

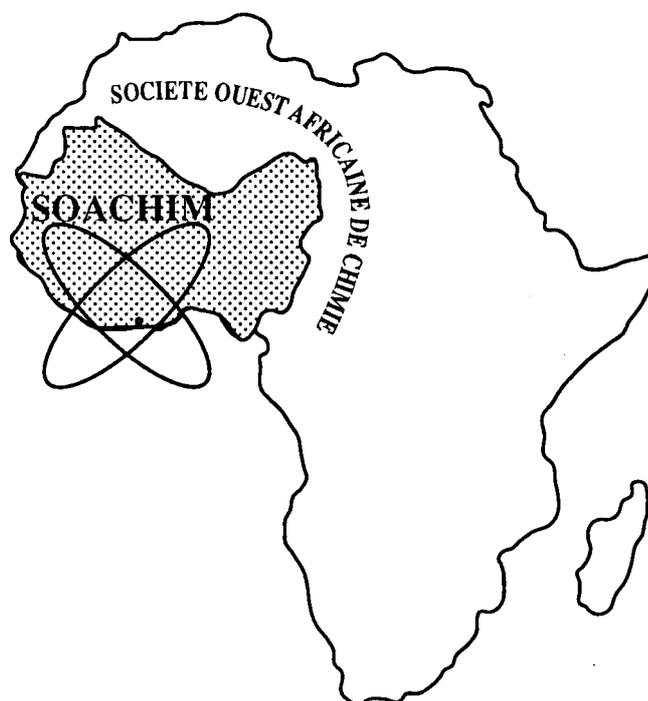
*Modèle régulier en paire de "bras" modifié :
application aux liquides binaires $\text{AgNO}_3 - \text{MNO}_3$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$).*

**Wedjers Max Robin Manouan, Domein Pacôme Yéo,
David Boa**

Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie

J. Soc. Ouest-Afr. Chim.(2015), 040 : 45 - 54

20^{ème} Année, Décembre 2015



ISSN 0796-6687

Code Chemical Abstracts : JSOCF2
Cote INIST (CNRS France) : <27680>
Site Web: <http://www.soachim.org>

Modèle régulier en paire de "bras" modifié : application aux liquides binaires AgNO₃ – MNO₃ (M = Li, Na, K, Rb, Cs).

Wedjers Max Robin Manouan¹, Domein Pacôme Yéo^{1,2}, David Boa^{1*}

¹*Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-chimie du Milieu, Université Nangui Abrogoua, UFR SFA, 02 BP 801 Abidjan 02, Côte d'Ivoire.*

²*Laboratoire de Chimie-Physique, Université Félix Houphouët-Boigny, UFR SSMT, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire.*

(Reçu le 10/08/2015 – Accepté après corrections le 27/04/ 2016)

Résumé : Les grandeurs de mélange ont été formulées à partir du modèle régulier en paire de bras modifié (MRPBM). Contrairement au modèle strictement régulier en paire de bras, une entropie d'excès de mélange a pu être évaluée. Elle est la somme de deux contributions : l'une d'origine configurationnelle et l'autre d'origine vibrationnelle. Les formulations obtenues ont permis de rendre compte des enthalpies et des entropies molaires de mélange des liquides binaires AgNO₃ – MNO₃ (M = Li, Na, K, Rb, Cs).

Mots clés : Thermodynamique, paire de bras, grandeurs de mélange, nitrate alcalin, nitrate d'argent.

Modified pair of "arms" regular model: application to binary liquids

AgNO₃ – MNO₃ (M = Li, Na, K, Rb, Cs).

Abstract : The thermodynamics properties were made from the modified pair of arms regular model. Unlike regular model strictly of pair of arms, an excess entropy of mixing could be evaluated. It is the sum of two contributions: one configurational origin and other vibrational. The resulting formulations were allowed to report on the enthalpy and entropy of binary liquids AgNO₃ – MNO₃ (M = Li, Na, K, Rb, Cs).

Keywords: Thermodynamic, pair of arms, thermodynamics properties, alkali nitrate; silver nitrate.

* **Auteur Correspondant:** Tel.: +225 057 79955 Adresse e-mail: boadavidfr@yahoo.fr (D. Boa).

1. Introduction

Certains modèles d'interaction (statistiques) consacrés à l'estimation des grandeurs thermodynamiques de mélange, décrivent le liquide métallique en quasi-réseau avec une connectivité constante^[1,2]. Avec l'évolution de l'instrumentation (EXAFS, diffraction des neutrons et des rayons X, etc.), la structure du liquide apparaît beaucoup plus complexe^[3-6]. La modélisation doit donc être capable de prendre en compte les différences de connectivités entre espèces en présence. C'est dans ce contexte que le modèle en paire de bras a été développé^[7]. Ce modèle a permis de traduire de manière satisfaisante les enthalpies de mélange des liquides métalliques présentant un important effet de volume^[8-10]. Cependant, le modèle en paire de bras présente une faiblesse, c'est de négliger l'entropie d'excès. Ceci est dû essentiellement au mode de calcul de la dégénérescence (g_{\max}). En effet, g_{\max} est calculée en supposant une répartition aléatoire des atomes sur les sites du quasi-réseau. Deux différents supports énergétiques (la paire de bras et l'atome) sont donc simultanément utilisés dans un même modèle. Ce paradoxe est également observé dans le modèle strictement régulier de Hildebrand^[1] basé sur la paire d'atomes et non l'atome.

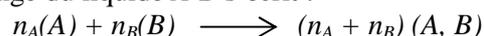
Dans ce travail, nous proposons une nouvelle méthode de calcul de la dégénérescence basée sur le « bras ». Ceci conduit à un « modèle régulier en paire de bras modifié » (MRPBM). Les nouvelles formulations des grandeurs de mélange sont appliquées aux liquides binaires AgNO₃-MNO₃ (M = Li, Na, K, Rb, Cs).

