### MODELISATION DES GRANDEURS HERMODYNAMIQUES DE MELANGE DES LIQUIDES MEMLLIQUES BINAIRES PAR LA "PAIRE DEBRAS"

D. BOA et K P. KOTUH\*

Laboratoire de Thermodynamique et Plizo-Chunie du Milieu Université d'Abobo-Adjamé (158 — SFA) 02 BP 801 Abidjan 02. Câtélvoire

(Reçu le 15 septembre 1999 - Révisèt07 février 2000)

Abstract: In this work, we are developped the "paircathras" binary solution model which is based on the volume effect.

The expression of enthalpy of mixing obtained by thismtel have been applicated to the following binaries liquid systems. Ag-Pb, Al-Zu, Bi-Gi, & In, Bi-Pb, Bi-Sn, Cd-In, Ga-Sn, Jn-Pb, In-Sn, Pb-Sn.

There is, in general a very satisfactory agreement beion the experimental data and calculations values.

Keywords: Model - Paires de bras - Binaries Alloys Bermodynamic.

#### I - INTRODUCTION

Le modèle en "paires de bras" a été dévloppé par Kotchi<sup>[1]</sup>, pour estimer les grandeurs thermodynamique de mélange des système binaires et ternaires à fortes interactions, suvent désignés par le terme de «solutions associées» [2.3,4,5,6,7].

Ce modèle qui a la particularité de prendren compte l'effet de volume dans sa formulation, a permis de traduire dune manière satisfaisante, les propriétés thermodynamiques des liquides à fortes interactions :  $IV^B - VI^B$ 

La description des solutions métalliquespar la paire de bras, a été ensuite utilisée par Niamien<sup>[8]</sup>, pour rendecompte de l'État d'association dans les liquides Pb-Te et Pb-Se révéipar Glazon et al.<sup>[9]</sup>.

Dans ce travail, nous reprenons le formalisme de (paires de bras) pour analyser les grandeurs thermodynamiques de mélange des liquides métalliques binaires. Ceci a pour avantage, de traduire au mieux la dissymétrie de l'enthalpie de mélange et de l'enthalpie libre observée dans la plupart des système binaires.

Le but de ce travail est de prendre en compte l'effet de taille dans la description des liquides métalliques à faibles interactions.

#### II - Hypothèse générales

Considérons un alliage binaire A-B, formé de  $N_A$  atomes de l'élément A et de  $N_B$  atomes de l'élément B suivant le processus ci-dessous :

$$N_A(A pur) + N_B(B pur) \rightarrow (N_A + N_B)(A,B)$$

Les Hypothèses de base générales souvent utilisées dans les modèles théoriques :

- structure de l'alliage en quasi-réseau ;
- nombre de proches voisins ou coordinance, fonction de la nature de l'atome central;
  - séparation des degrés de liberté;
  - faibles interactions entre les atomes ;
- invariance des nombres de proches voisins z<sub>A</sub> et z<sub>B</sub> respectivement de A et de B, vis-à-vis de l'opération de mélange;

conduisent à l'écriture de la fonction de partition canonique à partir de laquelle sont déduites les principales propriétés thermodynamiques de l'alliage.

### III - Etude d'une configuration de la solution

Le support énergétique étant la (paire de bras), la solution met en jeu trois types d'interactions : AA, BB et AB.

La notion de bras traduit la possibilité que possède un atome d'interagir avec l'un de ses proches voisins.

Avant le mélange, le système est formé de la juxtaposition de  $N_A$  atomes de A et  $N_B$  atomes de B. Dans cet état, le système possède  $z_A N_A$  bras libres A, soit 1/2  $z_A N_A$  paires de bras AA et de  $z_B N_B$  bras libres B correspondant à 1/2  $z_B N_B$  paires de bras BB.

Après le mélange, si l'on suppose qu'il s'est formé N<sub>AB</sub>=z<sub>A</sub>z<sub>B</sub>P paires AB, les nombres de paires AA et BB dans la solution sont respectivement :

$$N_{AA} = 1/2 z_A (N_A - z_B P)$$
  
 $N_{BB} = 1/2 z_B (N_B - z_A P)$ 

Aux paires de bras AA, BB et AB nous affectons les énergies respectives :  $E_{AA}$ ,  $E_{BB}$  et  $E_{AB}$  qui sont indépendantes de la composition de l'alliage.

