
Revue des modèles de solutions: le modèle associé et le modèle quasi-chimique

Alexander Pisch

Chargé de Recherche CNRS

Laboratoire SIMaP



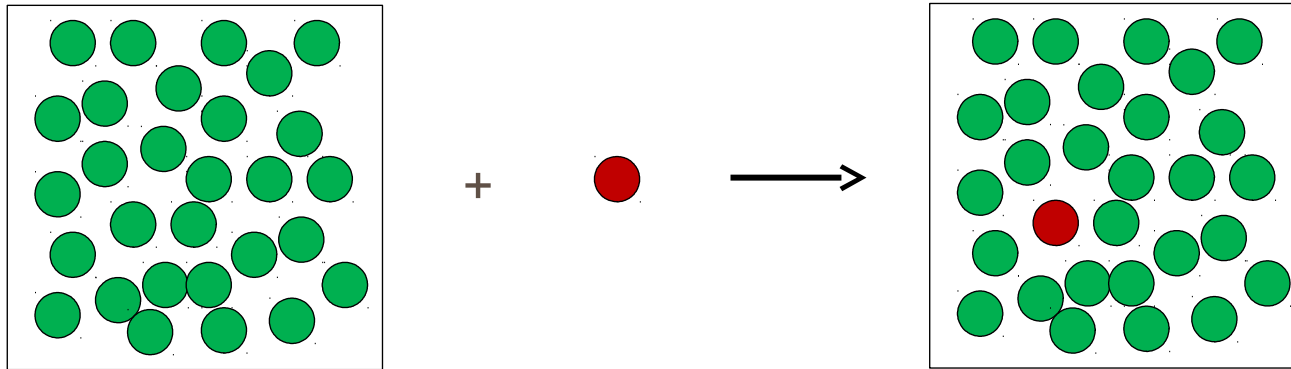
Thermodynamique des solutions

Modèles thermodynamique pour décrire le comportement des solutions tenant idéalement compte de l'aspect structural de la solution

- Rigueur scientifique \leftrightarrow complexité mathématique
- Un compromis doit être trouvé entre la physique de la solution et la capacité du modèle à être appliqué à une base de données thermodynamiques multi-composante.
- Le modèle doit au mieux reproduire les données expérimentales disponibles
- Le modèle doit avoir la capacité d'être extrapolable:
binaire \rightarrow ternaire \rightarrow quaternaire \rightarrow ...

Vision atomistique – la solution idéale

- Supposons une espèce B (soluté) qui se dissout dans A (solvant)



Changement de configuration (Boltzmann) :

$$\Delta S_{\text{config}} = k \ln \Omega$$

k constante de Boltzmann,

Ω nombre de permutations possibles

Vision atomistique – la solution idéale

N_A espèces de type A et N_B espèces de type B sont distribuées sur $N_A + N_B$ sites

$$\Omega = \frac{N_A! N_B!}{(N_A + N_B)!} \quad S_{\text{config}} = -k \frac{N_A! N_B!}{(N_A + N_B)!}$$

Avec l'approximation de Stirling (factorielle de très grands nombres) et l'utilisation du nombre d'Avogadro, on obtient