2. Présentation du modèle régulier en paire de bras modifié

2.1 Etude d'une configuration de la solution

Considérons un alliage binaire A-B formé de

n_A atomes de A et de n_B atomes de B. La réaction de mélange du liquide A-B s'écrit :



La description à l'échelle microscopique de la solution suppose la prise en compte de toutes les interactions interatomiques dans le liquide. Nous abordons ici les interactions moyennes en raisonnant en termes de « bras ». Nous rappelons que la notion de « bras » traduit la possibilité qu'a un atome de réaliser un contact avec l'un de ses proches voisins.

Désignons par z_i la connectivité de l'atome i ($i = A, B$). Avant le mélange, le système comporte $z_A n_A$ bras A et $z_B n_B$ bras B. Après le mélange, si X désigne le nombre de bras A et B engagés dans la formation de la paire AB (ou BA), les nombres de bras A et B dans la solution sont donnés respectivement par $(z_A n_A - X)$ et $(z_B n_B - X)$. Le tableau I donne une configuration possible de la solution.

A la paire ij , nous affectons l'énergie ϵ_{ij} qui dépend de la température selon: $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ij}^0 + \sigma_{ij} T$. ϵ_{ij}^0 est l'énergie au repos ; σ_{ij} traduit la contribution à l'énergie relative aux vibrations et aux propriétés internes des paires ij (électronique, nucléaire, magnétique). D'une manière générale, les contributions internes sont négligées devant la contribution vibrationnelle^[11].

2.2 Fonction de partition de la solution : Ω

Pour T (température), V (volume), n_A et n_B donnés, la fonction de partition de la solution s'écrit :

$$\Omega = \sum_{conf} \exp\left(-\frac{\Phi_{conf}}{kT}\right) = \sum_X \exp\left(-\frac{\Phi(X)}{kT}\right) \quad (1)$$

Φ_{conf} est l'énergie totale de la solution, somme des énergies de tous les bras.

Tableau I: Présentation d'une configuration possible du liquide binaire A-B.

| Système | | Nature des bras | Nombre total de bras | Energie totale de la paire de bras |
|---------------------|---|-----------------|----------------------|------------------------------------|
| Corps purs liquides | A | AA | $z_A n_A$ | $1/2 z_A n_A \epsilon_{AA}$ |
| | B | BB | $z_B n_B$ | $1/2 z_B n_B \epsilon_{BB}$ |
| Solution (A, B) | | AB | X | $1/2 X \epsilon_{AB}$ |
| | | BA | X | $1/2 X \epsilon_{BA}$ |
| | | AA | $z_A n_A - X$ | $1/2 (z_A n_A - X) \epsilon_{AA}$ |
| | | BB | $z_B n_B - X$ | $1/2 (z_B n_B - X) \epsilon_{BB}$ |

En admettant une symétrie énergétique, c'est-à-dire i attire autant j que j attire i , cela revient à dire que la paire ij est identique à la paire ji . Dans ces conditions : $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ et l'énergie totale de la solution est donnée par :

$$\Phi = \frac{1}{2} z_A n_A \varepsilon_{AA} + \frac{1}{2} z_B n_B \varepsilon_{BB} + X \left(\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2} \varepsilon_{AA} - \frac{1}{2} \varepsilon_{BB} \right) \quad (2)$$

Nous définissons une configuration moyenne de la solution par :

$$\Omega = g_{\max} \exp\left(-\frac{\Phi(\bar{X})}{kT}\right) \quad , \quad (3)$$

Où g_{\max} représente le nombre maximum de termes que comporte la somme Ω (dégénérescence) et $\Phi(\bar{X})$ l'énergie moyenne de la solution. \bar{X} est le nombre moyen de bras AB (ou BA) dans la solution. Dans l'hypothèse de Bragg et Williams [12], il est donné par :

$$\bar{X} = \frac{z_A z_B n_A n_B}{z_A n_A + z_B n_B} \quad (4)$$

Pour exprimer la dégénérescence totale des états de configuration, nous allons raisonner en termes de bras et non en termes d'atomes comme dans le cas du modèle régulier en paire de bras. Nous admettons une différence de connectivité entre A et B : il n'y a donc pas d'équivalence des sites et cela doit être pris en compte dans le terme combinatoire. Nous choisissons arbitrairement: $z_A \geq z_B$.

Soit à répartir des groupes de z_A bras sur $(z_A n_A + z_B n_B)$ sites. On aura au total n_A groupes issus de A et $\frac{z_B n_B}{z_A}$ équivalents vides, ce qui donne :

$$\frac{\left(n_A + \frac{z_B n_B}{z_A} \right)!}{n_A! \left(\frac{z_B n_B}{z_A} \right)!} \text{ combinaisons possibles. Les cellules}$$

vides restantes seront occupées par les groupes de z_B bras issus de B . Il y a n_B groupes de B indiscernables qui conduisent à une seule configuration. La dégénérescence g_{\max} est donc :

$$g_{\max} = \frac{\left(n_A + \frac{z_B n_B}{z_A} \right)!}{n_A! \left(\frac{z_B n_B}{z_A} \right)!} \times 1 \quad (5)$$

2.3 Grandeurs molaires de mélange

2.3.1 Grandeurs intégrales

2.3.1.1 Enthalpie libre

Pour les phases condensées, la variation de l'énergie libre est sensiblement égale à la variation d'enthalpie libre :

$$F \approx G = -kT \ln \Omega \quad (6)$$

k est la constante de Boltzmann.

