

II- Thermodynamique des alliages

II. 1. Les équations fondamentales thermodynamiques

Considérons un système contenant deux constituions susceptibles d'évoluer, et dont l'état ne dépend que des variables d'état (S, P, V, T, N₁, N₂,, N_t)

Où S : l'entropie

P : la pression

V : le volume

T : la température

N₁ et N₂ les nombres des moles des deux constituions sont décrire l'état du système.

Les fonctions d'état (U, H, F, G)

Où U : l'énergie interne

H : l'enthalpie

F : l'énergie libre

G : l'enthalpie libre n'ont pas une forme bien définie. Elles relient entre certains variables d'état suspicieusement choisies, tel que :

$$U=U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_t)$$

$$H=H(S, P, N_1, N_2, \dots, N_t)$$

$$F=F(T, V, N_1, N_2, \dots, N_t)$$

$$G=G(T, P, N_1, N_2, \dots, N_t)$$

II.1.1.L'énergie interne U

La variation d'énergie ΔU d'un système est égale à la somme des quantités de chaleur Q et de travail W que ce système a échangées avec le milieu extérieur. On peut donc écrire

$$\Delta U=W+Q. \tag{II-1}$$

II.1.2. L'enthalpie H

Fonction, notée H, intervenant dans le premier principe de la thermodynamique. Elle représente la chaleur emmagasinée dans le système sous pression constante. L'enthalpie est définie par l'expression :

$$H=U+PV. \tag{II-2}$$

II.1.3. L'entropie S

En thermodynamique, l'entropie, notée S, mesure le désordre d'un système à l'échelle moléculaire. On peut définir, de manière macroscopique, la variation d'entropie d'un système à une température T, recevant ou fournissant une quantité de chaleur dQ par la relation différentielle :

$$dS = dQ/T. \tag{II-3}$$

Cette expression montre notamment que l'entropie est une grandeur extensive, c'est -à-dire qu'elle est la somme des entropies des différents éléments constituant le système. Ces trois fonctions d'état, extensives, permettent de caractériser un système, quelque soit sa nature qu'il soit ou non le siège d'une transformation physico-chimique.

Entropie de désordre d'une solution solide de substitution:

Si on considère un alliage binaire dont les deux constituants A et B sont supposés miscibles en toutes proportions, on doit s'attendre à une variation continue de l'entropie d'une extrémité à l'autre du diagramme. L'entropie peut être considérée dans l'hypothèse d'une solution solide comme la somme de deux termes dont l'un dépend de l'état de vibration des atomes et l'autre de leur mode de distribution, ou plus exactement du nombre de modes différents de distribution qui peuvent être réalisés. Si l'on admet en première approximation que les états vibratoires des atomes des deux espèces ne sont pas modifiés par le mélange, seule intervient la contribution de l'entropie de désordre.

Supposons que dans la solution solide existe n sites cristallographique qui peuvent être occupés indifféremment par des atomes A ou B. Si n_A atomes du constituant A sont répartis sur ces sites, les

autres sites du réseau étant occupés par des atomes B, soit $n_b=n-n_A$. Il existe $\frac{n!}{n_A!n_B!}$ distributions supplémentaires possibles des deux espèces d'atomes par rapport aux distributions réalisables dans chaque contribution pure. L'entropie supplémentaire, ou entropie de dissolution S qui en résulte est donnée par la relation de Boltzman.

$$S=k \text{Ln}\left(\frac{n!}{n_A!n_B!}\right) = K (\text{Ln}(n!) - \text{Ln}(n_A!) - \text{Ln}(n_B!)) \quad (\text{II-4})$$

Où K est la constante de Boltzmann.

n étant grand, nous pouvons alors appliquer l'approximation de Stirling qui s'écrit:

$$\text{Ln}(n!) = n \text{Ln}(n) - n \quad (\text{II-5})$$

Par suite

$$S = k(n\text{Ln}(n) - n_A \text{Ln}(n_A) - n_B \text{Ln}(n_B)) \quad (\text{II-6})$$

