

REPRESENTATION $T - V - x$ DES SYSTEMES BINAIRES A TENSION DE VAPEUR NON NEGLIGEABLE

I. Règle des phases, règle du levier et description d'un équilibre eutectique

J. C. Rouland, C. Souleau et R. Ceolin

LABORATOIRE DE CHIMIE MINERALE II. FACULTE DE PHARMACIE,
RUE J. B. CLEMENT, F 92290 CHATENAY-MALABRY

(Reçu le 22 Juin, 1984)

Binary systems with non-negligible vapour pressure may be described by the $T - V - x$ diagram. The use of the volume V as an independent variable makes it possible to show the part played by the vapour phase in binary systems. This first part deals with the experimental connection between T , V and x data measured by DTA with sealed silica ampoules. As an example the eutectic composition is used: the theoretical isothermal, isochoric and isoplethal sections are presented and compared to those of some former works.

Dans une récente publication [1], nous avons présenté une description partielle du diagramme température-volume de l'arsenic, obtenu par analyse thermique différentielle. Cette représentation s'adapte parfaitement à la description des systèmes à tension de vapeur non négligeable étudiés par ATD. Elle est cependant rarement utilisée, et l'usage des variables T et V étendu à la description d'un système binaire est inexistant si l'on se réfère aux principaux ouvrages de compilation [2, 3, 4, 5].

Depuis le début du siècle, peu d'auteurs se sont intéressés à ce type de représentation. Nous en avons retrouvé l'ébauche théorique dans l'ouvrage de Roozeboom [6], puis dans celui de Tammann [7]. Ces deux auteurs présentent les mêmes diagrammes $V - x$ à température constante. Jänecke [8] fut le premier, en 1931, à construire un diagramme théorique dans les trois dimensions $V - T - x$. Zernike, dans un article de 1953 [9] et un ouvrage de 1955 [10] a développé ce thème et présenté, pour l'eutexie, un diagramme tridimensionnel $V - T - x$ dans lequel il prend en compte la compressibilité des solides, ce qui n'avait pas été fait jusque là. Enfin, Pelton et Schmalzried [11], en 1973, dans le cadre d'une étude plus générale sur la représentation géométrique des équilibres de phases, font une brève allusion à la représentation des systèmes binaires dans l'espace $\left[\frac{V}{n_1 + n_2}, x \right]$.

Aucun de ces auteurs, cependant, ne s'attache aux moyens pratiques propres à l'élaboration d'une telle description, et, par conséquent, aucune donnée expérimentale n'est présentée.

En nous référant à un procédé très simple qui utilise l'ATD et permet de coupler les variables T et V [12], et en nous fondant uniquement sur des résultats expérimentaux relatifs aux équilibres eutectiques, péritectiques et monotectiques, nous avons pu, dans un récent travail [13], retrouver les données théoriques nécessaires aux représentations $T-V-x$ des systèmes binaires.

Utilisation de la règle des phases

La technique d'ATD employée impose que les échantillons soient contenus dans des ampoules de silice scellées sous vide. La description $T-V-x$ est donc d'un grand intérêt dans l'étude polythermique des systèmes binaires à tension de vapeur non négligeable puisqu'elle permet d'utiliser la variable V qui peut être connue, dans les conditions opératoires habituelles, plus facilement que la variable pression. La variation du volume est obtenue, de manière discontinue, par simple rétrécissement des ampoules de silice.

La pression qui, pour une valeur donnée du volume massique, est fonction de la température, ne peut donc plus être utilisée comme variable indépendante dans l'expression de la règle des phases, et c'est le volume (ou le volume massique) qui doit être introduit dans l'équation permettant le calcul de la variance: $v = c + 2 - \varphi$ où le nombre 2 représente alors les paramètres V et T .

