

## REPRESENTATION T-V-X D'UNE MONOTEXIE DANS LES SYSTEMES BINAIRES A TENSION DE VAPEUR NON NEGLIGEABLE

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

LABORATOIRE DE CHIMIE MINÉRALE II, FACULTÉ DE PHARMACIE,  
RUE J. B. CLEMENT, F 92290 CHATENAY-MALABRY, FRANCE

(Reçu le decembre 2, 1985)

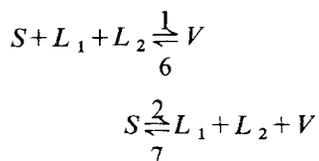
Binary systems with non-negligible vapour pressure in which a monotectic equilibrium takes place are described in a  $T$ - $V$ - $x$  diagram. Two kinds of equilibrium may occur, which correspond to the following reactions:  $S + L_1 \rightleftharpoons L_2 + V$ , and  $S + L_1 + V \rightleftharpoons L_2$ , when the temperature rises. The first generates a quadrilateral monotectic invariant. The second generates a triangular monotectic invariant. These two invariants are described in the  $T$ - $V$ - $x$  diagram and discussed.

Nous avons montré, dans une publication récente [1], de quelle manière pouvait être décrit un système binaire à tension de vapeur non négligeable, dans l'espace  $T$ - $V$ - $x$ . Ce mode de représentation a été appliqué à la résolution du système binaire NdAs-As [2, 3] qui présentait une eutexie et une péritexie..

Dans le présent article, nous abordons le cas d'une monotexie binaire. Cet article sera suivi d'un second qui, à titre d'illustration, traitera de l'application expérimentale de cette méthode d'étude à la résolution du système  $As_2S_2$ -As.

### 1. Différents cas possibles de démixtion liquide-liquide, dans la représentation $T$ - $V$ - $x$ .

Dans un système où l'un au moins des constituants possède une tension de vapeur non négligeable, une démixtion binaire liquide-liquide implique la présence de quatre phases à l'équilibre invariant : liquide 1 ( $L_1$ ), liquide 2 ( $L_2$ ), solide ( $S$ ) et vapeur ( $V$ ), dont la combinaison est réalisable de 10 manières différentes représentées par les 5 équilibres suivants, que l'on peut, théoriquement, envisager dans les deux sens quand la température croît :



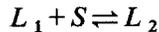
$$S + V \rightleftharpoons \frac{3}{8} L_1 + L_2$$

$$L_1 + S \rightleftharpoons \frac{4}{9} L_2 + V$$

$$L_1 + V + S \rightleftharpoons \frac{5}{10} L_2$$

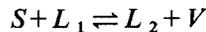
Nous notons que dans le cas N° 1 l'équilibre correspond à un invariant triangulaire dont la phase centrale, la vapeur, possède un volume massique inférieur à celui de l'une des trois autres phases au moins ; ce cas est peu vraisemblable. Les cas N°s 2 et 3 s'apparentent, eux, à une syntexie ; nous les traiterons dans un article ultérieur. Quant aux cas 6 à 10, ils correspondent à l'existence de phases solides stables à des températures supérieures à celles des invariants considérés et prenant naissance à partir de phases vapeur et/ou liquides. Ces cas de figure sont très particuliers ; nous ne les envisagerons pas dans cet article.

En revanche, les cas 4 et 5 peuvent être rattachés à l'équilibre monotectique tel qu'il est décrit dans l'espace  $T-x$ , lorsque la tension de vapeur est négligée :



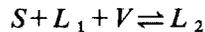
Ils résultent de la levée de dégénérescence qui est obtenue lorsque la description des équilibres est donnée dans l'espace  $T-V-x$ .

L'équilibre



implique l'existence d'un plan d'invariance quadrilatéral.

L'équilibre



correspond à un plan d'invariance triangulaire.

2. Représentation des équilibres  $L_1 + S \rightleftharpoons L_2 + V$  et  $S + L_1 + V \rightleftharpoons L_2$  dans l'espace  $T-V-x$ .