$$S_{\text{config}} = -R (n_A \ln(x_A) + n_B \ln(x_B))$$

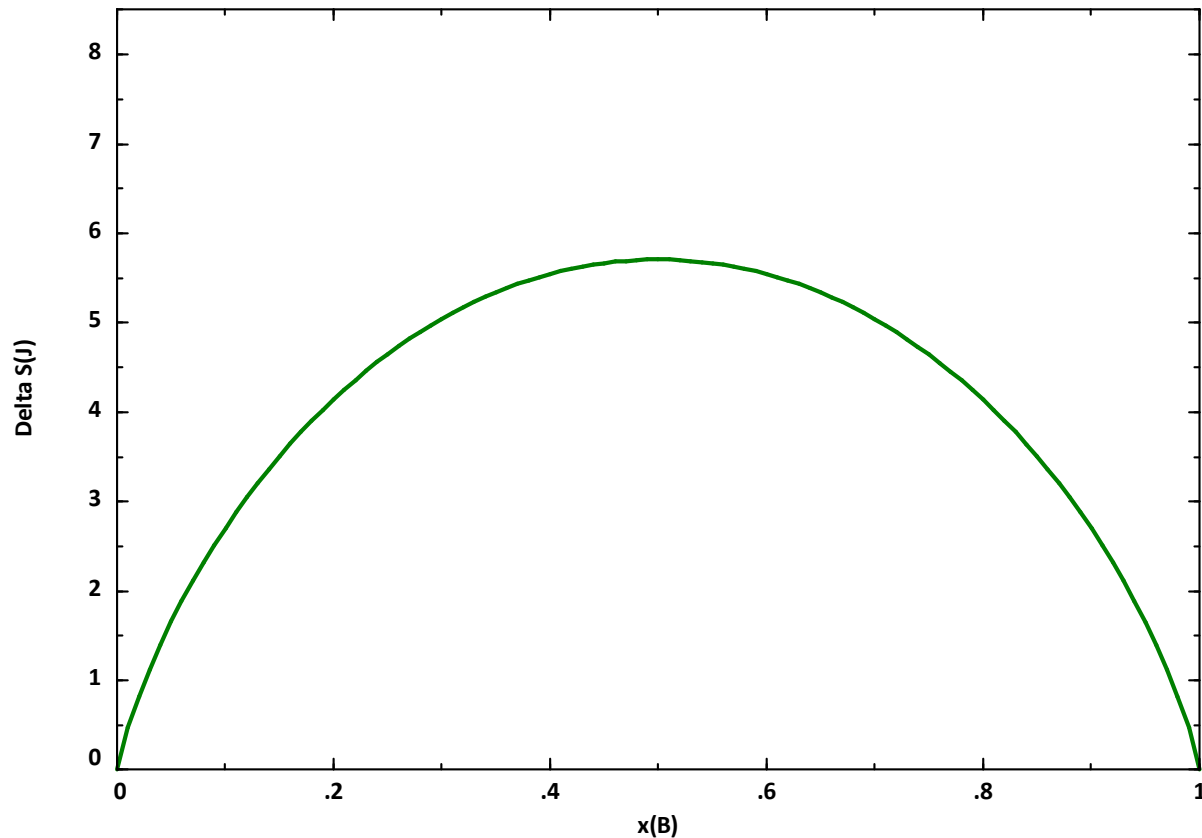
Vision atomistique – la solution idéale

$$S_{\text{config}} = -R (n_A \ln(X_A) + n_B \ln(X_B))$$

Cette entropie configurationnelle est souvent appelée

- Entropie idéale
 - Entropie dans l'approximation ponctuelle
 - Entropie de Bragg & Williams
-
- Changement vibrationnel des espèces lors du mélange est négligé
 - Aucune chaleur est échangé avec l'environnement
 - Aucune distinction n'est faite entre espèces en dehors de leur nature

Vision atomistique – la solution idéale



Entropie configurationnelle
(Solution idéale binaire)

La solution régulière

- Différence d'enthalpie entre A+B et solution (AB) $\neq 0$:
en mélangeant, on consomme/dégage de la chaleur!
- On peut évaluer l'enthalpie molaire de la solution à partir des paires d'espèces

$$[A-A]_{\text{paire}} + [B-B]_{\text{paire}} = 2 [A-B]_{\text{paire}}$$

Avec l'énergie totale pour 2 paires: $\Delta E_{AB} = 2E_{AB} - E_{AA} - E_{BB}$

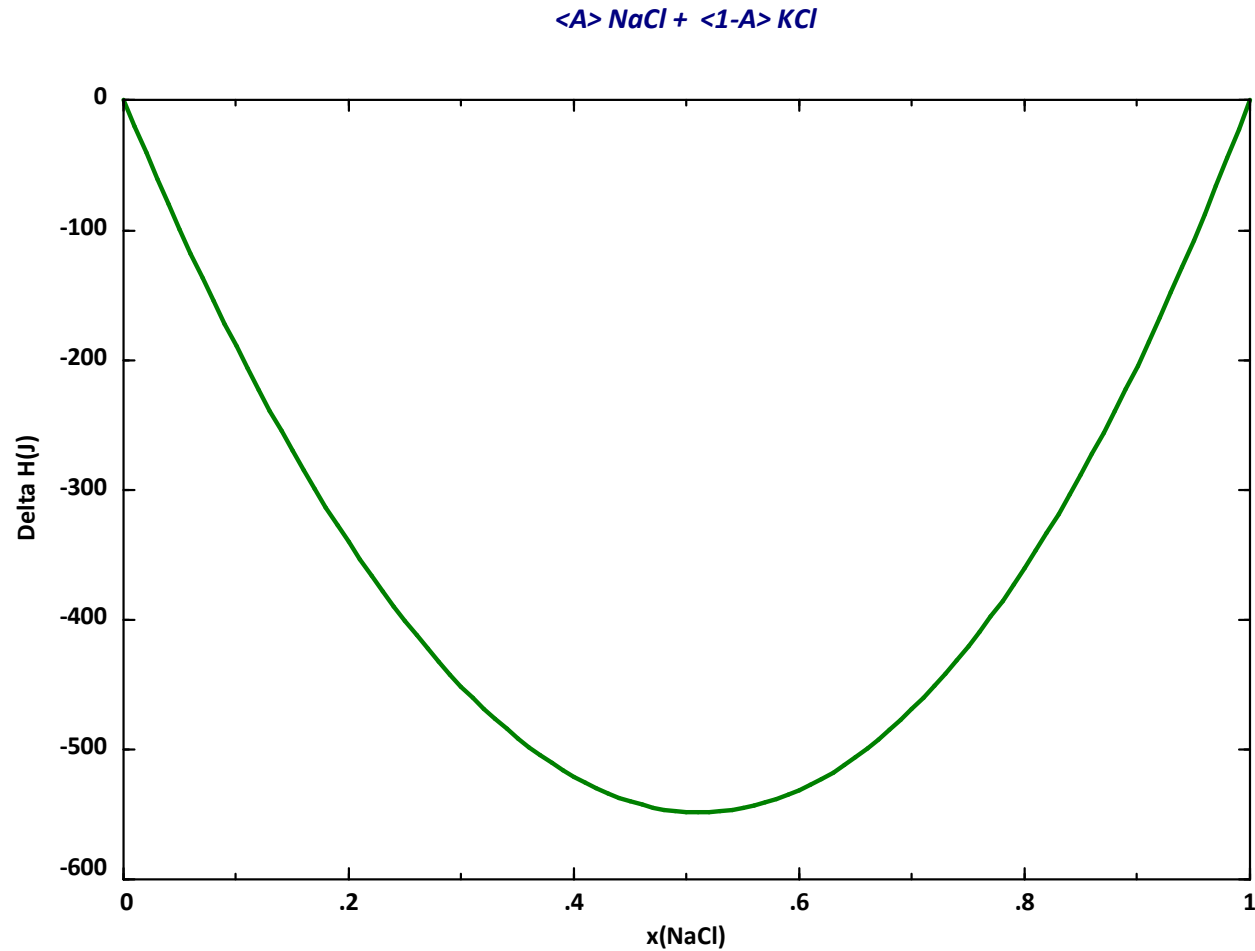
on obtient pour l'enthalpie de mélange $H_m = X_A X_B \Omega_{AB}$