Pour faire apparaître la composition de l'alliage définie par la fraction molaire de A $x_A = \frac{n_A}{n}$ et celle

de B $x_B = \frac{n_B}{n}$ on transforme l'expression précédente de la façon suivante:

$$S = nk\left(\text{Ln}(n) - \frac{n_A}{n} \text{Ln}\left(\frac{n_A}{n}\right) - \frac{n_A}{n} \text{Ln}(n) - \frac{n_B}{n} \text{Ln}\left(\frac{n_B}{n}\right) - \frac{n_B}{n} \text{Ln}(n)\right) \quad (\text{II-7})$$

$$S = -nk(x_A \text{Ln} x_A + x_B \text{Ln} x_B) \quad (\text{II-8})$$

si on pose $x = x_B = 1 - x_A$ on trouve que:

$$S = -nk(x \text{Ln} x + (1-x) \text{Ln}(1-x)) \quad (\text{II-9})$$

donc l'entropie molaire s'écrit:

$$s = -R(x \text{Ln} x + (1-x) \text{Ln}(1-x)) \quad (\text{II-9})$$

Où R est la constante molaire des gaz.

La courbe de variation de s qui présente l'entropie de désordre à une forme symétrique de part et d'autre de la composition équiatomique $x=0.5$ (Fig II-1).

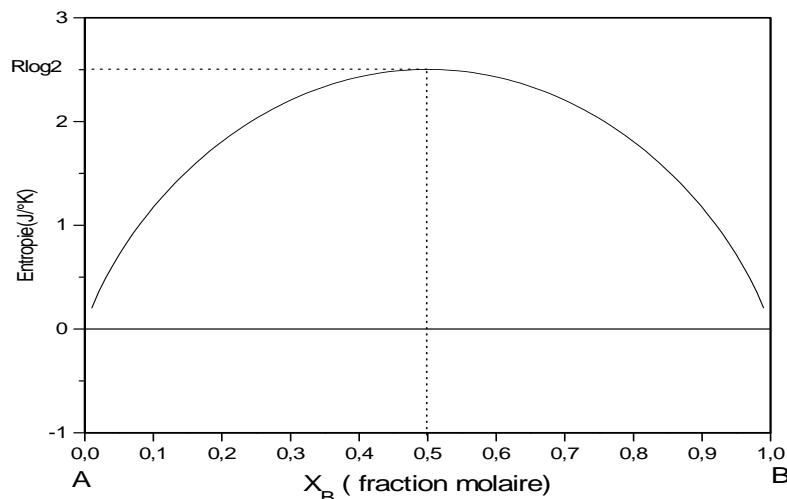


Fig II-1: L'entropie de mélange d'une solution solide de substitution

II.1.4. L'énergie libre de Helmholtz F

Cette énergie est définie par la relation :

$$F=U-TS. \quad (\text{II-10})$$

Où F est l'énergie libre (J), U est l'énergie interne(J), S est l'entropie (J/K).

II.1.5. L'enthalpie libre de Gibbs G

L'enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs G est donnée par :

$$G =H-TS. \quad (\text{II-11})$$

U, H, F et G sont des grandeurs extensives qui s'expriment en Joule

II.2. Variations élémentaire des fonctions d'état

La forme différentielle de l'énergie interne est donnée par :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S, V, N_{j \neq i}} dN_i \quad (\text{II} - 12)$$

Par identification :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_i} = T \quad (\text{II} - 13)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_i} = -P \quad (\text{II} - 14)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S, V, N_{j \neq i}} = \mu_i \quad (\text{II} - 15)$$

T : La température.

P : La pression.

μ_i : Le potentiel chimique du constituant i.

La relation (II-12) prend ainsi la forme:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (\text{II} - 16)$$

Le premier terme dans cette expression (TdS) représente la chaleur reçue par le système, le second ($-PdV$) représente l'énergie mécanique reçue par le système et le terme ($\mu_i dN_i$) est l'énergie chimique reçue par le système lors de l'échange du constituant i.

En plus de l'énergie interne, il existe encore trois fonctions potentielles, à savoir :

$$H = U + PV$$

$$F = U - TS$$

$$G = H - TS$$

Leurs formes différentielles sont :

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dN_i \quad (\text{II} - 17)$$

$$dF = -PdV - SdT + \sum_i \mu_i dN_i \quad (\text{II} - 18)$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dN_i \quad (\text{II} - 19)$$

D'où :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S, V, N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{S, P, N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T, V, N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T, P, N_{j \neq i}} \quad (\text{II} - 20)$$

μ_i est le potentiel chimique de l'espèce (i). C'est une grandeur intensive qui joue dans le transfert de la matière au sein d'un système, ou entre système, un rôle analogue à celui de la température dans le transfert de chaleur.