Les deux types de diagramme sont présentés en projection sur le plan  $V/m-x$ , où  $V/m$  est le volume massique et  $x$  la fraction molaire, sur les figures 1 et 2. Les figures 3 et 4 montrent des coupes isothermes faites à une température supérieure à celle de la monotexie et inférieure à celles des points triples des corps purs. Les figures 5 et 6 montrent des coupes isothermes faites à une température inférieure à celle de la monotexie.

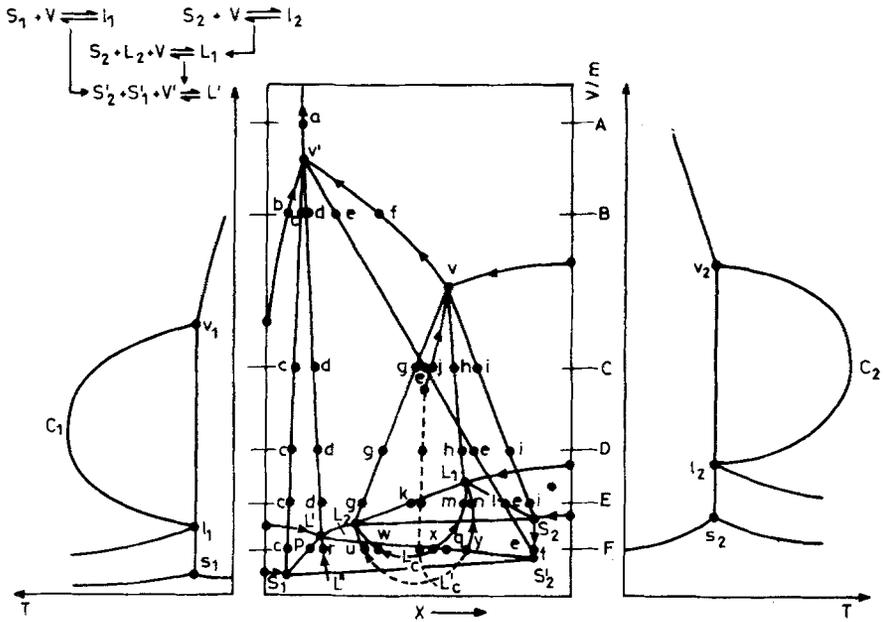


Fig. 1 Monotexie triangulaire : projection sur le plan  $(x - V/m)$

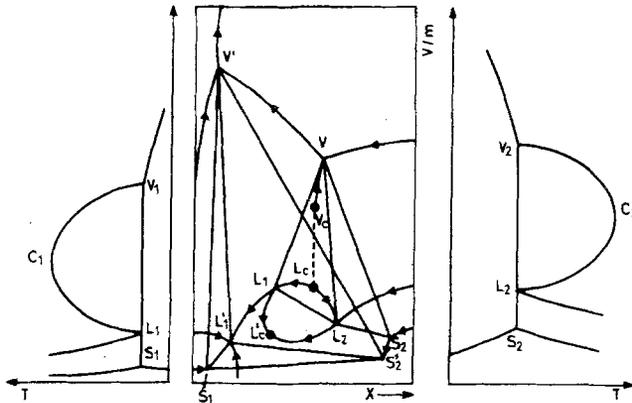
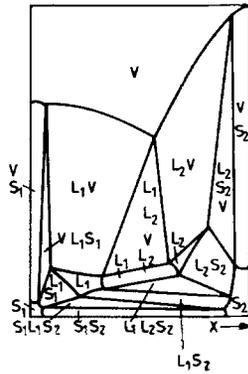
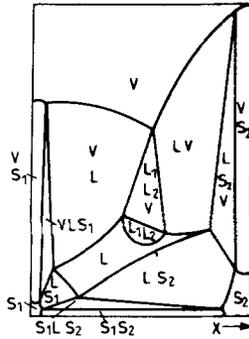