Ω_{AB} peut dépendre de la température

La solution régulière

- Terme d'interaction Ω_{AB} peut être
 - Une constante: l'entropie configurationnelle est idéale
 - Dépendre de T \rightarrow l'entropie vibrationnelle est prise en compte
 - Dépendre d'autres paramètres (pression, rayons ioniques)
- Nombreux mélanges d'espèces similaires (métalliques, ioniques) ont pu être décrite par une enthalpie de mélange régulière

La solution régulière



La solution régulière

- Qu'est-ce qu'on fait, si le minimum n'est pas à $x_A=0.5$?

→ Introduction d'une dépendance en composition

$$H_m = X_A X_B \omega_{AB}(X_A, X_B)$$

- Différentes expressions mathématiques sont utilisées pour la fonction

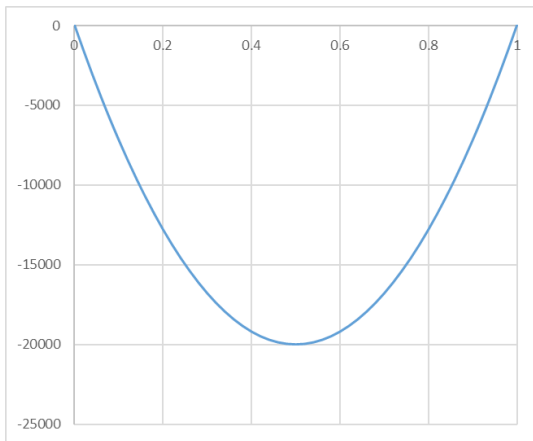
$$\omega_{AB}(X_A, X_B)$$

- Polynômes de Redlich et Kister
- Polynômes de Margules

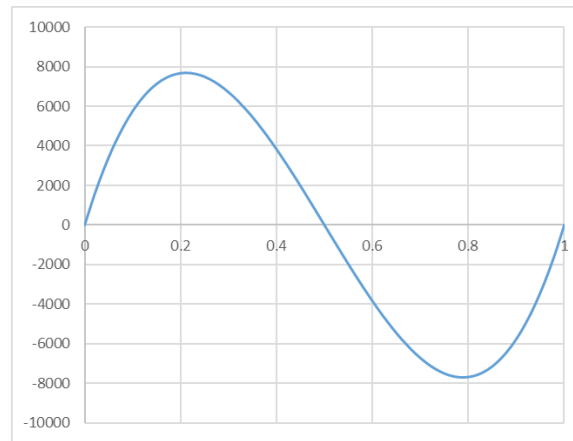
La solution régulière

- Polynômes de Redlich et Kister

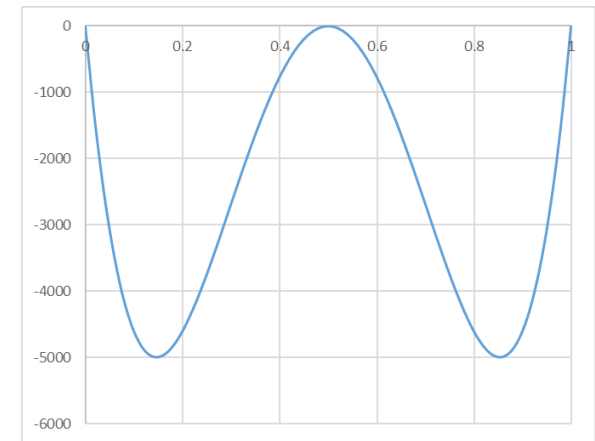
$$G^{exc} = X_A X_B \sum_0^n (X_A - X_B)^n L_{AB}^{(n)}$$