Notons cependant qu'il est impossible, ici, d'utiliser une équation telle que $v' = c + 1 - \varphi$ permettant de calculer une variance réduite, comme c'est le cas pour les descriptions polythermiques isobares. Cette expression conduit en effet à une in-

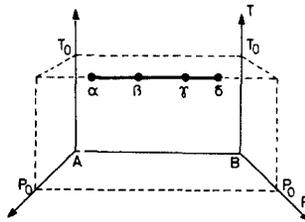


Fig. 1 Représentation (P, T, x) de l'invariance dans un système binaire. Les quatre phases $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ sont alignées sur un segment perpendiculaire aux plans $(P-T)$ en $P_0 T_0$

variance binaire comportant trois phases ce qui, nous le verrons, est incompatible avec l'expérience. De plus, alors que, dans la représentation $P-T-x$, l'invariance est décrite par un segment perpendiculaire un plan $P-T$ (Fig. 1), dans la représentation $T-V-x$, l'invariance sera décrite dans un plan perpendiculaire à T (Fig. 2). Dans les deux cas, l'invariance comporte quatre phases, mais l'utilisation de V permet de lever la dégénérescence de la représentation $P-T-x$.

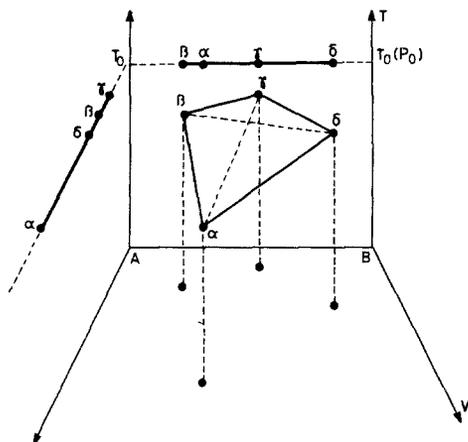


Fig. 2 Représentation d'un cas d'invariance pour un système binaire dans l'espace $T - V - x$. Le plan d'invariance est défini par $T = T_0$. Sur les plans $(T - V)$ et $(T - x)$, sont représentées les projections de l'aire d'invariance

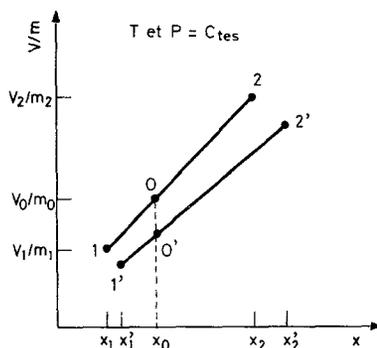


Fig. 3 Effet de la diminution du volume à température constante sur un équilibre biphasé. La règle du levier s'applique dans cette représentation

Utilisation de la règle des moments chimiques

Si l'on considère (Fig. 3), dans un système binaire, un équilibre hétérogène diphasé (phases 1 et 2) de masse globale constante m_0 , dans un volume V_0 , à une température constante T , la règle des moments chimiques, telle qu'elle est décrite classiquement [14] s'applique mais il faut l'étendre aux volumes. Par suite, la règle classique n'est plus qu'un aspect d'une règle plus générale dont la composante en V a été donnée par Duhem [15]. Celui-ci indique simplement que $V_0 = m_1 \cdot v_1 + m_2 \cdot v_2$ avec $m_0 = m_1 + m_2$, v_1 et v_2 étant les volumes massiques des deux phases en équilibre, et m_1 et m_2 leurs masses respectives.

Remarquons par ailleurs que si la phase 1 est un solide et la phase 2 une vapeur, v_2 est très supérieur à v_1 . Dans ce cas, m_2/m_0 représente la fraction pondérale relative au détirage qui est d'autant plus faible que v_2 est grand, mais qui, au moins théoriquement, ne peut être ignoré. D'autre part, lorsque nous diminuons V_0 à température constante, nous modifions simultanément les deux coordonnées des points figuratifs des phases en équilibre, pour deux raisons: a) les points 1-0-2 viennent en 1'-0'-2' et restent alignés, b) à température, composition et pression constantes, une phase possède un volume massique unique.

Eutexie binaire T - V - x

Les différents auteurs que nous avons cités ont donné, des systèmes binaires, soit des représentations tridimensionnelles et des coupes isochores, soit des représentations V - x isothermes.

Les résultats expérimentaux, que nous présenterons dans la seconde partie de ce travail, nous ont permis de tracer un diagramme théorique tridimensionnel accompagné des trois types de sections, isothermes, isochores et isopléthiques. Nous y montrerons quelques points de désaccord avec les auteurs cités plus haut.

Nous envisageons ici le cas de l'eutexie où l'équilibre invariant est décrit par l'équation $S_1 + S_2 + V \rightleftharpoons L$ quand la température augmente.