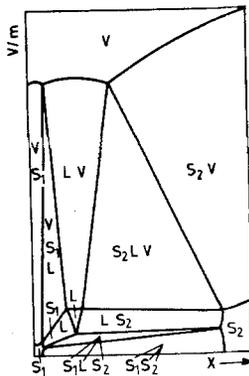
Fig. 2 Monotexie quadrilatérale : projection sur le plan  $(x - V/m)$



**Fig. 3** Coupe isotherme à température comprise entre la température monotectique et les températures des points triples des corps purs. Cas d'une invariance triangulaire



**Fig. 4** Coupe isotherme à température comprise entre la température monotectique et les températures des points triples des corps purs. Cas d'une invariance quadrilatérale



**Fig. 5** Coupe isotherme à température inférieure à la température monotectique. Invariance triangulaire

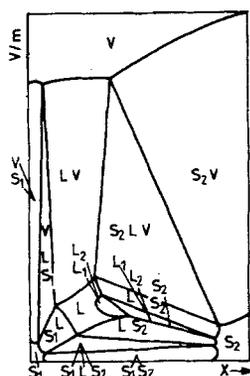


Fig. 6 Coupe isotherme à température inférieure à la température monotectique. Invariance quadrilatérale

Dans le cas d'un plan d'invariance quadrilatéral (figure 2), une démixtion liquide-liquide, dont le domaine d'existence se situe dans la région des faibles valeurs de  $V/m$ , s'articule sur l'un des côtés ( $L_1-L_2$ ) du quadrilatère d'invariance et engendre la démixtion liquide-liquide-vapeur présente dans le domaine des fortes valeurs de  $V/m$ . La zone de démixtion liquide-liquide s'étend de part et d'autre de la température monotectique et s'associe à la vapeur, pour les températures supérieures à la température monotectique (figure 4), et à l'un des solides, pour les températures inférieures (figure 6). Dans le cas d'un plan d'invariance triangulaire (figure 1), la démixtion liquide-liquide n'existe qu'aux températures supérieures à la température monotectique. Elle s'articule sur la ligne  $L_1$  (phase liquide centrale du triangle d'invariance) —  $L_2$  et engendre une démixtion liquide-liquide-vapeur identique à celle du cas précédent dans la région des fortes valeurs de  $V/m$ .

Par ailleurs, on observe sur les figures 3 à 6 que les deux diagrammes obtenus sont parfaitement identiques pour les fortes valeurs de  $V/m$  (au-delà de celles de  $L_1$  et  $L_2$ ).

### 3. Description détaillée de l'équilibre $L_1 + S + V \rightleftharpoons L_2$ (invariance triangulaire)

Le cas d'une invariance triangulaire a été représenté en perspective sur la figure 7. La figure 8 reproduit séparément quelques domaines décrits sur la figure 7. Le schéma 8a représente la projection sur le plan ( $x-V/m$ ) du domaine diphasé (liquide + vapeur) dont la limite critique  $c_2c_1$  joint les points critiques  $C_1$  et  $C_2$  des constituants purs. Le schéma 8b représente la projection sur le plan ( $x-V/m$ ) du domaine de démixtion liquide-liquide également donné, en perspective, sur le schéma 8c; nous supposons, par pure hypothèse, que ce domaine de démixtion se