n=0

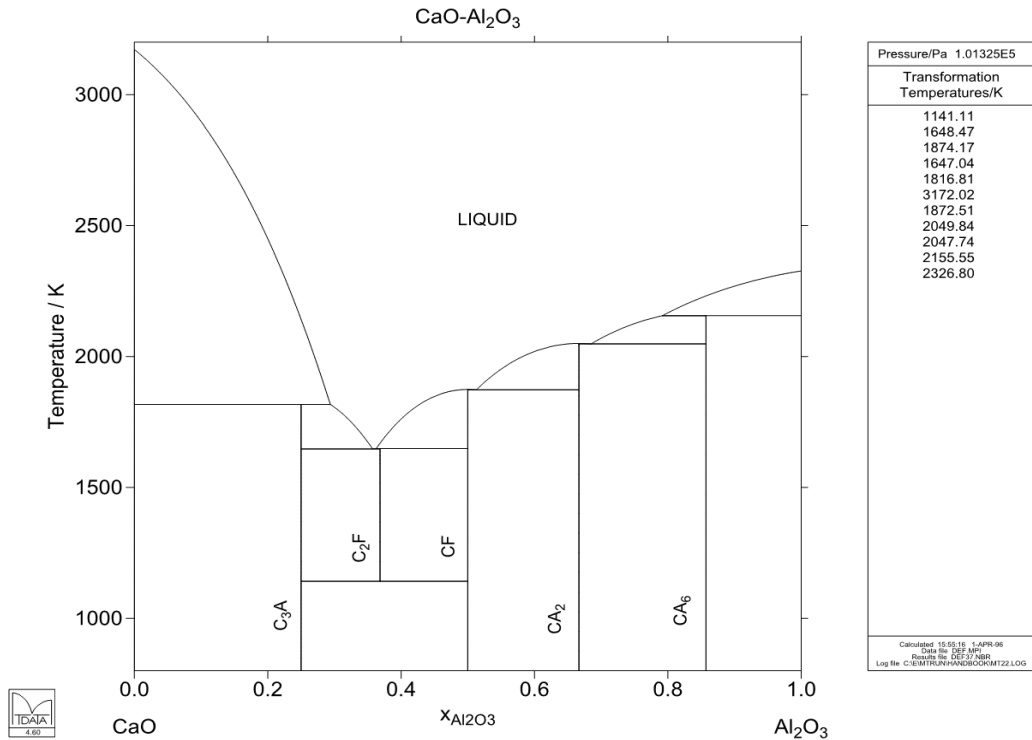


n=1



n=2

La solution régulière



CaO-AlO1.5

$$L^{\circ} = -175900 + 34.3 * T$$

$$L^1 = -9600$$

Interactions fortes

- Le modèle de Bragg – Williams (fonctions de Redlich et Kister) est bien adapté pour des solutions désordonnées sans / avec une faible tendance à former un ordre à courte distance.
- ...mais il y a des systèmes à interactions fortes
 - Al-Y, Mg-Si,
 - Ca-CaO (metal-oxide, metal-fluorure...)
 - NaF-CaF₂-NaCl-CaCl₂ (système réciproque)
- Quel modèle pour interactions fortes / ordre à courte distance ?
 - Modèle associé (Predel / Sommer)
 - Modèle quasi-chimique (Fowler / Guggenheim / Pelton / Blander / Chartrand)
 - Modèle ionique (Hillert)

Modèle associé

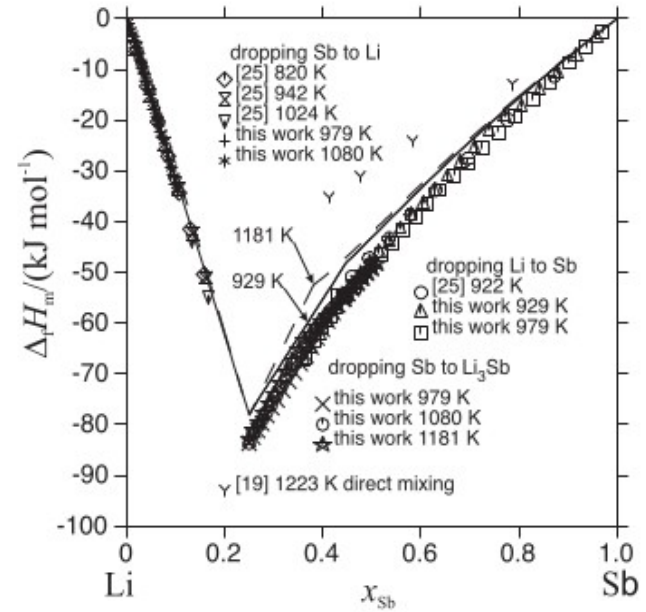
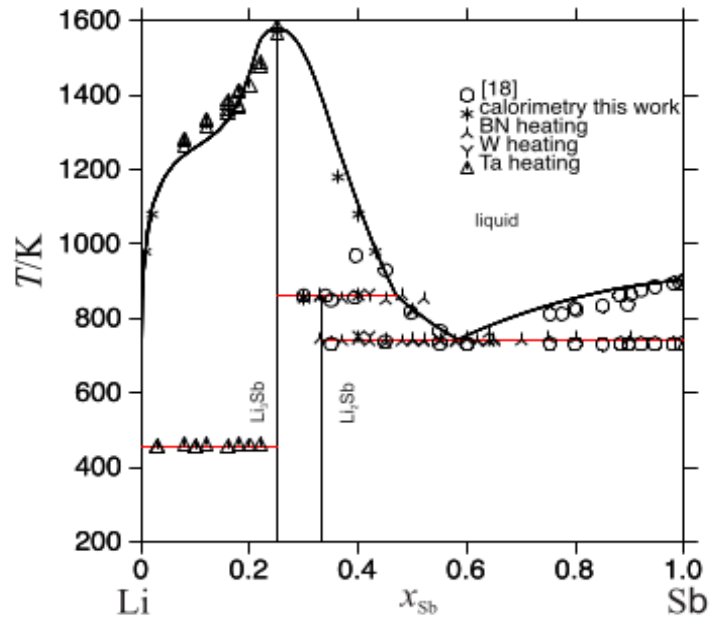
- Modèle développé par Predel et Sommer