Pour chaque corps pur i ($i = A, B$) supposé parfait (n'ayant qu'une seule connectivité), il n'existe qu'une seule configuration. La fonction de partition est alors donnée par :

$$\Omega_i = \exp\left(-\frac{\Phi_i}{kT}\right) \quad (7)$$

Avec Φ_i l'énergie totale des bras i définie comme suit :

$$\Phi_i = \frac{1}{2} z_i n_i \times \varepsilon_{ii} \quad (8)$$

La variation de l'énergie libre de la solution binaire $A-B$ est donnée par :

$$\Delta G = -kT \left(\ln \Omega - \ln \Omega_A - \ln \Omega_B \right) \quad (9)$$

Il vient :

$$\Delta G = -kT \ln g_{\max} + \bar{X} \left(\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2} \varepsilon_{AA} - \frac{1}{2} \varepsilon_{BB} \right) \quad (10)$$

Par application de la relation de Stirling au terme $\ln(g_{\max})$, on montre que :

$$\ln g_{\max} = - \left(n_A \ln \frac{x_A}{x_A + \rho_{B/A} x_B} + \rho_{B/A} n_B \ln \frac{\rho_{B/A} x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \right) \quad (11)$$

x_A et x_B sont respectivement les fractions molaires de A et B dans le mélange ; le paramètre $\rho_{B/A}$ est défini comme étant le rapport des connectivités. Compte tenu de l'hypothèse $z_B \leq z_A$, on

aura : $\rho_{B/A} = \frac{z_B}{z_A} \leq 1$.

L'enthalpie libre molaire intégrale du mélange binaire $A-B$ par référence aux constituants purs liquides $\Delta_m G$, est donnée à la relation (12). Elle

s'obtient en multipliant l'équation (10) par le facteur : \mathbf{N}/n ; \mathbf{N} est le nombre d'Avogadro et n le nombre total d'atomes dans le mélange ($n = n_A + n_B$). Il vient :

$$\Delta_m G = \frac{\lambda_{AB} \rho_{B/A} x_A x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B} + \left[R \left(x_A \ln \frac{x_A}{x_A + \rho_{B/A} x_B} + \rho_{B/A} x_B \ln \frac{\rho_{B/A} x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \right) + \frac{\eta_{AB} \rho_{B/A} x_A x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \right] T \quad (12)$$

Avec :

$$\lambda_{AB} = \mathbf{N} z_A \left(\varepsilon_{AB}^0 - \frac{1}{2} \varepsilon_{AA}^0 - \frac{1}{2} \varepsilon_{BB}^0 \right) : \quad \text{énergie}$$

d'interchange ;

$$\eta_{AB} = \mathbf{N} z_A \left(\sigma_{AB} - \frac{1}{2} \sigma_{AA} - \frac{1}{2} \sigma_{BB} \right) : \text{paramètre lié}$$

à la modification du mode de vibration des bras dû à l'addition d'atomes étrangers dans une matrice ;

$R = k\mathbf{N}$: constante des gaz parfaits.

2.3.1.2 Enthalpie et entropie

L'enthalpie et l'entropie molaires de mélange par référence aux constituants purs liquides ($\Delta_m H$ et $\Delta_m S$) sont calculées à partir de l'expression de l'enthalpie libre (équation 12). On obtient :

$$\Delta_m H = \frac{\lambda_{AB} \rho_{B/A} x_A x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \quad (13)$$

$$\Delta_m S = -R \left(x_A \ln \frac{x_A}{x_A + \rho_{B/A} x_B} + \rho_{B/A} x_B \ln \frac{\rho_{B/A} x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \right) - \frac{\eta_{AB} \rho_{B/A} x_A x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \quad (14)$$

L'entropie molaire de mélange est donc la somme de deux termes : un terme de configuration (premier terme) et un terme relatif aux vibrations des paires (2^{ème} terme).

L'écart à l'idéalité dû à notre description en bras entraîne une entropie d'excès d'origines

configurationnelle ($\Delta_m S^{conf, xs}$) et vibrationnelle ($\Delta_m S^{vib}$) :

$$\Delta_m S^{conf, xs} = R \left[x_A \ln \left(x_A + \rho_{B/A} x_B \right) + x_B \ln x_B \left(\frac{x_A + \rho_{B/A} x_B}{\rho_{B/A} x_B} \right)^{\rho_{B/A}} \right] \quad (15)$$

$$\Delta_m S^{vib} = - \frac{\eta_{AB} \rho_{B/A} x_A x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \quad (16)$$

Lorsque $\rho_{B/A} \rightarrow 1$, c'est-à-dire $z_A \approx z_B$,

$\Delta_m S^{conf, xs} \rightarrow 0$, le mélange a un comportement idéal. Il y a une indiscernabilité des espèces en présence en termes d'environnement conduisant à une distribution aléatoire dans le mélange.

L'entropie de vibration devient alors :

$$\Delta_m S^{vib} = -\eta_{AB} x_A x_B \quad (17)$$

Lorsque $\rho_{B/A} \rightarrow 0$, c'est-à-dire $z_A \gg z_B$,

$\Delta_m S^{conf, xs} \approx R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ et $\Delta_m S^{conf} \rightarrow 0$, le mélange est « figé » et ne correspond qu'à une seule configuration.

2.3.2 Grandeurs partielles

Considérons une grandeur molaire intégrale quelconque Y_m , la grandeur partielle y_i associée à Y est donnée par l'expression :

$$\bar{y}_i = \left(\frac{\partial(nY_m)}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (18)$$

n est le nombre de mole total du mélange et n_i le nombre de moles du constituant i .

L'application de la relation (18) aux principales fonctions thermodynamiques permet d'obtenir le tableau II.