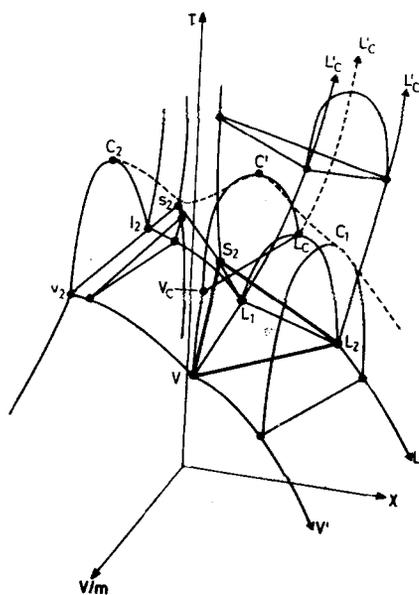


Fig. 7 Représentation, en perspective, de l'invariance monotectique triangulaire

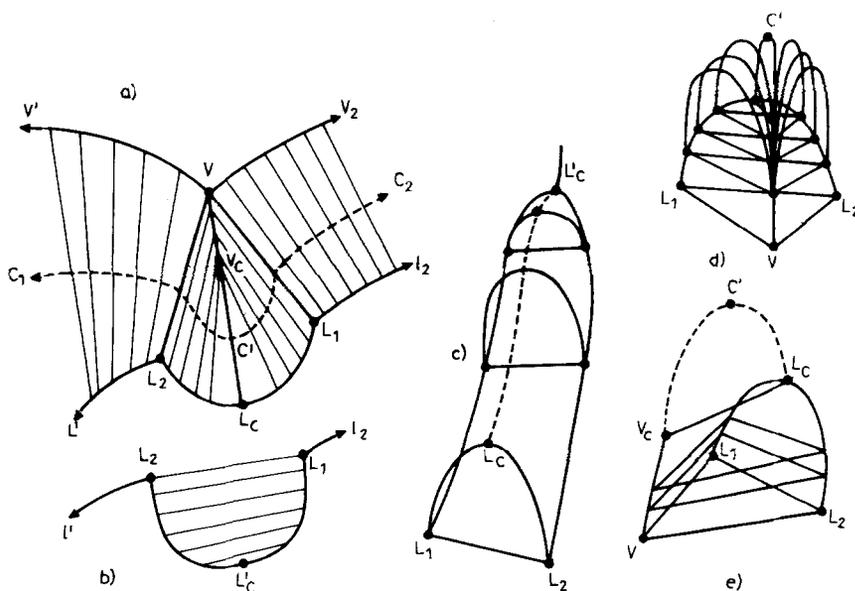


Fig. 8 Détail des domaines décrits sur la figure 7

referme sur lui même au point  $L'_c$  vers lequel se dirige la courbe critique  $L_c L'_c$ . Le schéma 8d représente le domaine triphasé liquide-liquide-vapeur surmonté par le domaine diphasé liquide-vapeur. Enfin, le schéma 8e présente, sous une autre incidence, ce domaine triphasé liquide-liquide-vapeur, et les trois surfaces réglées qui le délimitent.

La figure 9 présente quelques sections polythermiques isochores qui sont définies, sur la figure 1, par les lettres A, B, C, D, E, F.