- Introduction des espèces (p.ex. AB) pour décrire l'enthalpie de mélange et ajoute un terme $n_{AB} \ln(X_{AB})$ à l'entropie idéale
- Utilisé dans les systèmes à fort ordonnement et dans systèmes avec minimum $\neq 0.5$
- Problématique si associé différent de AB (ex. $AB_2 \rightarrow A_{0.5}B$)
- Pour avoir un solution idéale, l'associé doit disparaître et son énergie doit être $= +\infty$ (!)
- Problème d'extrapolation à des systèmes multi-constitués : introduction d'associés ternaire, quaternaires... souvent nécessaire.

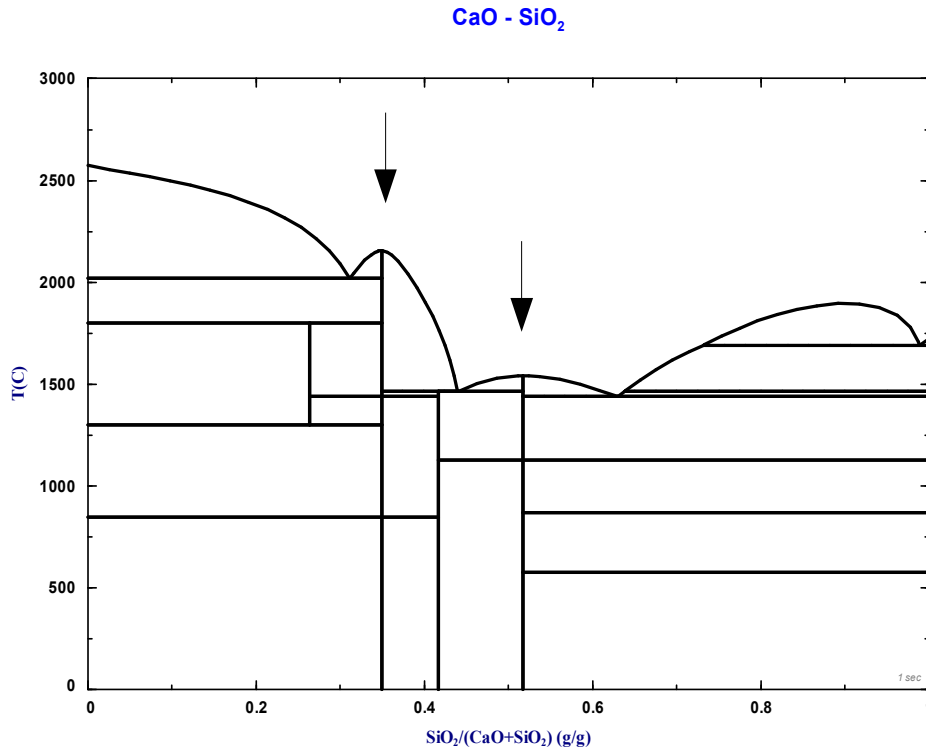
- Exemples

- Systèmes métalliques: Mg-Si, Ca-Si, Al-Y ...
- Métal – oxyde : Fe-FeO, Ca-CaO, Al- Al_2O_3 ...
- Oxyde – Oxyde : Na_2O-SiO_2 , CaO- SiO_2 ,...

Interactions fortes



Modèle associé



Choix des associés

Spear / Besman

Ca₂O₂, Si₂O₄, CaSiO₃, 2/3 Ca₂SiO₄

MTDATA, GTOX

CaO, SiO₂, 1/2 CaSiO₃, 1/3 Ca₂SiO₄

Interactions :