Le tableau I présenté ci-dessous permet de définir une configuration possible de la solution.

SYSTEME		NATURE DES PAIRES	NOMBRE DE PAIRES DE BRAS	ENERGIE DES PAIRES DE BRAS
Corps Purs Liquides	Α	AA	1/2 ZANA	1/2 ZANAEAA
	В	BB	1/2 z <sub>B</sub> N <sub>B</sub>	1/2 z <sub>A</sub> N <sub>A</sub> E <sub>BB</sub>
Solution (A,B)		AA	1/2 z <sub>A</sub> (N <sub>A</sub> · z <sub>B</sub> P)	1/2 ZA(NA - ZBP)EAA
		ВВ	1/2 z <sub>8</sub> (N <sub>B</sub> - z <sub>A</sub> P)	1/2 z <sub>B</sub> (N <sub>B</sub> - z <sub>A</sub> P)E <sub>BB</sub>
		AB	z <sub>A</sub> z <sub>8</sub> P	z <sub>A</sub> z <sub>B</sub> PE <sub>AB</sub>

Tableau J : Nature, Nombre et Energie des paires de bras

III-1. Calcul de l'énergie totale de configuration de la solution : Φ Cette énergie est la somme de toutes les énergies des différentes (paires de bras) que comporte la solution, soit :

$$\Phi = (1/2) \times z_A (N_A - z_B P) E_{AA} + (1/2) \times z_B (N_B - z_A P) E_{BB} + z_A z_B P E_{AB}$$

ou encore: 
$$\Phi=(1/N)(z_Az_B\lambda_{AB}P)+\Phi_A+\Phi_B$$
 (1)

avec:

 $\Phi_A=1/2 z_A N_A E_{AA}$ : énergie potentielle de configuration du liquide pur A

 $\Phi B {=} 1/2 \ z_B N_B E_{BB}$  : énergie potentielle de configuration du liquide pur B

 $\lambda_{AB}$ =1/2  $\mathcal{M}(2E_{AB} - E_{AA} - E_{BB})$ : terme d'échange, dans lequel  $\mathcal{N}$  représente le nombre d'Avogadro.

#### III-2. Fonction de partition de configuration de la solution

Etant donnés la température T, le volume V, et les nombres d'atomes  $N_A$  et NB, la fonction de partition configurationnelle de l'alliage s'écrit :

$$\Omega = \sum_{\text{conf}} \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right) = \sum_{P} \exp\left(-\frac{\Phi(P)}{kT}\right)$$
 (2)

En admettant une seule configuration pour les corps purs, il vient :

$$\Omega_{A} = \sum_{\text{conf}} \exp\left(-\frac{\Phi_{A}}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{z_{A}N_{A}E_{AA}}{2kT}\right)$$
 pour le liquide pur A

$$\Omega_B = \sum_{conf} exp \left( -\frac{\Phi_B}{kT} \right) = exp \left( -\frac{z_B N_B E_{BB}}{2kT} \right) pour le liquide pur B$$

k est la constante de Boltzmann et T la température absolue. Nous définissons une configuration moyenne de la solution par :

$$\Omega = \sum_{P} \exp\left(-\frac{\Phi(\overline{P})}{kT}\right) = g(N_A, N_B) \exp\left(-\frac{\Phi(\overline{P})}{kT}\right)$$
(3)

g(N<sub>A</sub>,N<sub>B</sub>) représente le nombre maximal de termes que comporte la somme et l'énergie moyenne de configuration.

 $g(N_A,N_B)$  n'est autre que le nombre total de combinaisons possibles entre  $N_A$  atomes de A et  $N_B$  atomes de B sur  $(N_A+N_B)$  sites du quasiréseau, il s'écrit :

$$g(N_A, N_B) = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A!N_B!}$$
(4)

Ici, le problème consiste à déterminer  $z_A z_B \vec{P}$  le nombre moyen de paires de bras AB.

