$$S_{A(\text{pur})} = 0 \quad S_{B(\text{pur})} = 0$$

$$\Delta S = S_{\text{solution}} - 0 - 0$$

Approximation de Stirling: $\ln N! \approx N \ln N - N$ (si N est grand)

$$\begin{aligned} \Delta S &= -k \left[(N_A + N_B) \ln(N_A + N_B) - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B + (N_A + N_B) - N_A - N_B \right] \\ &= -k \left[N_A \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} + N_B \ln \frac{N_B}{N_A + N_B} \right] \end{aligned}$$

Mettons: $(N_A + N_B) = N_{\text{Avogadro}}$

$$\Delta s = -R (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

(où: $k(N_A + N_B) = k N_{\text{Avogadro}} = R$)

Comme: $\Delta s = X_A \Delta s_A + X_B \Delta s_B$

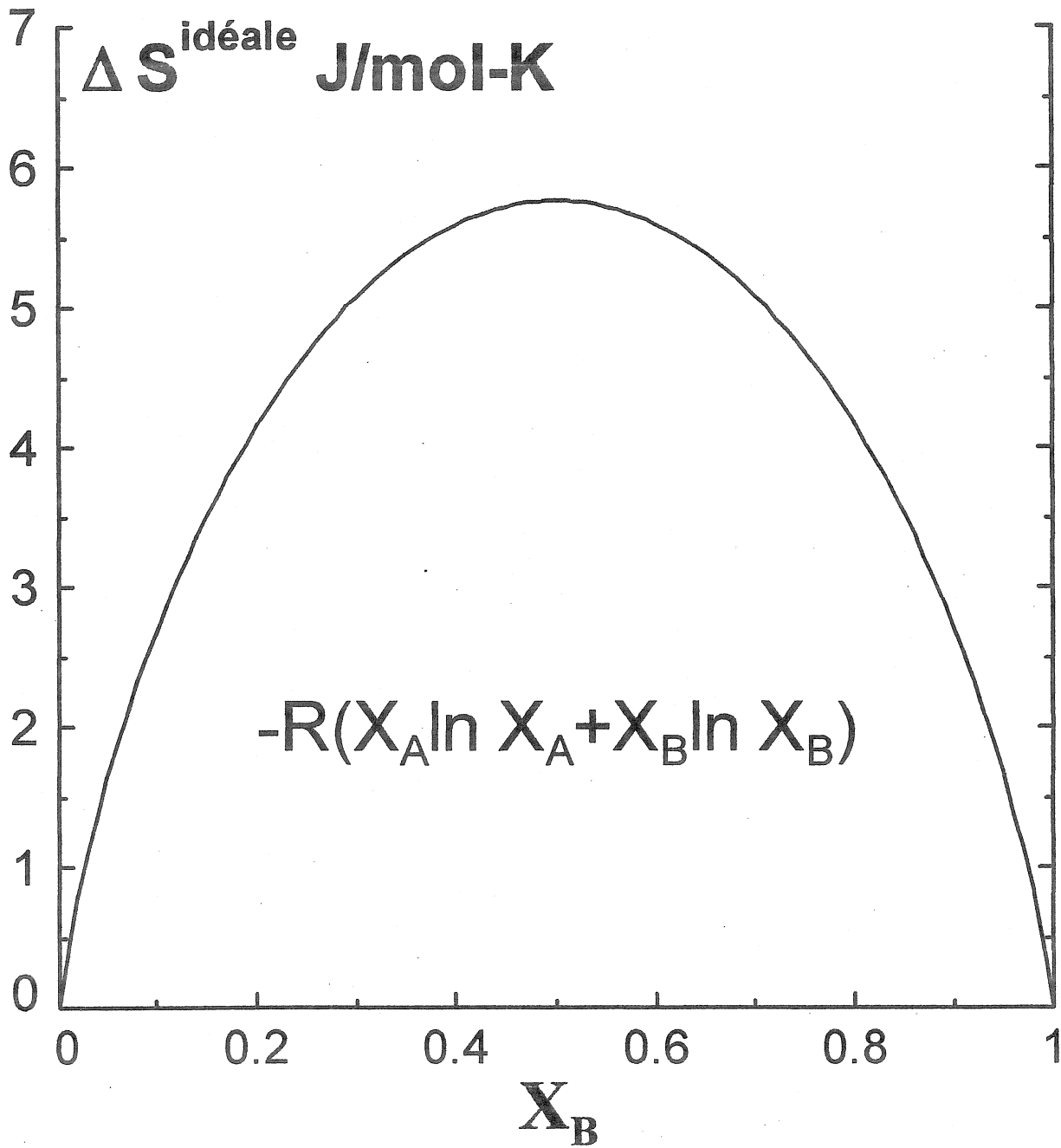
Donc: $\Delta s_A = -R \ln X_A$ et $\Delta s_B = -R \ln X_B$