Le potentiel chimique peut être défini par chacune de ces relations. Le calcul à partir de G est le plus utilisé car la dérivée est effectuée à T et P constantes.

II.3. Les grandeurs molaire partielles

Les grandeurs G, H, S, U , sont des fonctions homogènes et du premier degré par rapport aux variables indépendantes. En désignant par X^* ces grandeurs à température et pression constantes pour une phase donnée, la variable étant le nombre de moles, en vertu du théorème d'Euler.

$$X^* = \sum_{i=1} n_i \left(\frac{\partial X^*}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{i \neq j}} \quad (\text{II} - 21)$$

La grandeur partielle \bar{X}_i relative au constituant i dans une phase polyconstituée est définie par la relation :

$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X^*}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{i \neq j}} \quad (\text{II} - 22)$$

Donc

$$X^* = \sum_{i=1} \bar{X}_i n_i \quad (\text{II} - 23)$$

Il est beaucoup plus commode de rapporter cette grandeur à une mole.

Soit :

$$X = X^*/n \quad (\text{II} - 24)$$

La **relation d'Euler** s'écrit alors

$$X = \sum_{i=1} x_i \bar{X}_i \quad (\text{II} - 25)$$

En effet, d'après la relation (II - 22) de la grandeur partielle

$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X^*}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} = \left(\frac{\partial nX}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \quad (\text{II} - 26)$$

Donc

$$\bar{X} = X + n \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \quad (\text{II} - 27)$$

Pour un système binaire (A, B), les grandeurs partielles relatives aux constituants A et B se traduisent par les relations

$$\bar{X}_A = X + (1 - x_A) \frac{dX}{dx_A} \quad (\text{II} - 28)$$

Et

$$\bar{X}_B = X - x_A \frac{dX}{dx_A} \quad (\text{II} - 29)$$

Si la grandeur intégrale X est représentée par une courbe comme celle qui est tracée sur la figure (II.2), les grandeurs partielles \bar{X}_A et \bar{X}_B correspondent aux points d'intersection sur les axes verticaux de la tangente à la courbe au point d'abscisse X_A .

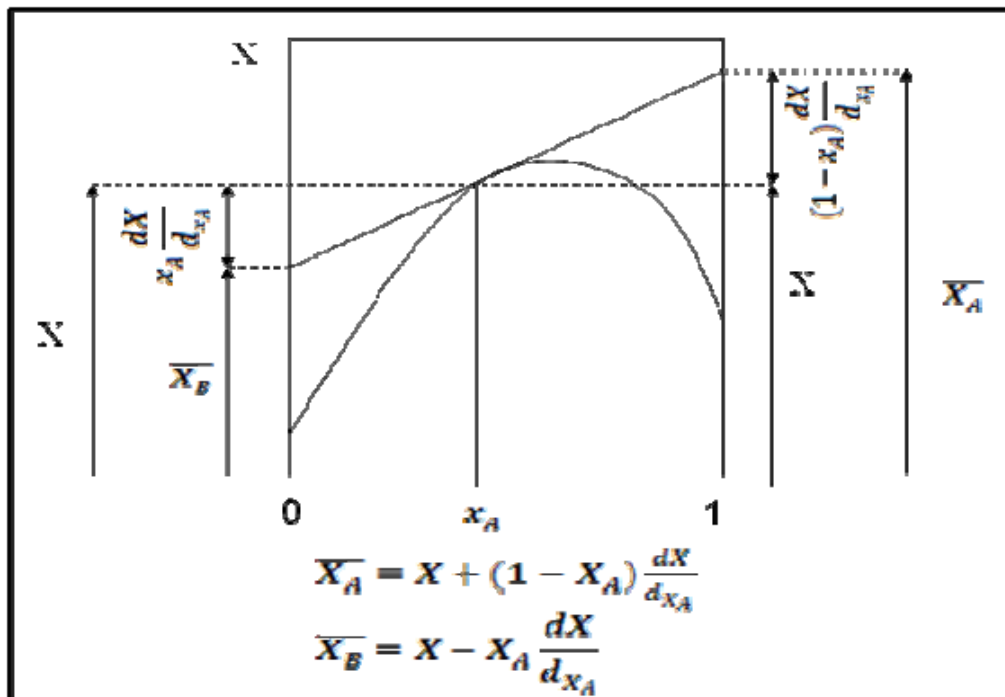


Figure II.2 : Grandeur intégrale X en fonction de la fraction molaire X_A , pour un système binaire A-B.