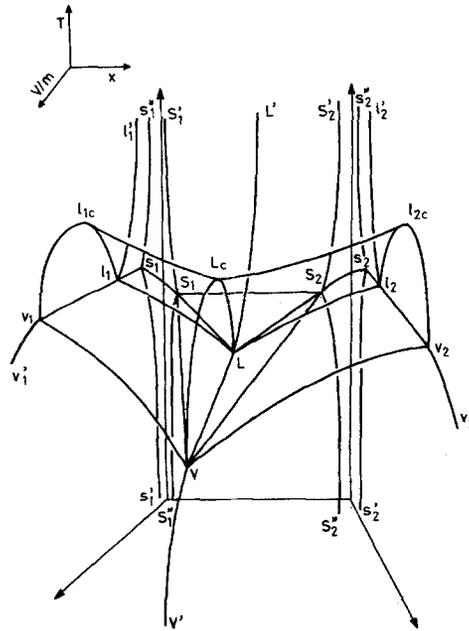


Fig. 4 Représentation T - V - x de l'eutexie binaire. Cas où le volume massique du liquide est supérieur à celui des constituants solides

Le liquide L est alors la phase centrale d'un triangle S_1S_2V qui est un triangle d'invariance. Il est représenté, en perspective, sur la Figure 4, associé aux diagrammes d'état $T-V$ des deux corps simples formant le binaire. Dans cette figure, v_L est supérieur à v_{S_1} et v_{S_2} . Ce n'est qu'un des deux cas possibles a priori: v_L peut en effet être inférieur à celui d'un des deux solides; pour que l'invariance soit triangulaire, il suffit que v_L soit supérieur au volume définissant le point de cote x_L situé sur le segment $S_1 - S_2$.

Les domaines triphasés s'articulent de part et d'autre du triangle d'invariance: le domaine (S_1S_2V) , aux températures inférieures à celle de l'invariant, les domaines (S_1LV) et (S_2LV) , aux températures supérieures à celle de l'invariant. La Figure 5 les représente séparément sauf (S_2LV) .

Les domaines diphasés sont séparés des précédents par des surfaces réglées dont certaines sont représentées sur la Figure 5. Le domaine (LV) , partiellement dessiné sur cette figure, est tout à fait comparable au domaine de démixtion des monotexies ternaires isobares. Le domaine (S_1V) (Fig. 4) est inscrit entre quatre surfaces: les deux surfaces réglées $(v'_1v_1s_1s'_1)$ et $(V'VS_1S''_1)$ et les deux nappes (v'_1v_1VV') et $(s'_1s_1S_1S''_1)$. Le domaine (S_2V) se définit de la même manière aux indices près. Le

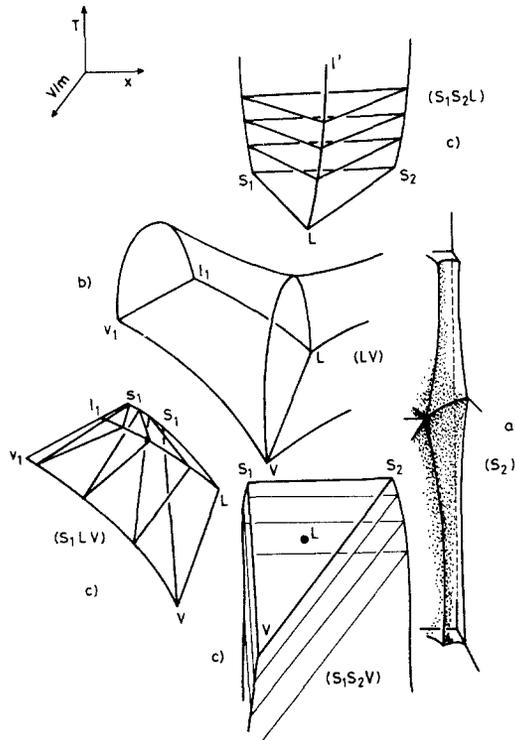


Fig. 5 Représentation des domaines monophasés (a), biphasés (b) et triphasés (c) de l'eutexie binaire dans l'espace $T - V - x$