à noter: $\Delta h_A = \Delta h_B = \Delta h = 0$ pour une solution idéale

Donc: $\Delta g_A = \Delta h_A - T \Delta s_A = 0 + RT \ln X_A$

Mais: $\Delta g_A = RT \ln a_A$

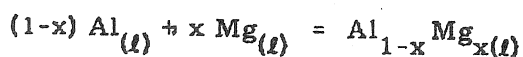
Donc: $a_A = X_A$ pour une solution idéale (loi de Raoult)



Littérature

✱ Hultgren, Orr, Anderson, Kelley, "Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys", Wiley, 1963.

Integral Quantities for Liquid Alloys at 1000°K*



x_{Mg}	ΔF	ΔH	ΔS	ΔF^{XS}	ΔS^{XS}
0.1	-800	-300	0.5	-150	-0.15
0.2	-1250	-600	0.65	-250	-0.35
0.3	-1550	-750	0.8	-350	-0.4
0.4	-1700	-850	0.85	-400	-0.45
0.5	-1800	-900	0.9	-400	-0.5
0.6	-1700	-850	0.85	-400	-0.45
0.7	-1550	-750	0.8	-350	-0.4
0.8	-1250	-600	0.65	-250	-0.35
0.9	-800	-300	0.5	-150	-0.15

TABLE 2

Partial Molar Quantities for Liquid Alloys at 1000°K*



x_{Mg}	a_{Al}	γ_{Al}	$\Delta \bar{F}_{\text{Al}}$	$\Delta \bar{F}_{\text{Al}}^{XS}$	a_{Mg}	γ_{Mg}	$\Delta \bar{F}_{\text{Mg}}$	$\Delta \bar{F}_{\text{Mg}}^{XS}$
0.0	1.00	1.00	0	0	0.00	0.45	$-\infty$	-1600
0.1	0.89	0.99	-230	-20	0.05	0.52	-5900	-1300
0.2	0.78	0.97	-500	-60	0.12	0.60	-4200	-1000
0.3	0.65	0.93	-850	-150	0.20	0.68	-3200	-800
0.4	0.53	0.88	-1300	-250	0.30	0.75	-2400	-600
0.5	0.41	0.82	-1800	-400	0.41	0.82	-1800	-400
0.6	0.30	0.75	-2400	-600	0.53	0.88	-1300	-250
0.7	0.20	0.68	-3200	-800	0.65	0.93	-850	-150
0.8	0.12	0.60	-4200	-1000	0.78	0.97	-500	-60
0.9	0.05	0.52	-5900	-1300	0.89	0.99	-230	-20
1.0	0.00	0.45	$-\infty$	-1600	1.00	1.00	0	0