Tableau II : Expressions des grandeurs partielles molaires obtenues par le MRPBM.

| Grandeurs thermodynamiques | Expressions des grandeurs partielles |
|----------------------------|--|
| Enthalpie molaire | $\bar{h}_A = \lambda_{AB} \left(\frac{\rho_{B/A} x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \right)^2$ |
| | $\bar{h}_B = \lambda_{AB} \rho_{B/A} \left(\frac{x_A}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \right)^2$ |
| Entropie molaire | $\bar{s}_A = -R \ln \frac{x_A}{x_A + \rho_{B/A} x_B} - \eta_{AB} \left(\frac{\rho_{B/A} x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \right)^2$ |
| | $\bar{s}_B = -R \rho_{B/A} \ln \frac{\rho_{B/A} x_B}{x_A + \rho_{B/A} x_B} - \eta_{AB} \rho_{B/A} \left(\frac{x_A}{x_A + \rho_{B/A} x_B} \right)^2$ |
| Enthalpie libre molaire | $\bar{g}_A = \bar{h}_A - T \bar{s}_A$ |
| | $\bar{g}_B = \bar{h}_B - T \bar{s}_B$ |

2.3.3 Etude de la solution diluée A-B

Considérons une solution diluée de A dans B. On admet dans ce cas que les atomes A dans la matrice B sont suffisamment éloignés pour pouvoir former des paires A-A. Le nombre de bras AA est donc nul. On en déduit : $X = z_A n_A$ (nombre de bras AB ou BA dans la solution). Une configuration possible de la solution diluée est donnée dans le tableau III.

L'énergie totale de la solution est donnée par :

$$\Phi = z_A n_A \epsilon_{AB} + 1/2(z_B n_B - z_A n_A) \epsilon_{BB} \quad (19)$$

Les développements effectués ci-dessus conduisent à l'enthalpie intégrale suivante :

$$\Delta H_{A/B} = z_A n_A \left(\epsilon_{AB}^0 - \frac{1}{2} \epsilon_{AA}^0 - \frac{1}{2} \epsilon_{BB}^0 \right) \quad (20)$$

On en déduit l'enthalpie molaire intégrale de la solution diluée de A dans B :

$$\Delta_m H_{A/B} = \lambda_{AB} x_A \quad (21)$$

On notera que cette relation n'est valide que si $x_A < 10^{-2}$.

L'enthalpie partielle de A infiniment dilué dans B est :

$$\bar{h}_A^\infty = \lambda_{AB} \quad (22)$$

Un raisonnement analogue appliqué à B infiniment dilué dans A conduit à l'expression suivante de l'enthalpie partielle de B :

$$\bar{h}_B^\infty = \rho_{B/A} \lambda_{AB} \quad (23)$$

De ce qui précède, on peut écrire :

$$\rho_{B/A} = \frac{\bar{h}_B^\infty}{\bar{h}_A^\infty} \quad \dots \quad (24)$$

Le paramètre $\rho_{B/A}$ se définit donc, non seulement comme le rapport des connectivités, mais également comme le rapport des enthalpies partielles à dilution

infinie, et λ_{AB} représente l'enthalpie à dilution infinie de A dans B.

Dans le formalisme de Van Laar^[13], la connectivité est fonction de l'atome central et le nombre des paires dépend des fractions volumiques et non des fractions molaires, comme c'est le cas dans le modèle des solutions strictement régulières. Cette influence du facteur de taille est traduite par l'enthalpie de mélange donnée par :

$$\Delta_m H = \bar{h}_A^\infty V_B \frac{x_A x_B}{x_A V_A + x_B V_B} \quad (25)$$

Si l'on désigne par $\omega_{B/A}$, le rapport des volumes

molaires ($\omega_{B/A} = \frac{V_B}{V_A}$), l'on aboutit à une expression

de l'enthalpie de mélange similaire à celle obtenue dans le cas du MRPBM :

$$\Delta_m H = \bar{h}_A^\infty \omega_{B/A} \frac{x_A x_B}{x_A + x_B \omega_{B/A}} \quad (26)$$

3. Résultats et discussions

3.1 Applicabilité du modèle

Les modèles décrivant les alliages métalliques et ceux décrivant les mélanges de sels fondus diffèrent essentiellement par :

- la nature des espèces en présence : neutre ou ionique, atomes (associations) ou ions ;
- la nature des interactions entre espèces.

Cependant, plusieurs exemples ont montré que des modèles classiques ne prenant pas en compte la structure ionique de la solution, permettaient de représenter de manière satisfaisante les grandeurs thermodynamiques de mélange des sels fondus^[14, 15].

Le modèle régulier en paires de bras modifié (MRPBM) développé dans le présent travail est appliqué aux systèmes binaires AgNO₃-MNO₃ (M = Li, Na, K, Rb, Cs). Chaque nitrate pur est pris comme constituant.

Tableau III: Configuration de la solution diluée de A dans B.

| Système | Nature des bras | Nombre total de bras | Energie totale de la paire de bras |
|---------------------|-----------------|----------------------|---|
| Corps purs liquides | A | AA | $1/2 z_A n_A \epsilon_{AA}$ |
| | B | BB | $1/2 z_B n_B \epsilon_{BB}$ |
| Solution (A,B) | AB | $z_A n_A$ | $1/2 z_A n_A \epsilon_{AB}$ |
| | BA | $z_A n_A$ | $1/2 z_A n_A \epsilon_{BA}$ |
| | BB | $z_B n_B - z_A n_A$ | $1/2 (z_B n_B - z_A n_A) \epsilon_{BB}$ |

Les paramètres λ_{AB} , η_{AB} et $\rho_{B/A}$, représentant respectivement le terme d'échange, le paramètre lié aux modifications des modes de vibration des constituants et le rapport des connectivités sont des paramètres ajustables obtenus à partir des grandeurs de mélange. En effet, la structure des liquides, contrairement à la phase solide est beaucoup plus complexe et les données de connectivité sont rares dans la littérature. De plus, les températures de Debye (déterminées dans la phase liquide) dont dépend le paramètre η_{AB} sont quasi inexistantes. Dans l'application du MRPBM, la condition $\rho_{B/A} \leq 1$ doit être respectée. On admettra que dans le binaire A-B, A est le constituant ayant la plus grande connectivité et B celui ayant la plus petite connectivité.

3.2 Application du MRPBM

La détermination des paramètres λ_{AB} et $\rho_{B/A}$ a été faite à partir du lissage des enthalpies molaires de mélange obtenues expérimentalement par Kleppa [16]. Les paramètres η_{AB} sont quant à eux, déterminés à partir des entropies molaires de mélange obtenues par optimisation ou par calcul [17-20]. Dans le tableau IV sont présentés tous les paramètres obtenus et le rapport des volumes molaires des nitrates purs liquides ($\omega_{B/A}$) obtenus dans la littérature [21].