II.4. Relation de Gibbs-Duhem

Pour une transformation élémentaire d'un système ouvert, la variation d'enthalpie libre est donnée par la relation (II – 11)

A partir de l'expression de l'enthalpie libre,

$$G = \sum_i N_i \mu_i \quad (\text{II} - 30)$$

On obtient :

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i + \sum_i N_i d\mu_i \quad (\text{II} - 31)$$

Par identification, il vient :

$$\sum_i N_i d\mu_i = VdP - SdT \quad (\text{II} - 32)$$

C'est la relation de **Gibbs-Duhem**. En particulier, pour une transformation à température et pression constantes :

$$\sum_i N_i d\mu_i = 0 \quad (\text{II} - 33)$$

Pour un système à deux constituants notés avec les indices 1 et 2, la relation s'écrit :

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0 \quad (\text{II} - 34)$$

Ou, en fonction des fractions molaires

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad (\text{II} - 35)$$

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (\text{II} - 36)$$

Cette expression permet en particulier de calculer le potentiel chimique μ_2 lorsque l'expression $\mu_1(x_1)$ est connue.

II.5. Condition d'équilibre

Un système est en état d'équilibre, lorsque les variables de l'état conservent des valeurs constantes au cours de temps, en chaque point de système. Dans ce cas l'énergie interne de système est minimale et l'état d'équilibre caractérisé, à température et pression constante, par une enthalpie libre minimale.

$$dG_{T,P} = 0 \quad (\text{II} - 37)$$

Soit :

$$\sum_{i=1}^m \mu_i dN_i = 0 \quad (\text{II} - 38)$$

Pour un système à deux constituants A-B avec deux phases α et β on trouve que:

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta \quad \text{Et} \quad \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta \quad (\text{II} - 39)$$

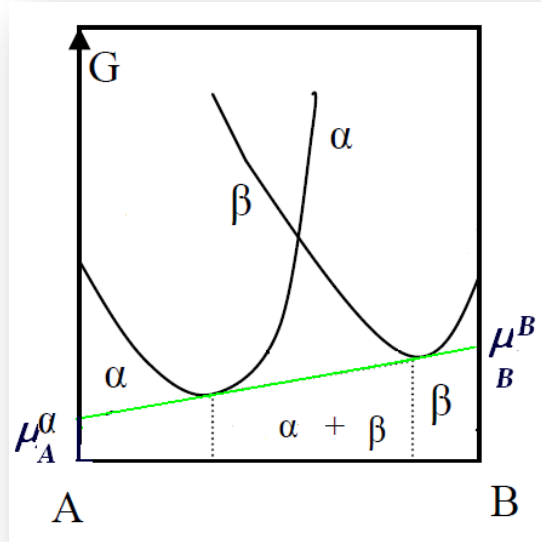


Figure II-3 : Construction graphique de la tangente commune.

II.6. Représentation des grandeurs partielles des enthalpies libre d'un système binaire:

Si on considère deux constituants A et B, on a l'enthalpie libre de la solution (A-B).

$$G = x_a \mu_a + x_b \mu_b \quad (\text{II} - 40)$$

$$\text{Où} \quad \mu_a = \frac{\partial G}{\partial x_a} \quad , \quad \mu_b = \frac{\partial G}{\partial x_b} \quad (\text{II} - 41)$$

Alors:

$$dG = x_a d\mu_a + \mu_a dx_a + x_b d\mu_b + \mu_b dx_b \quad (\text{II} - 42)$$

On appliquant la relation de Gibbs- Duhem à T et P constantes:

$$x_a d\mu_a + x_b d\mu_b = 0 \quad (\text{II} - 43)$$

Donc la relation (II - 42) devient:

$$dG = \mu_a dx_a + \mu_b dx_b \quad (\text{II} - 44)$$

Quand:

$$x_a + x_b = 1 \quad (\text{II} - 45)$$

$$dx_a = - dx_b \quad (\text{II} - 46)$$

Alors la relation (II - 44) devient:

$$dg = (\mu_a - \mu_b) dx_a \quad (\text{II} - 47)$$

À partir de la relation (II - 40) on peut exprimer les différents μ_i par:

$$\mu_a = \frac{1}{x_a} (G - \mu_b x_b) \quad \text{Et} \quad \mu_b = \frac{1}{x_b} (G - \mu_a x_a) \quad (\text{II} - 48)$$