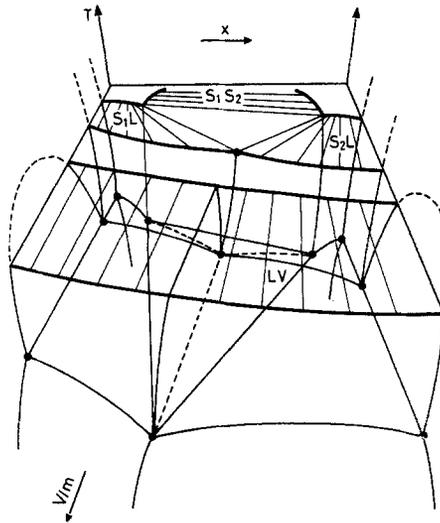


Fig. 6 Conjugaison isotherme à l'intérieur des domaines biphasés S_1S_2 , S_1L , S_2L et LV

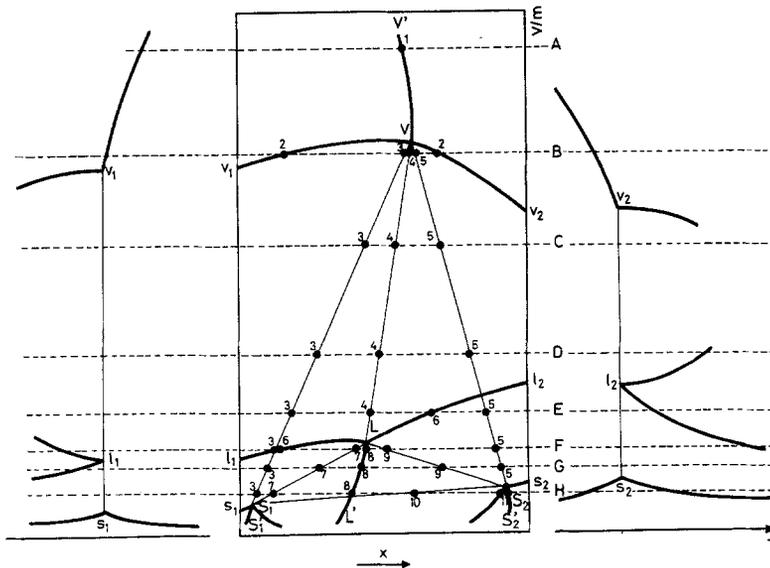


Fig. 7 Projection, sur le plan $(V-x)$, de l'invariance eutectique et des courbes de solidus, de liquidus et de vaporus. Les droites A, B, C, D, E, F, G, H sont les projections des sections isochores représentées sur la Figure 8

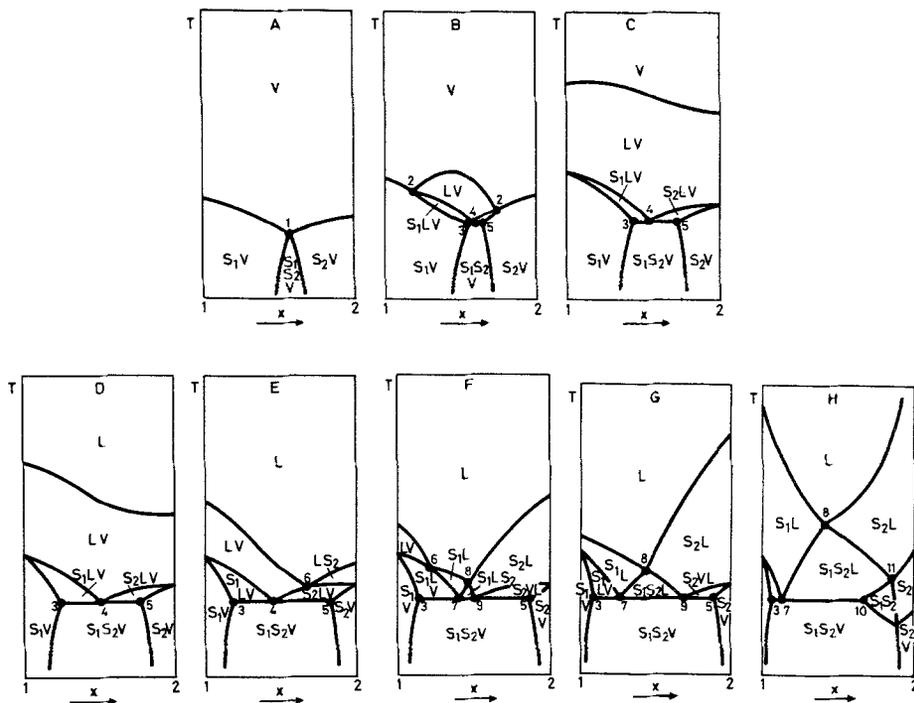


Fig. 8 Sections polythermiques isochores. Leur positions sont définies sur la Figure 7