3.2.1 Enthalpies molaires de mélange

Les enthalpies de mélange calculées à partir du MRPBM sont comparées aux données expérimentales à la figure 1. L'accord entre le calcul et l'expérience est très satisfaisant avec des coefficients de régression supérieurs à 0,9975.

Les enthalpies de mélange deviennent de plus en plus négatives quand le numéro atomique du métal alcalin (Z) augmente. Les cinq systèmes peuvent être scindés en deux groupes. Le premier groupe est constitué de $\text{AgNO}_3\text{-LiNO}_3$ et $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$, et le second de $\text{KNO}_3\text{-AgNO}_3$, $\text{RbNO}_3\text{-AgNO}_3$ et $\text{CsNO}_3\text{-AgNO}_3$. Le premier groupe présente des paramètres d'interaction positifs ($\lambda_{AB} > 0$), traduisant une prédominance de l'effet de volume par rapport à l'effet chimique. Tandis que dans le deuxième groupe, on peut déduire que l'effet chimique l'emporte sur l'effet de volume ($\lambda_{AB} < 0$). Ce résultat est en bon accord avec les diagrammes d'équilibre entre phases. En effet, $\text{KNO}_3\text{-AgNO}_3$, $\text{RbNO}_3\text{-AgNO}_3$ et $\text{CsNO}_3\text{-AgNO}_3$ présentent des composés intermédiaires [18, 22, 23], alors que $\text{AgNO}_3\text{-LiNO}_3$ et $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ n'en présentent pas [22, 24].

L'étude de la solution binaire diluée A-B a montré que λ_{AB} est égal à l'enthalpie à dilution infinie de A dans B (\bar{h}_A^∞). De plus, le paramètre $\rho_{B/A}$, qui représente le rapport des connectivités est comparable au rapport des volumes molaires ($\omega_{B/A}$) selon le modèle de Van Laar [13]. Dans le tableau IV, $\rho_{B/A}$ et $\omega_{B/A}$ sont présentés. En dehors du système $\text{AgNO}_3\text{-KNO}_3$, $\rho_{B/A}$ et $\omega_{B/A}$ évoluent dans le même sens, comme le montre la figure 2. En vue de trouver une explication à cette singularité, nous allons analyser l'influence des différentes matrices sur l'évolution de quelques propriétés microscopiques. Pour ce faire, nous représentons l'enthalpie partielle à dilution infinie de AgNO_3 ($\bar{h}_{\text{AgNO}_3}^\infty$) en fonction du numéro atomique du métal alcalin (Z), du rayon cationique et de l'électronégativité.

Tableau IV : Paramètres du MRPBM et rapport des volumes molaires des nitrates purs liquides.

| Systèmes binaires : A-B | λ_{AB} (J.mol ⁻¹) | η_{AB} (J.K ⁻¹ mol ⁻¹) | $\rho_{B/A}$ | $\omega_{B/A} = \frac{V_B}{V_A}$ [21] |
|-------------------------------|---------------------------------------|--|--------------|---------------------------------------|
| $\text{AgNO}_3\text{-LiNO}_3$ | 2953,19 | -2,014 | 0,8681 | 0,9021 |
| $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ | 2564,68 | -6,870 | 0,9152 | 0,9619 |
| $\text{KNO}_3\text{-AgNO}_3$ | -2511,47 | -10,875 | 0,5272 | 0,7889 |
| $\text{RbNO}_3\text{-AgNO}_3$ | -5388,44 | -0,364 | 0,7686 | 0,7234 |
| $\text{CsNO}_3\text{-AgNO}_3$ | -10326,80 | -0,337 | 0,7185 | 0,6199 |

La figure 3 montre une variation linéaire de $\bar{h}_{AgNO_3}^\infty$ en fonction de Z avec un coefficient de corrélation : $R = 0,9667$. On obtient :

$$\bar{h}_{AgNO_3}^\infty = -207,51Z + 3713,91 \quad (27)$$

L'étude de la variation du rayon cationique et de l'électronégativité du métal alcalin, montre deux

domaines d'évolution linéaire. Le premier domaine correspond aux valeurs positives du paramètre d'interaction binaire et le deuxième domaine, aux valeurs négatives de ce même paramètre. Le système binaire $AgNO_3-KNO_3$ se trouve à la limite de ces deux domaines. On pourrait donc conclure à une compétition entre les deux types d'interaction dans ce système. C'est cela qui expliquerait la singularité observée à la figure 2.

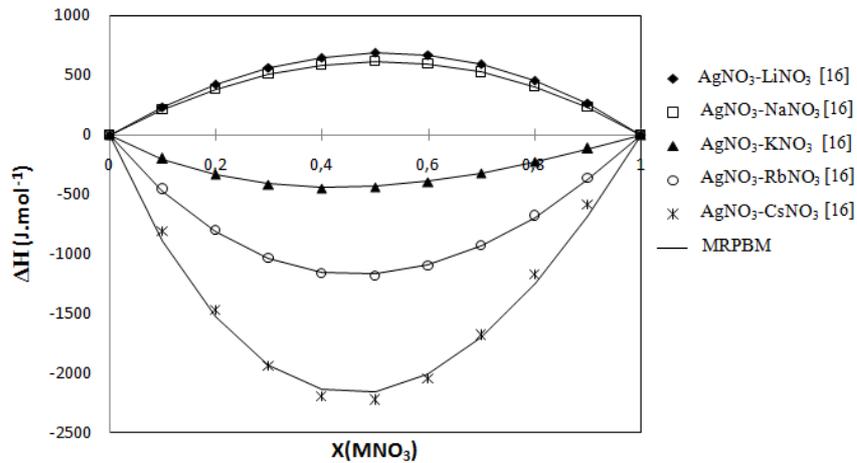


Figure 1: Enthalpies molaires de mélange des systèmes binaires $AgNO_3-MnO_3$ expérimentales et calculées. Etats de référence : $AgNO_3$ et MnO_3 liquides purs.