Solutions régulières

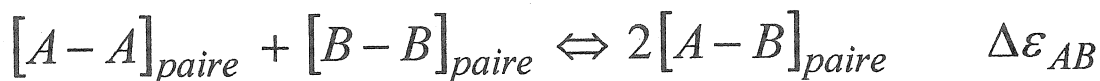
Lorsque n_A moles de **A** se mélangent à n_B moles de **B** pour former une solution, on a :



$$\Delta H^m = n_{\text{solution}} H_{\text{solution}} - n_A H_A - n_B H_B$$

$$\Delta h^m = \frac{\Delta H^m}{n_{\text{solution}}} = \frac{\Delta H^m}{n_A + n_B} = h_{\text{solution}} - X_A h_A^o - X_B h_B^o$$

h_A^o et h_B^o sont connues car elles concernent les espèces pures **A** et **B**. Pour évaluer h_{solution} , on utilise la réaction quasichimique suivante (paires au lieu des espèces pures) :



$$\Delta \varepsilon_{AB} = 2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}$$

Énergie d'une paire d'espèce

Si $\Delta \varepsilon_{AB}$ est indépendant de la température :

$$h_{\text{solution}} = \frac{N_{Av} Z}{2} (X_{AB} \varepsilon_{AB} + X_{AA} \varepsilon_{AA} + X_{BB} \varepsilon_{BB})$$

Solutions régulières

$$\Delta h^m = \frac{\Delta H^m}{n_{\text{solution}}} = \frac{\Delta H^m}{n_A + n_B} = h_{\text{solution}} - X_A h_A^o - X_B h_B^o$$

$$h_{\text{solution}} = \frac{N_{Av}Z}{2} (X_{AB}\epsilon_{AB} + X_{AA}\epsilon_{AA} + X_{BB}\epsilon_{BB})$$

$$\Delta h^m = \frac{N_{Av}Z}{2} (X_{AB}\epsilon_{AB} + X_{AA}\epsilon_{AA} + X_{BB}\epsilon_{BB}) - X_A \frac{N_{Av}Z}{2} \epsilon_{AA} - X_B \frac{N_{Av}Z}{2} \epsilon_{BB}$$

$$\Delta h^m = \frac{N_{Av}Z}{2} (X_{AB}\epsilon_{AB} + (X_{AA} - X_A)\epsilon_{AA} + (X_{BB} - X_B)\epsilon_{BB})$$

En supposant un mélange aléatoire des espèces :

$$\Delta h^m = \frac{N_{Av}Z}{2} (2X_A X_B \epsilon_{AB} + (X_A^2 - X_A)\epsilon_{AA} + (X_B^2 - X_B)\epsilon_{BB})$$

$$\Delta h^m = \frac{N_{Av}Z}{2} (2X_A X_B \epsilon_{AB} + X_A(X_A - 1)\epsilon_{AA} + X_B(X_B - 1)\epsilon_{BB})$$

$$X_A = 1 - X_B \quad -X_A = X_B - 1$$

$$\Delta h^m = \frac{N_{Av}Z}{2} [2X_A X_B \epsilon_{AB} - X_A X_B \epsilon_{AA} - X_A X_B \epsilon_{BB}]$$

Solutions régulières

$$\Delta h^m = \frac{N_{Av}Z}{2} [2X_A X_B \varepsilon_{AB} - X_A X_B \varepsilon_{AA} - X_A X_B \varepsilon_{BB}]$$

$$\Delta h^m = X_A X_B N_{Av} Z \left[\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2} \varepsilon_{AA} - \frac{1}{2} \varepsilon_{BB} \right]$$

$$\begin{aligned} [A-A]_{\text{paire}} + [B-B]_{\text{paire}} &\Leftrightarrow 2[A-B]_{\text{paire}} & \Delta \varepsilon_{AB} \\ \Delta \varepsilon_{AB} &= 2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB} \end{aligned}$$

$$\Delta h^m = X_A X_B N_{Av} Z \Delta \varepsilon_{AB}$$

On définit le paramètre "régulier" : $\omega_{AB} = N_{Av} Z \Delta \varepsilon_{AB}$

$$\Delta h^m = X_A X_B \omega_{AB} = h^E$$

$$\Delta s^m = \Delta s^{\text{idéale}} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