domaine (S_1L) (Fig. 4) s'inscrit également entre quatre surfaces: deux surfaces réglées $(I'_1/s_1s'_1)$ et (S'_1S_1LL') , deux nappes (I'_1/LL') et $(s''_1s_1S_1S'_1)$. Le domaine (S_2L) se définit de la même manière en changeant les indices. Un raisonnement analogue conduit à définir le domaine diphasé (S_1S_2) . La Figure 6 illustre les conjugaisons isothermes avec conodes à l'intérieur de quatre domaines diphasés: (S_1L) , (S_2L) , (LV) et (S_1S_2) .

La Figure 7 représente la projection, sur le plan $V-x$, de l'invariance et des courbes de solidus, de liquidus et de vaporus. Latéralement, sont représentés les diagrammes $T-V$ des corps simples.

La Figure 8 représente les sections polythermiques isochores définies sur la Figure 7 par les lettres *A, B, C, D, E, F, G, H*.

Les sections *C* et *D* peuvent s'apparenter à la représentation polythermique classique de l'eutexie binaire à condition de négliger la phase vapeur qui est présente dans tous les domaines. Ceci n'est plus possible pour les sections *E, F, G* et *H* dans lesquelles apparaissent des domaines formés exclusivement de phases condensées, à côté de domaines où subsiste la phase vapeur.

L'influence de la pression (diminution de V/m) sur les changements d'état entre phases condensées se manifeste dans les sections *F, G* et *H* par l'augmentation de la

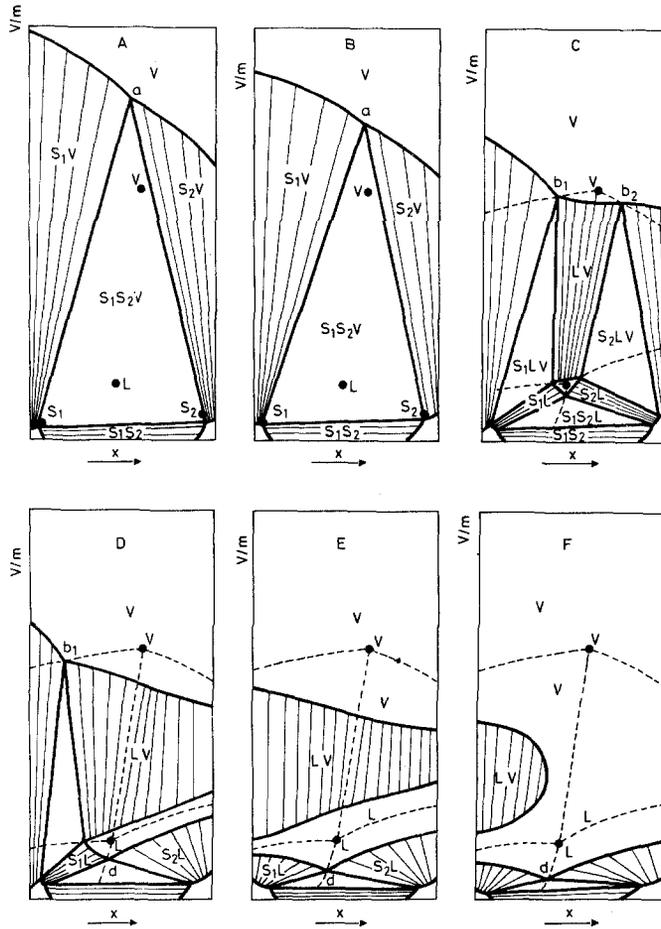


Fig. 9 Sections isothermes. (A) et (B): températures inférieures à celle de l'eutectique; (C), (D) et (F): températures supérieures à celle de l'eutectique

température du point 8, trace du liquide LL' , par le rétrécissement des domaines comportant une phase vapeur et par l'augmentation de la surface des domaines formés par des phases condensées.