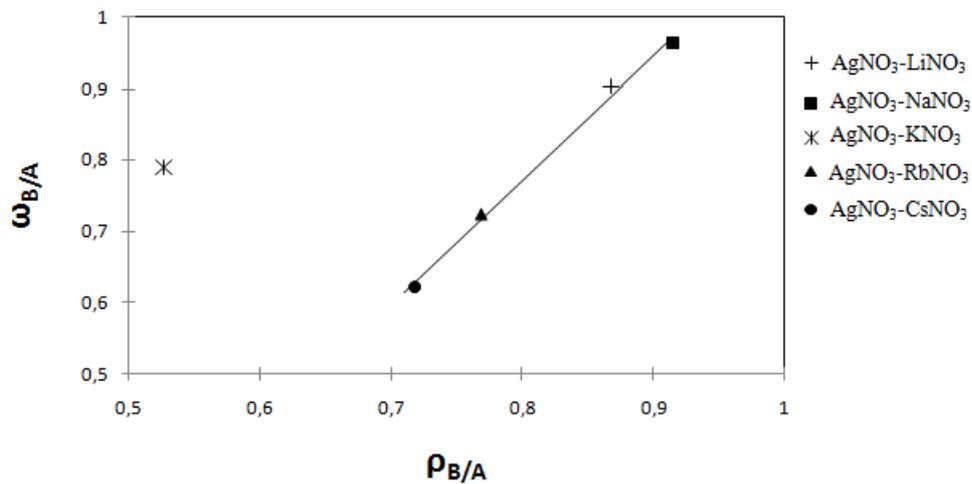


Figure 2: Variation du rapport des volumes molaires des nitrates liquides purs ($\omega_{B/A}$)^[21] en fonction du rapport des connectivités ($\rho_{B/A}$).

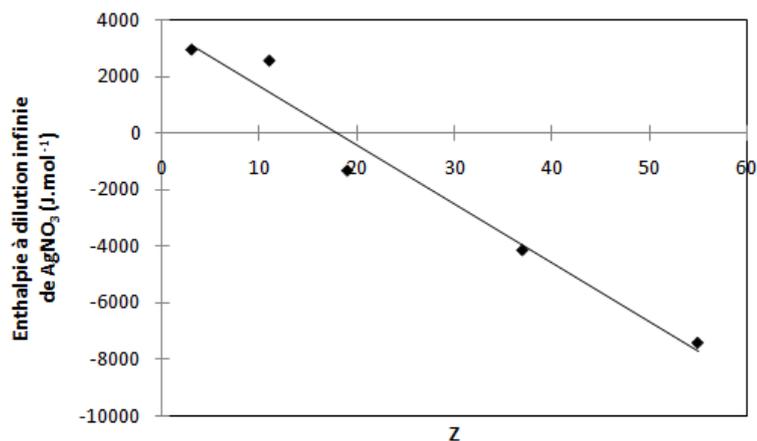


Figure 3: Variation de l'enthalpie partielle à dilution infinie de AgNO_3 en fonction du numéro atomique du métal alcalin.

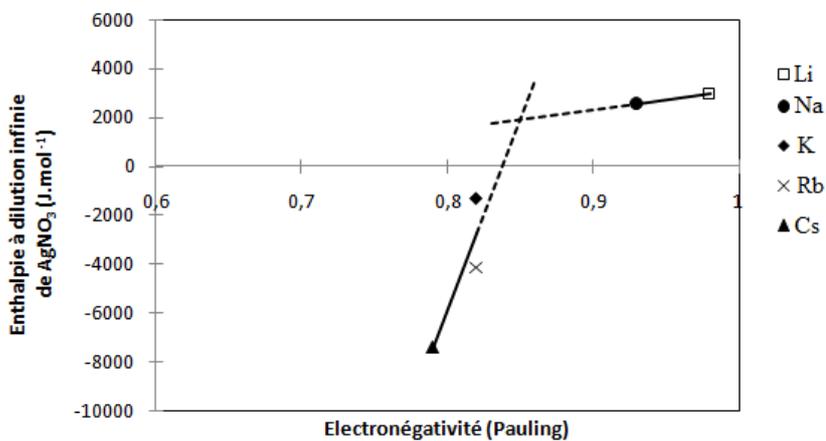


Figure 4: Variation de l'enthalpie partielle à dilution infinie de AgNO_3 en fonction de l'électronégativité du métal alcalin.

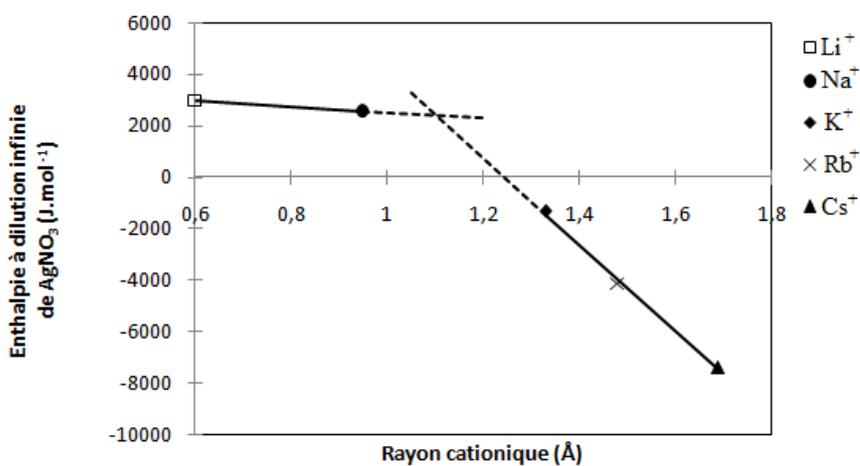


Figure 5: Variation de l'enthalpie partielle à dilution infinie de AgNO_3 en fonction du rayon cationique du métal alcalin [25].