Car on a supposé un mélange aléatoire de A et de B

Solutions "Strictement Régulière"

$$s^E = 0$$

Donc: $g^E = \Delta h - Ts^E = \Delta h = X_A X_B \omega_{AB}$

où: $\omega_{AB} \neq f(T)$

Solutions "régulières" mais pas "strictement régulières"

On suppose que s^E soit donné par une équation parabolique similaire à l'équation pour Δh .

c.à d. $g^E = X_A X_B \omega_{AB}$

où: $\omega_{AB} = C_0 - C_1 T$

Donc: $g^E = \Delta h - Ts^E = X_A X_B (C_0 - C_1 T)$

$$\Delta h = X_A X_B C_0$$

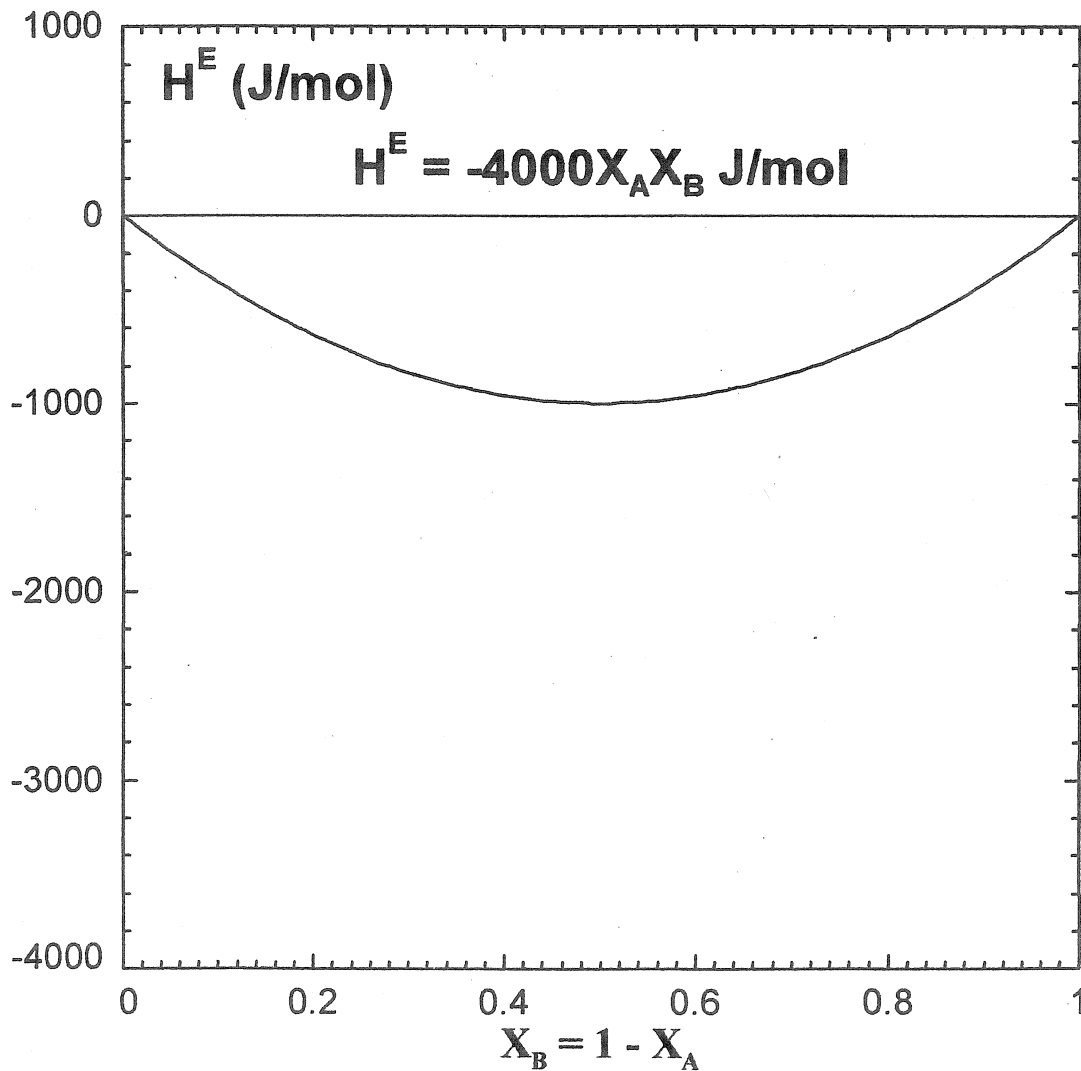
$$s^E = X_A X_B C_1$$

Solutions régulières

$$g^E = h^E - Ts^E$$

$$\text{si } s^E \rightarrow 0$$

$$g^E = h^E$$



Solutions régulières

Activité des espèces :

$$RT \ln a_A = g_A - g_A^o = \Delta g_A = \left(\frac{\partial \Delta G^m}{\partial n_A} \right)_{T, P, n_B}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^m &= (n_A + n_B) \left[\Delta h^m - T \Delta s^m \right] \\ &= (n_A + n_B) \left[RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + X_A X_B \omega_{AB} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} RT \ln a_A &= RT \ln X_A + \omega_{AB} X_B^2 \\ &= RT \ln \gamma_A X_A \\ &= RT \ln X_A + RT \ln \gamma_A \end{aligned}$$

$$\ln \gamma_A = \frac{\omega_{AB}}{RT} X_B^2$$

Si $\omega_{AB} > 0$, alors $\gamma_A > 1$ et on a un écart positif à l'idéalité ($\gamma_A = 1$)

Si $\omega_{AB} < 0$, alors $\gamma_A < 1$ et on a un écart négatif à l'idéalité ($\gamma_A = 1$)