On trouve ainsi :

$$dG = \left[\mu_a - \frac{1}{x_b} (G - x_a \mu_a) \right] dx_a \Rightarrow dG = \left[\frac{\mu_a - G}{x_b} \right] dx_a \quad (\text{II} - 49)$$

Alors les potentiels chimiques de la phase φ des constituants A et B peuvent être donnés par la relation:

$$\begin{cases} \mu_a^\varphi = G - x_b \frac{\partial G}{\partial x_b} \\ \mu_b^\varphi = G + x_a \frac{\partial G}{\partial x_a} \end{cases} \quad (\text{II} - 50)$$

Comme on peut écrire:

$$\begin{cases} \mu_a^\varphi = G - x_b \frac{\partial G}{\partial x_b} \\ \mu_b^\varphi = G + (1 - x_b) \frac{\partial G}{\partial x_b} \end{cases} \quad (\text{II} - 51)$$

II.7. L'activité:

Si deux éléments A et B sont susceptibles de former une solution solide ou liquide, trois éventualités peuvent être envisagées:

- Les atomes de même nature ont des forces d'attraction égales à celle des atomes de nature différente. Du point de vu chimique les atomes A et B sont indiscernables. La solution est idéale.
- Les atomes de même nature s'attirent plus que les atomes de nature différente. Il y'a tendance à la ségrégation.
- Les atomes de nature différente s'attirent plus que les atomes de même nature, il y'a tendance à la formation d'un ordre.

Les éléments qui constituent une solution liquide ou solide ont une tension de vapeur qui, à l'état pur, est fonction de la température appelée P_i^0 . Lorsqu'un élément contient un autre élément en solution sa tension de vapeur n'est plus P_i^0 mais P_i inférieur à P_i^0 .

L'activité de l'élément i dans la solution est défini par la relation:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0} \quad (\text{II-52})$$

La valeur de l'activité permet d'avoir la tendance d'un élément à s'échapper de la phase qui le contient.

II-7-1. Loi de Raoult:

Dans le cas d'une solution idéale on trouve que la pression de vapeur des éléments A et B varie linéairement en fonction de la concentration x de 0 à P_i^0 . L'activité varie alors de 0 à 1. On peut écrire donc:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0} = x_i \quad (\text{II-53})$$

C'est la loi de Raoult.

II-7-2. Loi de Henry:

Si la solution n'est pas idéale, elle ne suit pas la loi de Raoult. Pour une solution diluée les changements des propriétés thermodynamiques, lors de l'introduction du soluté sont directement proportionnels à la concentration.

En particulier la tension de vapeur du soluté est proportionnelle à la concentration atomique de ce dernier:

$$P_i = \alpha x_i \quad (\text{II-54})$$

α est une constante de la solution. Cette relation traduit la loi de Henry qui s'écrit:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (\text{II-55})$$

γ_i : Coefficient d'activité de l'élément i dans la solution diluée, il peut être supérieur ou inférieur à un. Il exprime les déviations de l'activité d'un constituant par rapport à l'idéalité. Pour de très faibles valeurs de x_i , γ_i est constant, mais lorsque la solution n'est pas très diluée γ_i dépend des concentrations des éléments présents dans la solution.

II.8. L'activité et les grandeurs d'excès

Pour chaque constituant i , on définit l'activité a_i et le coefficient d'activité γ_i dans le système ou dans la phase considérés et par référence à un état du corps pur i prédéfini, par les relations:

$$\mu_i^m = RT \ln(a_i) = RT \ln(\gamma_i) + RT \ln(x_i) \quad (\text{II-56})$$

On dit que la phase φ est idéale si le potentiel chimique de mélange ne contient que la contribution d'entropie de configuration idéalement désordonnée, dans ce cas $\gamma_i = 1$ et $a_i = x_i$ à toute température. Aucune solution n'est rigoureusement idéale, mais toutes s'en approchent vers les hautes températures lorsqu'elles restent stables.

L'écart à l'idéalité est engendré par trois causes principales :

- Une cause extrinsèque constituée par le choix arbitraire d'un état de référence de corps pur non isomorphe de la phase considérée, l'écart à l'idéalité ne recouvre ici aucun sens physique, il s'agit d'un décalage d'origine des potentiels chimiques.