Dans l'hypothèse d'une répartition aléatoire des bras libres du système, la probabilité de former une paire AB:

- à partir d'un atome A est : PAB = PA x PB
- à partir d'un atome B est : PBA = PB x PA

avec: 
$$P_A = \frac{z_A N_A}{z_A N_A + z_B N_B} \quad \text{et} \quad P_B = \frac{z_B N_B}{z_A N_A + z_B N_B}$$

La probabilité d'avoir AB est donc : 2 PAPB. Le nombre total de

paires de bras dans l'alliage étant égal à  $\frac{1}{2}(z_A N_A + z_B N_B)$ on en déduit le nombre moyen

de paires de bras AB:  $z_A z_B \overline{P} = 2P_A P_B x \frac{1}{2} (z_A N_A + z_B N_B)$ 

ce qui donne :

$$\overline{P} = \frac{z_A N_A}{z_A N_A + z_B N_B}$$
 (5)

### IV - GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE MÈLANGE DE LA SOLUTION

## IV-1. Enthalpie libre de mélange

L'énergie libre est reliée à la fonction de partition totale Q de la solution par la relation :

$$F = -kTLn(Q)$$
  $Q = \Omega q_s$   
où (séparation des degrés de liberté).

Il vient: 
$$F = -kT(Ln\Omega + Lnq_s)$$
(6)

Avec: Ω: fonction de partition de configuration de la solution q<sub>s</sub>: fonction de partition relative aux vibrations thermiques des atomes autour de leur position d'équilibre, et aux propriétés internes (électroniques, nucléaires, etc.).

Pour les phases condensées, lorsqu'on opère à pression peu élevée, l'énergie libre et l'enthalpie libre de mélange, par référence aux constituants purs liquides, sont sensiblement identiques :

$$\Delta G \cong \Delta F = F - F^{A} - F^{B} \tag{7}$$

F est l'énergie libre de la solution, FA et FB respectivement les énergies libres des corps purs A et B.

D'après l'expression (6), il vient :

$$\Delta G = -kT(Ln\Omega - Ln\Omega_A - Ln\Omega_B) - kT(Lnq_s - Lnq_s^A - Lnq_s^B)$$
 (8)

L'enthalpie libre molaire intégrale de mélange de la solution par référence aux constituants purs A et B liquides est égale à :

$$\Delta G_f = (\mathcal{H}/N)x\Delta G$$

Avec  $\mathcal{N}$  le nombre d'Avogadro et  $N = N_A + N_B$  le nombre total d'atomes dans la solution.

En tenant compte de la relation (3), on a :

$$\Delta G_{f} = \mathcal{N} / N[\Phi(\overline{P}) - \Phi_{A} - \Phi_{B}] - \mathcal{N} / N \left[ kT Log + kT Ln \frac{q_{s}}{q_{s}^{A} q_{s}^{B}} \right]$$
 (9)

D'après (1) et (5) : 
$$\mathcal{N}\{\Phi(\overline{P}) - \Phi_A - \Phi_B\} = \frac{z_A z_B \lambda_{AB} N_A N_B}{z_A N_A + z_B N_B}$$

L'utilisation de la formule de Stirling simplifiée permet d'écrire :

$$kTLn(g) = kTLn \frac{N!}{N_A!N_B!} = kT[NLn(N) - N_ALn(N_A) - N_BLn(N_B)$$

On en déduit :

$$\Delta G_{f} = \frac{\omega_{AB} x_{A} x_{B}}{z_{A} x_{A} + z_{B} x_{B}} + RT[x_{A} Ln(x_{A}) + x_{B} Ln(x_{B})] - \frac{RT}{N} Ln\left(\frac{q_{s}}{q_{s}^{A} q_{s}^{B}}\right)$$
(10)

avec:

R = Nk: constante des gaz parfaits

 $x_A = N_A/N$ ,  $x_B = N_B/N$ : fractions molaires des constituants A et B dans la solution  $(x_A + x_B = 1)$ 

$$\omega_{AB} = z_A z_B \lambda_{AB} = z_A z_B \mathcal{H} \left( E_{AB} - \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} \right) : paramètre d'interac-$$

tion binaire A-B

Les enthalpies libres partielles de A et de B sont obtenues en dérivant l'enthalpie intégrale par rapport à N<sub>A</sub> et N<sub>B</sub>. Les expressions obtenues sont les suivantes :

$$\Delta \overline{G}_{A} = z_{B} \omega_{AB} \frac{x_{B}^{2}}{(z_{A} x_{A} + z_{B} x_{B})^{2}} + RTLn(x_{A}) - RT \frac{\partial}{\partial N_{A}} \left( Ln \frac{q_{s}}{q_{s}^{A} q_{s}^{B}} \right)_{T,P,N_{B}}$$
(11a)

$$\Delta \overline{G}_{B} = z_{A} \omega_{AB} \frac{x_{A}^{2}}{(z_{A} x_{A} + z_{B} x_{B})^{2}} + RTLa(x_{B}) - RT \frac{\partial}{\partial N_{B}} \left( Ln \frac{q_{s}}{q_{s}^{A} q_{s}^{B}} \right)_{T,P,N_{A}}$$

(11b)

IV-2. Enthalpie molaire intégrale de mélange :  $\Delta H_{\rm f}$ 

l'enthalpie molaire de mélange est reliée à l'enthalpie libre de mélange par la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta H_{f} = \frac{\partial \left(\frac{\Delta G_{f}}{T}\right)}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \tag{12}$$

On en déduit :

$$\Delta H_{f} = \omega_{AB} \frac{x_{A}x_{B}}{z_{A}x_{A} + z_{B}x_{B}} = \overline{\lambda}_{AB}x_{A}x_{B}$$
 (13)

Le paramètre d'interaction binaire :  $\overline{\lambda}_{AB} = \frac{\omega_{AB}}{z_A x_A + z_B x_B}$  est fonction

de la composition, ceci constitue une approche théorique de la relation empirique de Van Laar que nous rappelons ci-après :

$$\Delta H = \frac{V_B \Delta \overline{H}_A^{\infty}}{V_A x_A + V_B x_B} x_A x_B$$

 $\Delta \overline{H}_A^{\pi}$ : est l'enthalpie partielle du constituant. A à dilution infinie dans B,  $V_A$  et  $V_B$  sont respectivement les volumes atomiques de A et de B.

Les enthalpies molaires partielles que nous obtenons à partir de la relation (13) sont les suivantes :

$$\Delta \overline{H}_{A} = z_{A} \omega_{AB} \frac{x_{B}^{2}}{(z_{A}x_{A} + z_{B}x_{B})^{2}}$$
 (14a)

$$\Delta \overline{H}_{B} = z_{A} \omega_{AB} \frac{x_{A}^{2}}{(z_{A}x_{A} + z_{B}x_{B})^{2}}$$
(14b)

# IV-3. Entropie molaire de mélange : ΔS<sub>f</sub>

L'entropie molaire de mélange est définie par :

$$\Delta S_{f} = -\frac{\partial(\Delta G_{f})}{\partial T} \tag{15}$$

Il vient:

$$\Delta S_f = -R[x_A Ln(x_A) + x_B Ln(x_B)] + \frac{R}{N} Ln\left(\frac{q_s}{q_s^A q_s^B}\right)$$
 (16)

Dans cette expression le terme :  $-R[x_A Ln(x_A) + x_B Ln(x_B)]$ 

représente l'entropie idéale ( $\Delta S^{id}$ ) et le terme :  $\frac{R}{N} Ln \left( \frac{q_s}{q_s^A q_s^B} \right)$ 

l'entropie d'excès (ΔSxs).

Dans une première approximation, nous supposons que le phénomène de mélange n'affecte pas de manière notable l'état de vibration et les propriétés internes des atomes dans l'alliage liquide :

Dans ces conditions l'enthalpie libre molaire de formation des liquides s'exprime par la relation :

$$\Delta G_f = \frac{\omega_{AB} x_A x_B}{z_A x_A + z_B x_B} + RT[x_A Ln(x_A) + x_B Ln(x_B)]$$
 (17)

# V - APPLICATION DU MODÈLE AUX SYSTÈMES BINAIRES

L'application du modèle en paires de bras nécessite la connaissance des propriétés thermodynamiques de l'alliage et du nombre de coordination des corps purs liquides formant la solution.