3.2.2 Entropies molaires de mélange

Les entropies molaires de mélange calculées à l'aide du MRPBM (trait plein) sont comparées aux données de la littérature (points) à la figure 6. Nous notons dans l'ensemble un bon accord entre les deux types de données avec un coefficient de régression supérieurs à 0,976. La valeur du paramètre est fortement négative pour le système binaire $\text{AgNO}_3\text{-KNO}_3$, ce qui suppose que la réduction du degré de liberté des constituants est maximale dans ce système. Ce résultat est en accord

avec les résultats obtenus en considérant l'influence conjointe des deux types d'interaction : effet de volume et effet chimique.

4. Conclusion

Le modèle régulier en paires de bras modifié (MRPBM) développé dans le présent travail a été utilisé pour analyser les grandeurs de mélange de cinq systèmes binaires à base de nitrates alcalins et d'argent. Un accord satisfaisant entre les valeurs calculées et les données disponibles dans la littérature a été obtenu.

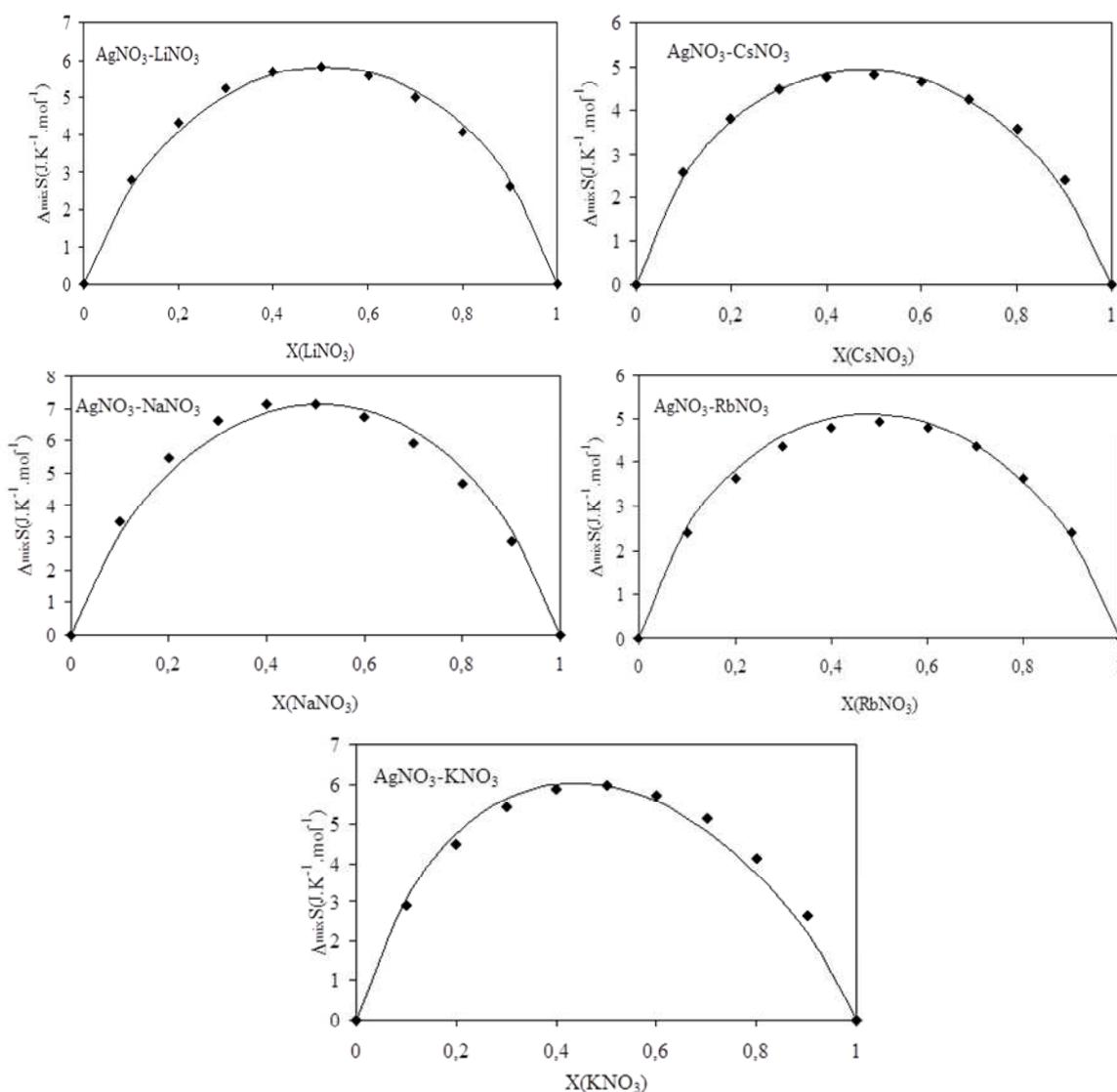


Figure 6 : Entropies molaires de mélange des liquides binaires $\text{AgNO}_3\text{-MNO}_3$.
 _____ : MRPBM ; ♦ : Données de la littérature ^[17-20].

Ce travail a permis d'étudier l'influence de la substitution des nitrates alcalins sur les principales grandeurs de mélange dans les systèmes $\text{AgNO}_3\text{-MNO}_3$ (M métal alcalin). Il ressort de ce travail, que les cinq systèmes peuvent se répartir en deux groupes. Dans le premier groupe constitué des systèmes : $\text{AgNO}_3\text{-LiNO}_3$ et $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$, il y a une prédominance de l'effet de volume. Le deuxième groupe constitué des systèmes : $\text{AgNO}_3\text{-RbNO}_3$ et $\text{AgNO}_3\text{-CsNO}_3$, présente un important effet chimique. Le système $\text{AgNO}_3\text{-KNO}_3$ est un système intermédiaire avec une compétition entre les deux types d'interaction.