- Deux causes intrinsèques, l'une l'enthalpie de mélange traduit les interactions énergétiques entre les constituants, attractifs ou répulsifs. Elle est positive pour les solutions répulsives endothermiques (à la formation du mélange) et négative pour les solutions attractives exothermiques, la solution idéale étant athermique. La seconde cause intrinsèque est l'entropie d'excès dans laquelle on regroupe tous les termes d'entropie de mélange sauf le terme de configuration idéale. L'existence d'une entropie d'excès est souvent constatée, elle peut être liée à un ordre de configuration des atomes, qui engendre dans tous les cas une entropie d'excès négative quel que soit le type d'ordre, ségrégation des constituants ou distribution complexe ordonnée ; on peut observer également une contribution entropique électronique, souvent négative, une entropie d'excès magnétique ou un terme entropique de phonon.

L'intérêt de l'utilisation des grandeurs d'excès est de supprimer dans les calculs numériques les termes infinis aux grandes dilutions et de ne traiter que des termes toujours finis, ce qui permet d'éviter des dysfonctionnements dans le calcul automatique. Les grandeurs partielles molaires d'excès les plus utilisées sont :

- l'enthalpie d'excès qui s'identifie à l'enthalpie de mélange :

$$\bar{H}_i^{exc} = \bar{H}_i^m \quad (\text{II-57})$$

- l'entropie d'excès :

$$\bar{S}_i^{exc} = \bar{S}_i^m - RT \ln(x_i) \quad (\text{II-58})$$

- le potentiel chimique d'excès :

$$\bar{\mu}_i^{exc} = \bar{\mu}_i^m - RT \ln(x_i) \quad (\text{II-59})$$

Les grandeurs intégrales molaires d'excès, qui leur sont attachées s'obtiennent par la relation générale d'Euler :

$$Y_m^{exc} = \sum_i x_i \bar{Y}_i^{exc}$$

II.9. Modèle symétrique de Cottrell pour calculer la limite de solubilité

Pour étudier les équilibres dans lesquels n'interviennent que des phases solides ou liquides sous une pression voisine de la pression atmosphérique, on peut prendre comme critère l'énergie libre de Helmholtz, car les variations de volume qui accompagnent les changements d'état sont faibles. Cette grandeur F est définie par la relation :

$$F = E - TS \quad (\text{II-60})$$

E est l'énergie interne du système et S son entropie.

L'énergie interne totale à la température T est donnée par la relation :

$$E = E_0 + \int_0^T C_p dT \quad (\text{II-61})$$

E_0 étant l'énergie interne au zéro absolu égale à l'énergie potentielle, car on peut admettre qu'à cette température l'amplitude de vibration des atomes est nulle.

Pour calculer E_0 on suppose que l'énergie interne du cristal est la somme des énergies d'interaction entre plus proches voisins et que l'énergie d'interaction d'une pair d'atomes voisins est une constante qui ne dépend que de leur nature. Si les deux atomes sont de même nature, l'énergie qui les relie (V_{AA} ou V_{BB}) est différente de l'énergie qui relie deux atomes de nature différente (V_{AB}). En se basant sur ces hypothèses, A.H. Cottrell a établi la relation suivante :

$$E_0 = \frac{1}{2} NZ \left[xV_{AA} + (1-x)V_{BB} + 2x(1-x) \left(V_{AB} - \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2} \right) \right] \quad (\text{II-62})$$

N est le nombre d'atomes contenus dans le cristal, n le nombre d'atomes A et $N-n$ celui d'atomes B . x est égale au rapport n/N et Z le nombre des plus proches voisins.

L'énergie interne de la solution est donc supérieure ou inférieure à celle de mélange des phases selon le signe du troisième terme dans l'expression entre parenthèse. On peut distinguer trois cas :

- $V_{AB} > \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2}$ l'énergie interne de la solution est supérieure à celle de mélange des constituants purs.
- $V_{AB} < \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2}$ les atomes dissemblables s'attirent fortement et il y a tendance à la formation d'une structure ou d'un composé.
- $V_{AB} = \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2}$ l'énergie interne de la solution est alors indépendante de la distribution des atomes.