Si les connaissances actuelles sont satisfaisantes en ce qui concerne la structure de l'état solide, il n'en est pas de même pour l'état liquide. Le nombre de métaux liquides dont on connaît la coordinence demeure encore très faible. Cette insuffisance d'informations nous a limités dans le choix des systèmes binaires. Le tableau II présenté ci-dessous donne le nombre de coordination de quelques métaux liquides.

Métaux	Nombre de coordination	Référence
A1	10,8	[10]
Bi	10	[11]
Cd	8,3	[10]
Ga	9	[11]
In	8,4	[10]
K	8	(10)
Li	9,8	[10]
Na	10,6	[10]
Pb	10	[1]
Sn	9	[10]
Zn	10,8	[10]

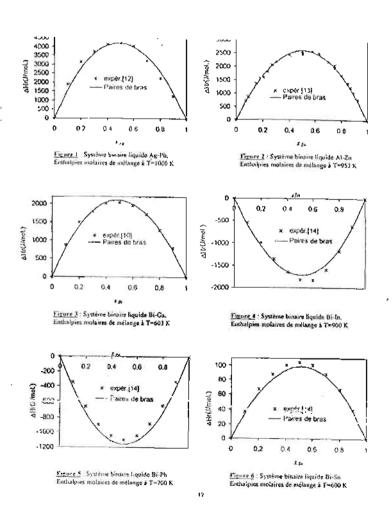
Tableau II: Nombre de coordination de quelques métaux liquides

Le modèle en paires de bras que nous avons établi, a été appliqué au calcul des enthalpies de mélange de douze systèmes binaires liquides : Ag-Pb, Al-Zn, Bi-Ga, Bi-In, Bi-Pb, Bi-Sn, Cd-In, Ga-In, Ga-Sn, In-Pb, In-Sn, Pb-Sn.

Ces systèmes présentent les caractéristiques suivantes : diagrammes d'équilibre entre phases simples, sans composés définis, avec un eutectique déporté du côté du constituant à plus petit volume atomique ; démixtion en phase liquide ou une inflexion du liquidus indiquant une tendance à la démixtion ; important écart entre les volumes atomiques ; valeurs positives ou relativement faibles de l'enthalpie de mélange.

Exception faite pour les systèmes : Bi-In, Bi-Pb et In-Sn qui ont des valeurs négatives de l'enthalpie de mélange et qui présentent des composés définis.

L'ajustement du paramètre d'interaction par lissage des valeurs expérimentales permet le calcul des grandeurs thermodynamiques. Les résultats obtenus dans le cas des enthalpies de mélange des différents systèmes sont représentés par les figures 1 à 12. Sur ces figures nous avons comparé les valeurs calculées et les valeurs expérimentales.



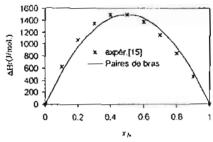
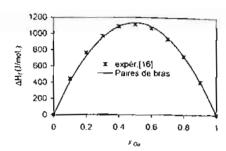


Figure 2 : Système binaire liquide Cd-In. Enthalpies molaires do mólange à T=623 K



<u>Figure 8</u> . Systeme binaire fiquide Ga-In. Enthalpies molaires de mélange à T=\$20 K

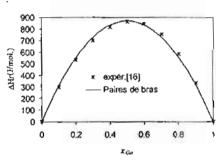
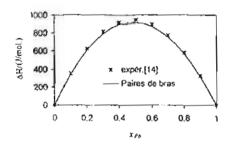


Figure 9 : Système binaire liquide Ga-Sn. Enthalpies molaires de mélange à T=520 K



<u>Figure 10</u>: Système binaire liquide In-Pb. Enthalpies molaires de mélange à T=673 K

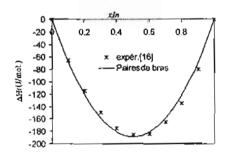


Figure 11 Système liquide binaure In-Sn. Enthalpies molaises de métange à 7=520 K

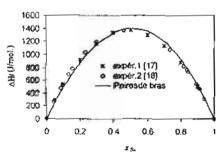


Figure 12 : Système binaire liquide Pb-Sn. Enthalpies molaires de mélange à T=623 K

13

Sur l'ensemble des douze systèmes étudiés, on note un accord satisfaisant entre l'expérience et la théorie. Ce qui nous permet de dire que dans ces systèmes, l'effet de volume n'est pas négligeable.