CaO, Ca₂SiO₄

CaO, CaSiO₃

Ca₂SiO₄, CaSiO₃

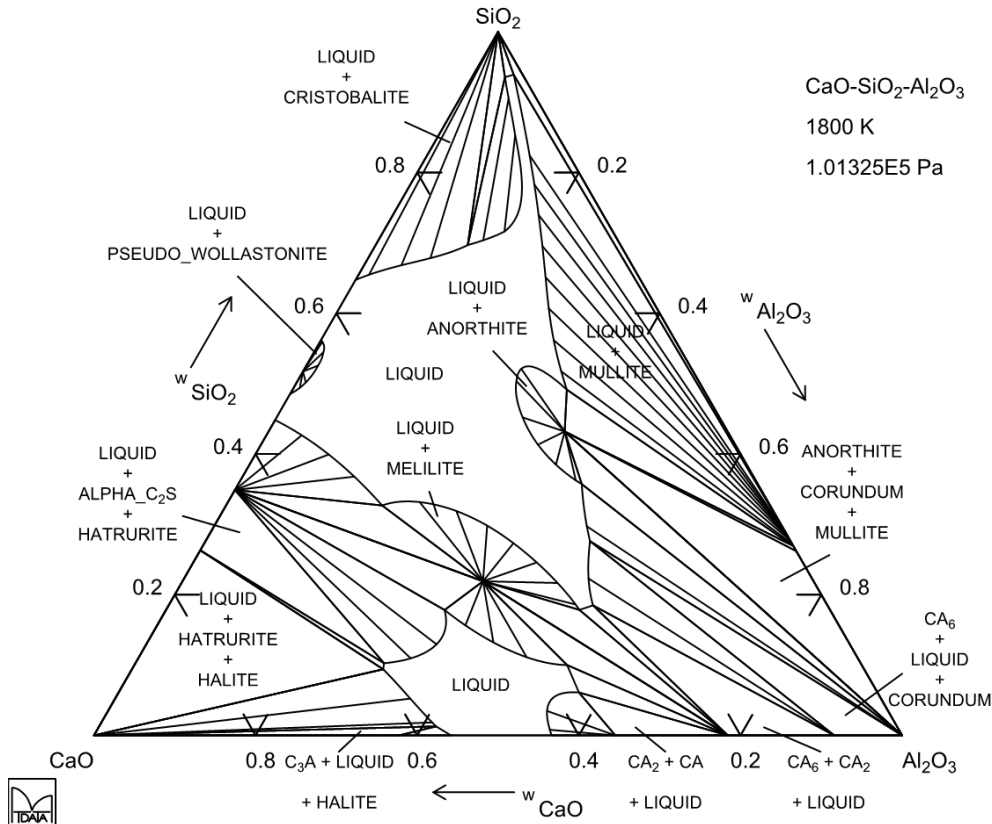
Ca₂SiO₄, SiO₂

CaSiO₃, SiO₂

CaO, SiO₂

CaO, Ca₂SiO₃, CaSiO₃ ...

Modèle associé



Associés ternaires

1/5 CaAl₂Si₂O₈ (Anorthite)

1/5 Ca₂Al₂SiO₇ (Gehlenite)

Modèle quasi-chimique

- Impact de liaison des espèces sur la configuration lors du mélange
 - Introduit par Fowler et Guggenheim (1939)
- L'entropie configurationnelle et l'enthalpie de mélange sont dépendantes de l'énergie des liaisons (paires d'espèces)
- Permet d'évaluer l'ordonnement à courte distance d'une solution (écart à la distribution aléatoire de Bragg et Williams)
- Entropie configurationnelle est dérivé du modèle d'Ising (mathématiquement exact pour $Z=2$ (chaine))

Modèle quasi-chimique

- L'entité de base est maintenant la paire et non plus l'atome

$$[A-A]_{\text{paire}} + [B-B]_{\text{paire}} = 2 [A-B]_{\text{paire}}$$
$$\Delta g_{AB} = \omega_{AB} - \eta_{AB}T$$

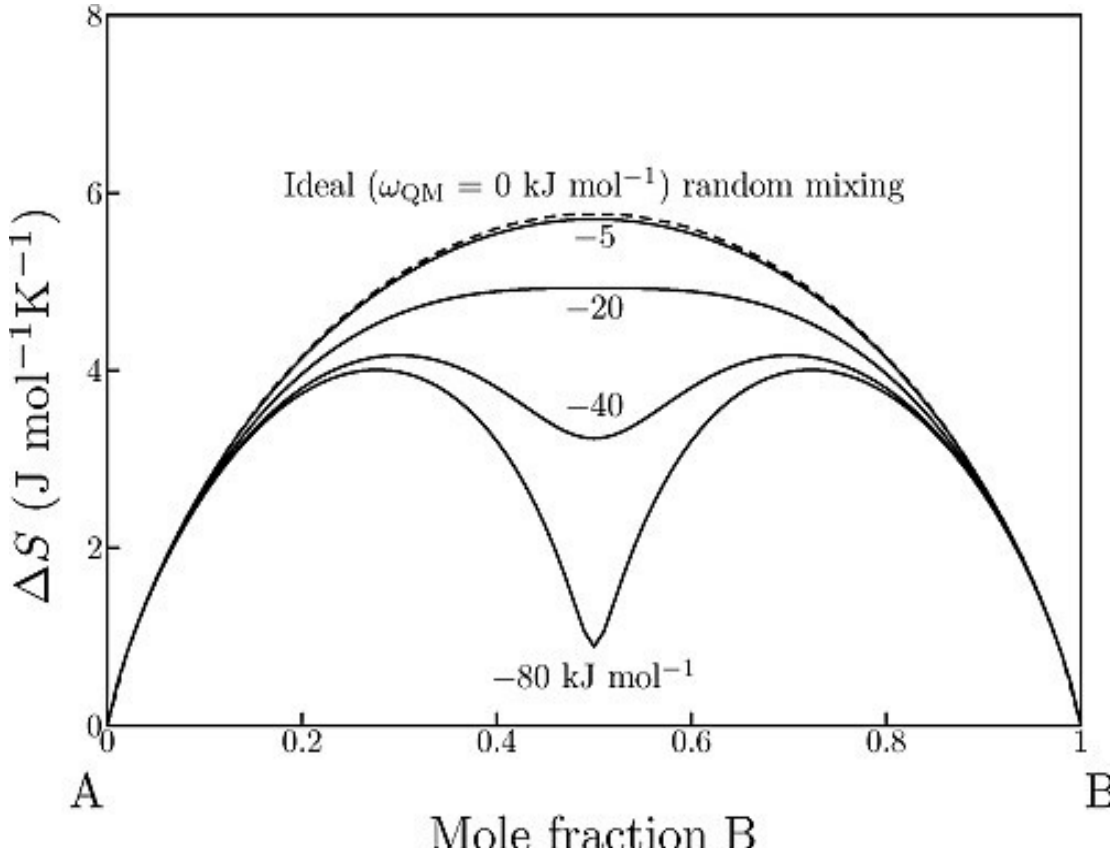
L'entropie est maintenant décrite par rapport aux liaisons (initiales, coupées, non coupées)