Les paramètres binaires obtenus dans le présent travail, seront utilisés pour l'estimation des grandeurs de mélange des systèmes polyconstitués à base de nitrates alcalins et d'argent. Ces données sont essentielles dans les procédures d'optimisation en vue de la description thermodynamique complète des systèmes à base de nitrates.

5. Hommage des auteurs

Nous avons eu le plaisir de travailler avec feu Jean-Claude Mathieu de Marseille, qui a énormément contribué à l'estimation de la fonction de partition de la solution. Ce fut pour nous un grand honneur et un privilège d'avoir appris à ses côtés.

Nous voulons également avoir une pensée pour son élève, feu Kotchi Pierre, qui nous a initiés à la modélisation thermodynamique. Ce travail est dédié à leur mémoire.

6. Références bibliographiques

[1] JH. HILDEBRAND, RL. SCOTT. The solubility of nonelectrolytes. Reinhold Pub. Co. 1950, New-York.
[2] EA. GUGGENHEIM. The Theory of the Equilibrium Properties of Some Simple Classes of Mixtures Solutions and Alloy. Clarendon Press 1952, Oxford.
[3] Soldo Y, Hazemann JL, Aberdam D, Inui M, Tamura K, Raoux D, Pernot E, Jal JF, Dupuy-Philon. Semiconductor to metal transition in fluid selenium at high pressure and high temperature: An investigation using x-ray-absorption spectroscopy. *J. Phys. Rev.*, (1998) B 57 (1), 258 – 268.
[4] Raty JY, Saul A, Gaspard JP, Bichara C. Structure of high-temperature fluid selenium. *Phys. Rev.*, (1999) B 60 (4), 2441 – 2448.
[5] Hodgson JN. The optical properties of liquid germanium, tin and lead. *Philo. Magaz.*, (1961) 6, 509-515.
[6] Furukawa K, Orton BR, Hamor J, Williams GI. The structure of liquid tin. *Philo. Magaz.*, (1963) 8, 141-155.
[7] Kotchi KP. Contribution à l'étude thermodynamique des liquides métalliques à fortes interaction. Thèse Doct. Sc. Phys., Marseille, France (1986).

[8] Boa D, Kotchi KP. Modélisation des grandeurs thermodynamiques de mélanges des liquides métalliques binaires par la paire de bras. *J. Soc. Ouest Afr. Chim.* (2000) 009, 135 – 149.
[9] Boa D, Fofana S, Kotchi KP. Modélisation des grandeurs thermodynamiques de mélange des liquides métalliques ternaires par la paire de "bras". *Rev. Sc. Techn. – ENS-CI*, (2000) Serie A- 01, 16 – 30.
[10] Dongui BK, Boa D, Kotchi KP. Estimation des grandeurs thermodynamiques de mélange des liquides métalliques polyconstitués par le modèle de paire de "bras". *J. Soc. Ouest Afr. Chim.* (2002) 014, 127 – 142.
[11] R.A. SWALIN. Thermodynamics of solids. Wiley, New York. Second edition 1972.
[12] Bragg WL, Williams EJ. The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys. *Proc. Roy. Soc. London* (1934) 151A, 540.
[13] Van Laar JJ. The vapor pressure of binary mixtures. *Z. Physik. Chemie* (1910) 72, 723.
[14] Pelton AD, Degterov SA, Eriksson G, Robelin C, Dessureault Y. The modified quasichemical model I: Binary solutions. *Metall. Mater. Trans. B* (2000) 31B, 651 – 659.
[15] Hou Y, Xie G, Tao D, Yu X. Application of modified quasi-regular solution model to binary metallurgical molten slag systems. *J. of Iron and Steel Research, International* (2010) 17 (10), 13 – 17, 22.
[16] Kleppa OJ. A new twin high-temperature reaction calorimeter. The heats of mixing in liquid sodium-potassium nitrates *J. Chem. Phys.* (1960) 64, 1937.
[17] Hellali D, Boa D, Zamali H, Rogez J, Jemal M. Thermodynamic assessment of the ternary $\text{AgNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-NaNO}_3$ system. *Calphad* (2011) 35, 95–102.
[18] Boa D, Hellali D, Licbarski D, Tizzotti M, Zamali H, Favotto C, Benigni P, Rogez J. Experimental investigation and calculation of the binary ($\text{AgNO}_3 + \text{KNO}_3$) phase diagram. *J. Chem. Thermodynamics* (2015) 81, 44–51.
[19] Manouan MW, Boa D, Hellali D, Zamali H, Rogez J. Thermodynamic modeling of the $\text{AgNO}_3\text{-CsNO}_3\text{-NaNO}_3$ ternary system. *Calphad* (2015) 49, 127–132.
[20] Ketelaar JAA, De Klerk AD. Excess entropies and activity coefficients in binary mixtures of fused nitrates. *Proc. Kon. Ned. Wetensch.* (1965) 68(4), 169-177.
[21] GJ. JANZ. Molten Salts Handbook. Academic Press 1967, New York – London.
[22] Hichri M, Zamali H, Legendre B, Jemal M. $\text{AgNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-RbNO}_3$ phase diagram *J. Phase Equil. Diff.* (2005) 26(4), 330–335.
[23] Hellali D, Zamali H, Sebaoun A, Jemal M. Phase diagram of the $\text{AgNO}_3\text{-CsNO}_3$ system. *J. Therm. Anal. Calorim.* (1999) 57, 569–574.
[24] Zamali H, Jemal M. Phase diagrams of binary systems: $\text{AgNO}_3\text{-KNO}_3$ and $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$. *J. Phase Equil.* (1995) 16(3), 235–238.
[25] L. PAULING. The Nature of the Chemical Bond. Cornell University Press 1960, Ithaca (New York).