Solutions régulières

Activité des espèces : Énergie de Gibbs en excès partielle

$$\Delta g_A = RT \ln a_A$$

$$RT \ln a_A = RT \ln X_A + \omega_{AB} X_B^2$$

$$= RT \ln \gamma_A X_A$$

$$= RT \ln X_A + RT \ln \gamma_A$$

$$\Delta g_A = RT \ln X_A + g_A^E$$

$$g_A^E = RT \ln \gamma_A = \omega_{AB} X_B^2 = (C_0 - C_1 T) X_B^2$$

$$g_A^E = h_A^E - T s_A^E$$

$$h_A^E = \Delta h_A = C_0 X_B^2$$

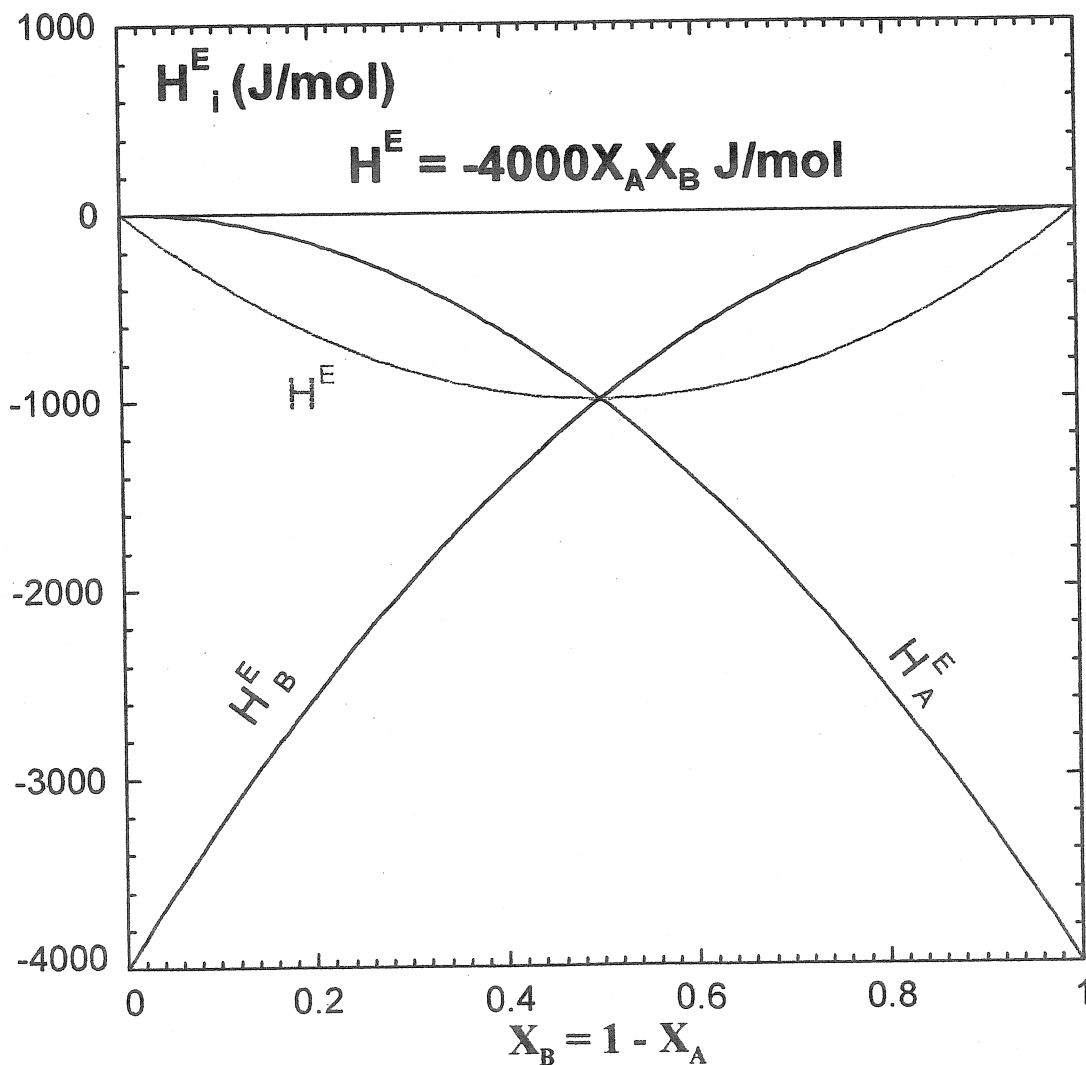
$$s_A^E = C_1 X_B^2$$

Solutions régulières

$$g_A^E = h_A^E - Ts_A^E = RT \ln \gamma_A$$

$$\text{si } s_A^E \rightarrow 0$$

$$g_A^E \cong h_A^E \cong RT \ln \gamma_A$$



Solutions régulières

$$\ln \gamma_{Mg} = \frac{\omega_{AlMg}}{RT} X_{Al}^2 \quad \frac{d \ln \gamma_{Mg}}{d X_{Mg}} = \frac{2\omega}{RT} X_{Al}$$

Raoult $X_{Mg} \rightarrow 1$: $\ln \gamma_{Mg} = \frac{\omega_{AlMg}}{RT} (0)^2 = 0$ $\gamma_{Mg} \rightarrow 1$ $\frac{d \ln \gamma_{Mg}}{d X} \rightarrow 0$

Henry $X_{Mg} \rightarrow 0$: $\ln \gamma_{Mg} = \frac{\omega_{AlMg}}{RT} (1)^2 = \frac{\omega_{AlMg}}{RT}$ $\gamma_{Mg} \rightarrow cste = \gamma_{Mg}^0$