L'entropie quasi-chimique configurationnelle devient

$$\Delta S_{\text{config}} = -R(n_A \ln X_A + n_B \ln X_B) - R(n_{AA} \ln \frac{X_{AA}}{X_A^2} + n_{BB} \ln \frac{X_{BB}}{X_B^2} + n_{AB} \ln \frac{X_{AB}}{X_A X_B})$$

Si $\omega_{AB} = 0$, l'entropie devient identique à l'entropie idéale du modèle de Bragg & Williams

Modèle quasi-chimique

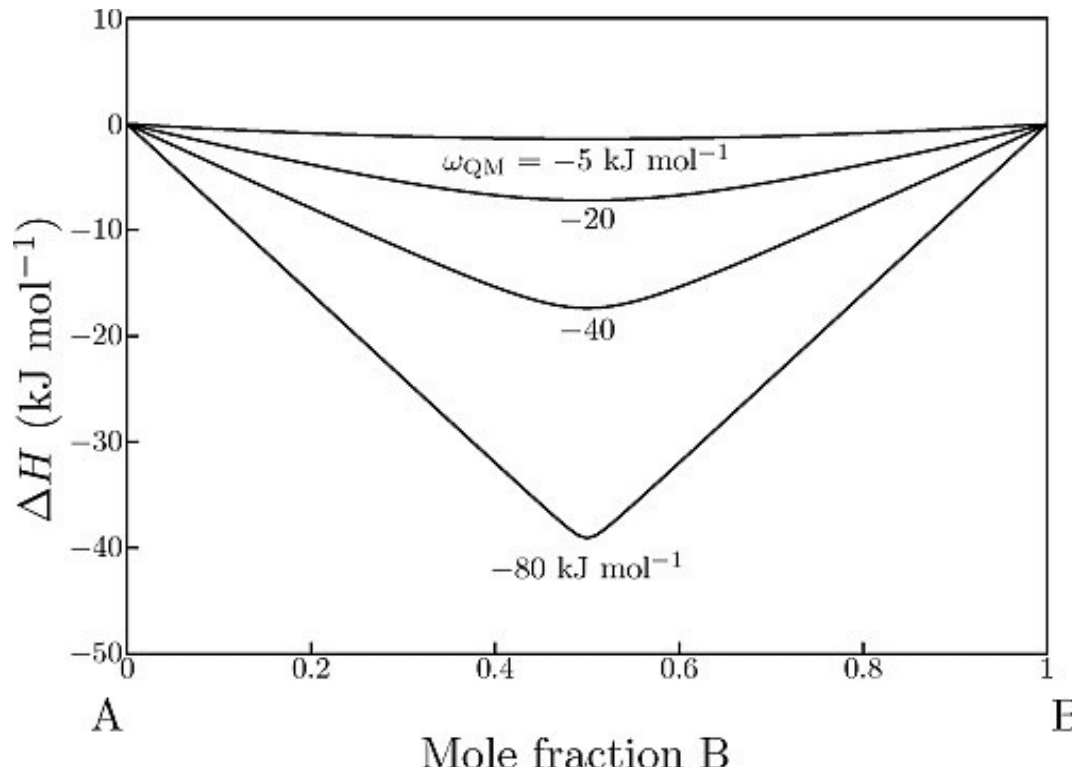


Entropie configurationnelle

Pour $\omega_{AB} = 0$, on obtient l'entropie idéal classique

Pour ω_{AB} negative, la solution devient ordonnée (formation de paires AB) \rightarrow minimum prononcé à $x=0.5$