La Figure 9 présente quelques sections isothermes, rangées par ordre de température croissante. Les unes (A, B) sont situées à des températures inférieures à celle de l'invariant, les autres à des températures supérieures (les coupes C et D entre celle de l'invariant et celles des points triples, les coupes E et F, à des températures supérieures à celles des points triples). Sur chaque coupe sont rappelées les coordonnées des quatre phases S_1 , S_2 , L et V de l'invariance ainsi que les courbes de solidus, de liquidus et de vaporus. Les points a sont les traces du vaporus VV' de la Figure 7, les points b_1 et b_2 celles des vaporus v_1V et v_2V , les points d celles du liquidus LL' .

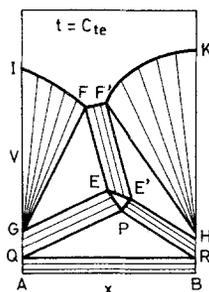


Fig. 10 Représentation, selon Tammann [7, p. 97], d'une section (V - x) à température supérieure à celle de l'invariant eutectique

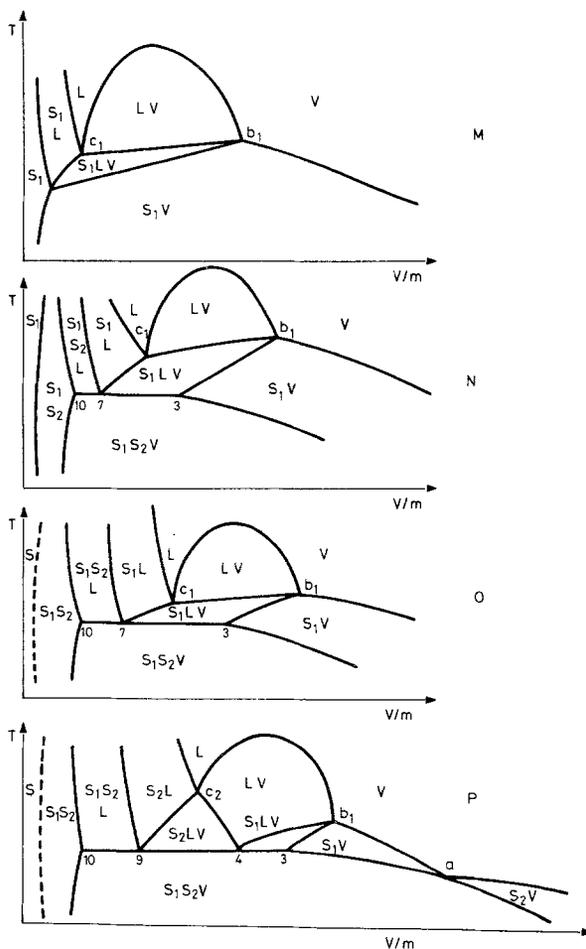


Fig. 11 Sections polythermiques isopléthiques. Les compositions sont définies sur la Figure 12

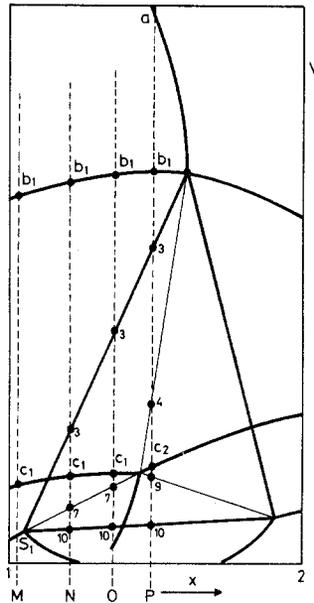


Fig. 12 Projection, sur le plan ($V - x$), des sections polythermiques de la Figure 11

Les Figures 9C et 9D peuvent être comparées à la Figure 10 empruntée à Tammann [7]. Celui-ci y montre une isotherme $V - x$ à température supérieure à celle de l'invariant eutectique. Le domaine $EE'FF'$ traduit les équilibres entre liquide et vapeur. QG et RH représentent les changements de volume de A et B liquides: "... GQ und HR , welche die Änderung der Volumen von flüssigem A und B ...", selon les propres termes de Tammann. De cette description découle une interprétation que nous ne suivrons pas: les domaines $GOPE$ et $RPE'H$ traduiraient des équilibres entre deux liquides, ce qui est incompatible avec la simple eutexie binaire. Ou bien, les liquides sont miscibles, et il n'y a pas lieu de les conjuguer, ou bien l'une des deux phases n'est pas liquide. Pour ce cas de figure, AG et BH représentent respectivement la dilatation de A et B solides. Jusqu'en Q , le solide A se conjugue avec le solide B puis, au-delà et jusqu'en G , il se conjugue avec le liquide binaire.