L'expression générale de l'énergie libre d'une solution solide, en tenant compte de l'entropie du désordre et l'entropie associée à l'élévation de la température, est donc de la forme :

$$F = E_0 + \int_0^T C_p dT - T \int_0^T C_p \frac{dT}{T} + NKT [x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)] \quad (\text{II-63})$$

En supposant que C_p varie peu avec x , on peut admettre que l'expression

$$\int_0^T C_p dT - T \int_0^T C_p \frac{dT}{T} = A(T) \quad (\text{II-64})$$

où $A(T)$ est une fonction seulement de la température et non de la composition, donc :

$$F = E_0 + A(T) + NKT [x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)] \quad (\text{II-65})$$

Si un alliage donné existe à l'état d'équilibre à basse température sous la forme d'un mélange de phases, c'est que l'énergie interne du mélange est plus faible que celle de la solution homogène pour cet alliage particulier, puisque l'énergie libre est à peu près identique à l'énergie interne pour les basses températures. Mais lorsque la température s'élève, l'entropie joue un rôle de plus en plus important car le terme TS de la relation $F = E - TS$ croît avec T . une solution solide possédera une entropie supérieure à celle d'un mélange de phase et puisque l'élévation de la température favorise l'apparition de la structure associée à l'entropie la plus élevée, le mélange de phase aura tendance à s'homogénéiser. Pour plus de simplicité, dans le cas symétrique pour lequel $V_{AA} = V_{BB} = V_0$:

$$V_{AB} - \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2} = V_{AB} - V_0 = V \quad (\text{II-66})$$

L'équation II-7 se réduit alors à :

$$E_0 = \frac{1}{2} NZV_0 + NZx(1-x)V \quad (\text{II-67})$$

En substituant cette valeur de E_0 dans l'équation II.65 :

$$F = \frac{1}{2} NZV_0 + NZx(1-x)V + A(T) + NkT [x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)] \quad (\text{II-68})$$

En supprimant les termes indépendants de la composition, car c'est l'allure de la courbe de l'énergie libre qui nous intéresse, l'énergie libre par atome est donnée par la relation :

$$F = ZVx(1-x) + kT[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)] \quad (\text{II-69})$$

La figure II.4 représente les courbes de l'énergie libre correspondantes à des valeurs croissantes du rapport $\frac{kT}{ZV}$. Lorsque la température augmente, l'accroissement de l'énergie libre à l'approche de la concentration équiatomique se fait de moins en moins important par suite de l'influence de l'entropie du mélange. Chaque courbe présente deux minima qui convergent progressivement. Pour $\frac{kT}{ZV} = 0.5$, l'énergie libre ne passe plus par un maximum au voisinage de $x=0.5$. La raison en est que TS est suffisamment grand aux températures élevées pour que l'énergie libre décroisse constamment lorsqu'on approche de la composition équiatomique même si E augmente par suite de la valeur positive de V .

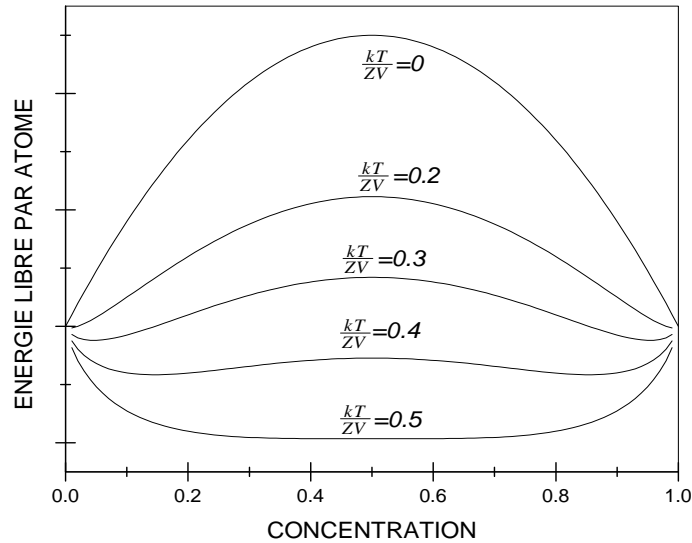


Figure II.4 : Courbes de variation de l'énergie libre en fonction de $\frac{kT}{ZV}$.