Modèle quasi-chimique



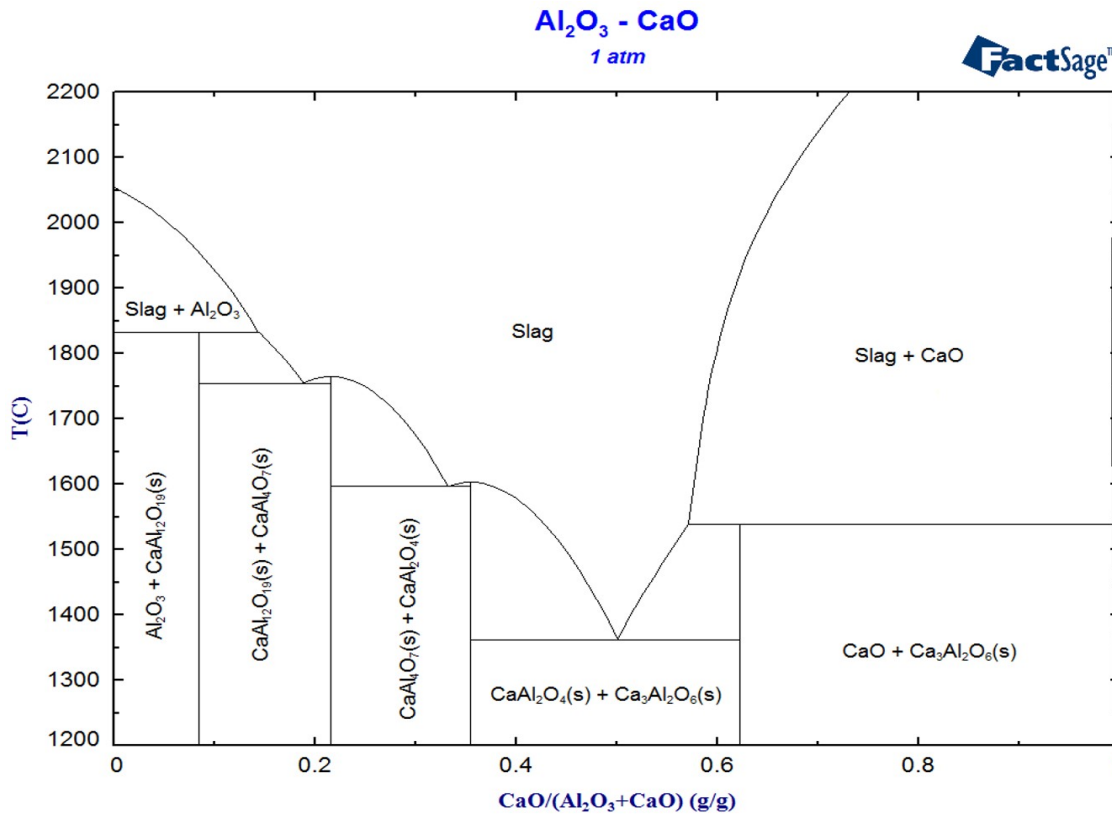
Enthalpie de mélange à 1000°C .

Pour $\omega_{AB} = -80 \text{ kJ/mol}$, on obtient une forme très différente en comparaison avec une solution régulière

Modèle quasi-chimique

- Modification de Pelton et Blander (1984, 1986)
 - La composition du minimum de l'enthalpie (= maximum d'ordonnement / complexation) peut être ajusté à des valeurs autre que $x=0.5$
 - des fractions équivalentes remplacent les fractions molaires des espèces
 - Conséquence: l'entropie configurationnelle d'Ising n'est plus exact et devient une approximation.
- De plus, l'énergie de formation des paires peut devenir fonction de la composition pour arrondir la forme de la courbe.

Modèle quasi-chimique



$$Z(\text{Al}) = 2.066 \quad Z(\text{O}) = 1.377$$

$$Z(\text{Ca}) = 1.377 \quad Z(\text{O}) = 1.377$$

Interaction

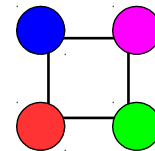
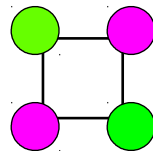
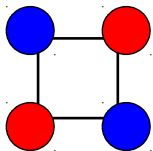
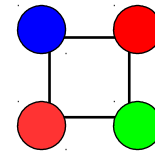
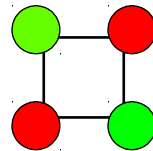
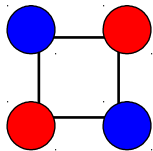
$$(\text{Al}, \text{Ca})^\circ = -28959 + 6.5 \cdot T$$

$$(\text{Al}, \text{Ca})^4 = -84530 + 27.5 \cdot T$$

Modèle quasi-chimique

- Modification de Pelton et Chartrand (2000)
- Introduction de deux sous-réseaux (un cationique, un anionique) pour permettre de décrire des interactions premier voisin / second voisin (du binaire au quadruplet)

Exemple: metal-Si-oxyde



Modèle quasi-chimique

- Le minimum d'interaction peut être varié avec les nombres de coordination :
minimum à Z_A / Z_B
- On peut introduire différents coordination pour une même espèce : ex. Al (VI)
et Al(IV)
- Extrapolation :
Pas besoin d'introduire des espèces ternaires, des simples termes
d'interaction ternaire suffisent pour reproduire les équilibres observés
- Modèle a fait ses preuves dans des nombreuses systèmes à interactions forte
- Ne permet difficilement de passer du métal pur à l'oxyde (souvent :
introduction de deux solutions distinctes)

Extrapolation ternaire

- L'interaction principale dans une solution multi-composante est présent dans les binaires, mais la façon d'extrapoler présente un certain influence.