Enfin, la Figure 11 montre quatre sections polythermiques à fraction molaire constante, définies par les lettres M , N , O et P sur l'axe des fractions molaires de la Figure 12.

Remarques concernant la peritexie binaire

Le cas de l'équilibre péritectique étudié dans l'espace $T - V - x$ est très intéressant de par les conséquences qui en découlent et leur rôle dans l'interprétation de certaines des anomalies relevées dans les systèmes binaires possédant un constituant à tension de vapeur non négligeable.

Cependant, sur le plan de l'application de la règle des phases et de la construction graphique, l'étude de l'équilibre péritectique ne se différencie pas de manière importante de celle de l'équilibre eutectique qui vient d'être envisagé. Nous l'aborderons en partie II et en partie III, où seront présentés les résultats expérimentaux concernant le système NdAs-As.

Bibliographie

- 1 J. C. Rouland, C. Souleau et R. Ceolin, *J. Thermal Anal.*, 23 (1982) 143.
- 2 M. Hansen et K. Anderko, *Constitution of binary alloys*, McGraw-Hill, New York, 1958.
- 3 R. P. Elliott, *Constitution of binary alloys, first supplement*, McGraw-Hill, New York, 1965.
- 4 F. A. Shunk, *Constitution of binary alloys, second supplement*, McGraw-Hill, New York, 1969.
- 5 W. G. Moffatt, *The Handbook of binary phase diagrams*, General Electric Co. New York, 1979.
- 6 H. W. Bakhuis Roozeboom, *Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre, zweites Heft: Systeme aus zwei Komponenten*, Vieweg, Braunschweig, 1904.
- 7 G. Tammann, *Lehrbuch der heterogenen Gleichgewichte*, Vieweg, Braunschweig, 1924.
- 8 E. Jänecke, *Z. Electrochem.*, 37 (1931) 585.
- 9 J. Zernike, *Rec. Trav. Chim.*, 72 (1953) 581.
- 10 J. Zernike, *Chemical Phase Theory*, Kluwer's Publishing Co. Deventer, Pays-Bas, 1955.
- 11 A. D. Pelton et M. Schmalzried, *Metal. Trans.*, 4 (1973) 1395.
- 12 R. Ceolin et P. Khodadad, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 284 C (1977) 569.
- 13 J. C. Rouland, *Thèse de Doctorat ès Sciences*. Université Paris-Sud, Orsay, France, 1983.
- 14 A.-P. Rollet et R. Bouaziz, *L'Analyse Thermique*, tome I, Gauthier-Villars, Paris, 1972.
- 15 P. Duhem, *Z. Phys. Chem.*, 8 (1981) 367.

Zusammenfassung — Binäre Systeme mit nicht vernachlässigbarem Dampfdruck können im $T-V-x$ -Raum dargestellt werden. Die Einführung des Volumens V als unabhängige Variable ermöglicht, die vom Dampfdruck in binären Systemen gespielte Rolle aufzuzeigen. Bevor in weiteren Mitteilungen über die Ergebnisse einer experimentellen Verbindung von T , V und x in DTA Messungen bei Verwendung geschlossener Quarzampullen berichtet wird, werden in diesem ersten Teil die Anwendungen der Phasenregel in der $T-V-x$ -Darstellung behandelt. Der eutektische Fall wird als Beispiel herangezogen: theoretische isotherme, isochore Abschnitte werden angegeben und mit denen früherer Arbeiten verglichen.

Резюме — Бинарные системы со значительным давлением паров могут быть описаны диаграммой $T-V-x$. Использование объема V как независимой переменной дает возможность показать роль газовой фазы в бинарных системах. Исходя из ДТА измерений бинарных систем в запаянных кварцевых ампулах, рассмотрено применение правила фаз и правила выравнивания плеч для описания диаграмм $T-V-x$. В качестве примера использован случай эвтектики, где представлены изотермический, изохорный и изоплетные участки, которые сопоставлены с приведенными в более ранних работах.