On peut déduire de la figure II.4 que pour des valeurs $\frac{kT}{ZV} < 0.4$ la zone de miscibilité existe, et déterminer par la double tangente commune. La limite de la région de deux phases peut être calculée à partir de la relation $\frac{\partial F}{\partial x} = 0$

$$\frac{\partial F}{\partial x} = ZV(1-2x) + kT \ln\left(\frac{x}{1-x}\right) = 0 \quad (\text{II-70})$$

où

$$\frac{1-2x}{\ln\left(\frac{x}{1-x}\right)} = -\frac{kT}{ZV} \quad (\text{II-71})$$

Cette équation permet de tracer la courbe de démixtion (Fig.II.4).

Il est également intéressant de considérer les concentrations correspondant aux points d'inflexion de la courbe F . celles-ci sont données par l'équation :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{II-72})$$

soit :

$$x(1-x) = \frac{kT}{2ZV} \quad (\text{II-73})$$

Le lieu des points correspondant est appelé courbe spinodale (Fig.II.5).

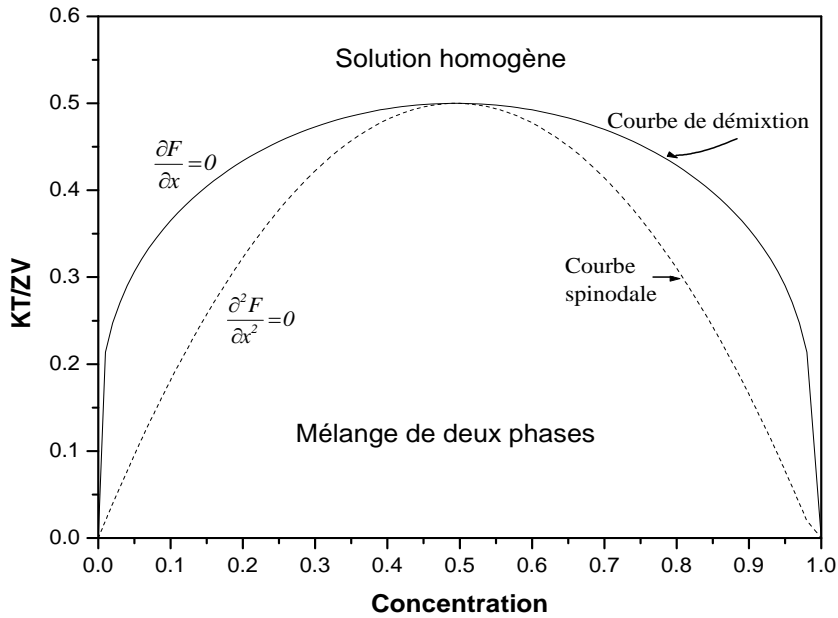


Figure II.5 : Courbe de démixtion et courbe spinodale.

II.10. Expression de l'enthalpie libre dans les différentes phases

II.10.1. Solution idéale

Si on considère qu'à l'intérieur d'une solution de plusieurs espèces il n'existe aucune interaction énergétique. Il est alors normal de considérer que l'énergie attachée à chaque constituant est égale à celle du corps pur pris dans le même état structural soit :

$$\bar{h}_i = 0 \quad (\text{II} - 74)$$

D'où pour une solution à deux constituants A et B

$$h = (1 - x)\bar{h}_a + x\bar{h}_b = 0 \quad (\text{II} - 75)$$

Avec : x est la fraction molaire du constituant B

Donc dans une solution solide ou liquide idéale, le constituant i se comporte comme s'il était à l'état pur.

L'enthalpie libre s'écrit alors

$$G^{id} = RT(x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)) \quad (\text{II} - 76)$$

Et

$$\mu_a = RT \ln(1 - x) \quad , \quad \mu_b = RT \ln x \quad (\text{II} - 77)$$

II.11.2. Solution régulière d'Hildebrand

Pour ce type de solution, l'enthalpie de mélange n'est pas nulle, elle s'écrit sous la forme

$$h = h^{ex} = Ax(1 - x) \quad (\text{II} - 78)$$

Où : h^{ex} est l'enthalpie d'excès.

A est une constante qui ne dépend pas de la température.

L'entropie de mélange est égale à l'entropie de mélange d'une solution idéale, on trouve ainsi :

$$G = Ax(1 - x) - TS^{id} \quad (\text{II} - 79)$$

Avec :

$$S^{id} = -R(x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)) \quad (\text{II} - 80)$$

$$\mu_a = Ax^2 + RT \log(1 - x) \quad (\text{II} - 81)$$

$$\mu_b = A(1 - x)^2 + RT \log(1 - x) \quad (\text{II} - 82)$$