Le tableau III présente les paramètres d'interaction binaires que nous avons obtenus après lissage.

Systèmes Binaires	Température (K)	Paramètres binaires ω <sub>A-B</sub> (J/mol.)
Ag-Pb	1000	177553
Al-Zn	953	112214
Bi-Ga	603	80048
8i-In	900	- 65308
Bi-Pb	700	- 46405
Bi-Sn	600	3744
Cd-In	623	53869
Ga-In	520	39426
Ga-Sn	520	31291
In-Pt	673	34857
In-Sn	520	- 6570
Pb-Sn	623	53213

Tableau III: Paramètres d'interaction binaire,  $\omega_{A,B}$  obtenus par le présent travail

#### CONCLUSION

La description des systèmes binaires avec la paire de bras comme support énergétique a conduit à la formulation des grandeurs thermodynamiques de mélange des liquides métalliques à faibles interactions.

L'accord entre la théorie et l'expérience rendu possible grâce à l'ajustement de paramètre, a permis de rendre compte des enthalpies de mélange de douze systèmes binaires liquides.

Les résultats obtenus étant satisfaisants, nous envisageons d'étendre le modèle aux systèmes ternaires et d'ordre supérieur. Il faut toutefois noter que l'un des points faibles de ce modèle est de négliger l'entropie d'excès, ce qui limite pour l'instant son application aux liquides métalliques proches des systèmes réguliers ; ce point mérite d'être développé dans les travaux futurs.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] K. P. KOTCHI, Thèse d'État ès Sc. Phys., Marseille, Université de Provence (1986)
- [2] A. S. JOURDAN, Metall. Trans. (1970) 1, 239
- [3] M. SCHNEIDER ET J. C. GUILLAUME, J. Phys. Chem. Solids (1974) 35, 471
- [4] A. LAUGIER, Revue de Physique Appliquée (1973) 8, 259
- [5] C. Bergman, R. Castanet, H. Sa'd, M. Gilbert et J. C. Mathieu, J. of the Less-Common Metals (1982) 85, 121
- [6] R. CASTANET, M. GILBERT ET J. C. MATHIEU: J. of the Less-Common Metals (1984) 96, 1
- [7] H. SAÏD, R. CASTANET, M. GILBERT ET J. C. MATHIEU: J. of the Less-Common Metals (1984) 96, 79
- [8] P. M. NIAMIEN, D. E. A. de Sciences Physiques, 1988, Abidjan (Côte-d'Ivoire)
- [9] V. M. GLAZON, S. V. CHIZHEVSKAIA ET N. N. GLAGOLBVA, *Liquid Semiconductor*, Plenum Press 1969, New York
- [10] J. P. Bros, Thèse Doct. Sc. Phys., 1968, Marseille (France)
- [11] D. Boa, Thèse Doct. Sc. Phys., 1998, Abidjan (Côte-d'Ivoire)
- [12] A. T. ALDRED ET J. N. PRATT, Trans. Faraday Soc. (1961) 57, 611-618
- [13] F. E. WITTIG ET G. KEIL, Z. f,r Metall. (1963) 54, 576-590
- [14] R. HULTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER, K. K. KELLEY, Selected Values of the thermodynamic properties of binary alloy, Am. Soc. For Metals, Metals Park 1973, Ohio 44073
- [15] F. E. WITTIG ET E. MÜLLER, Z. Metallkde, (1960) 51, 226-238
- [16] M. LAFFITE, J. P. Bros et C. Bergman, *Bull. Soc. Chim.* Belges (1972) 81, 163-169
- [17] W. B. KENDALL ET R. HULTGREN, J. of Phys. Chem. (1959) 63, 1158
- [18] J. ELLIOT ET J. CHIPMAN, J. Am. Chem. Soc. (1951) 73, 2682