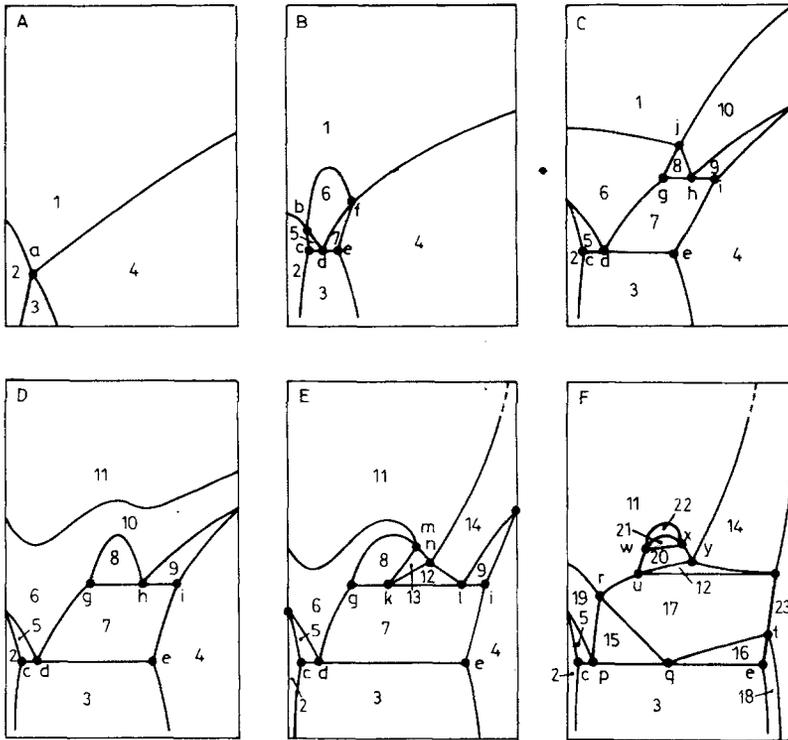


Fig. 9 Sections polythermiques isochores (définies sur la figure 1)

- |                      |                        |                     |
|----------------------|------------------------|---------------------|
| 1. $V$               | 9. $L_1 + S_2 + V$     | 17. $L' + S'_2$     |
| 2. $S'_1 + V$        | 10. $L_1 + V$          | 18. $S'_2 + V$      |
| 3. $S'_1 + S'_2 + V$ | 11. $L$                | 19. $S'_1 + L'$     |
| 4. $S'_2 + V$        | 12. $L_1 + L_2 + S_2$  | 20. $L_1 + L_2$     |
| 5. $S'_2 + L + V$    | 13. $L_1 + L_2$        | 21. $L_1 + L_2 + V$ |
| 6. $L_2 + V$         | 14. $L_1 + S_2$        | 22. $L + V$         |
| 7. $S'_2 + L_2 + V$  | 15. $S'_1 + L' + S'_2$ | 23. $S_2$           |
| 8. $L_1 + L_2 + V$   | 16. $S'_2 + L' + V'$   |                     |

## Conclusion

Nous avons vu que les deux cas de figure (invariant triangulaire et invariant quadrilatéral) ne présentaient de différences que dans la région des phases condensées (faibles valeurs de  $V/m$ ). Or celle-ci est inaccessible si l'on utilise les méthodes habituelles d'expérimentation, c'est-à-dire l'analyse thermique différentielle d'échantillons contenus dans des ampoules de silice à volume mort variable. Dans la région des fortes valeurs de  $V/m$ , l'ordonnement des phases est rigoureusement le même dans les deux cas d'invariance, et les coupes isochores que l'on peut y tracer sont identiques. Ainsi, les résultats expérimentaux que nous avons obtenus lors de l'étude du système  $As_2S_2-As$  et que nous présenterons dans un prochain article ne permettent pas de savoir si l'équilibre monotectique correspond à l'un ou à l'autre de ces deux cas.

Le domaine habituellement accessible est celui qui correspond à la coupe isochore de la figure 9D (volume massique compris entre ceux des liquides et de la vapeur monotectiques). Cette coupe présente l'aspect classique de la monotexie telle qu'elle est décrite dans les représentations ( $T-x$ ), lorsqu'on y néglige la phase vapeur qui est, en réalité, présente dans tous les domaines. Mais il est important de noter que les fractions molaires définissant les points  $g$ ,  $h$  et  $i$  varient avec le volume massique. C'est pourquoi une simple description  $T-x$  n'a de sens que si elle est considérée comme une coupe isochore du diagramme  $T-V-x$ , et à la condition que soit précisée la valeur de  $V/m$  pour laquelle elle est donnée.

## Bibliographie

1. J. C. Rouland, R. Ceolin and C. Souleau, J. Thermal Anal., 30 (1985) 429.
2. J. C. Rouland, R. Ceolin et C. Souleau, J. Thermal Anal., 30 (1985) 1077.
3. J. C. Rouland, R. Ceolin et C. Souleau, J. Thermal Anal., 31 (1986) 305.

**Zusammenfassung** — Binäre Systeme mit nicht zu vernachlässigenden Dampfdrücken, in denen sich ein monotektisches Gleichgewicht einstellt, werden durch  $T-V-X$ -Diagramme beschrieben. Es können zwei Arten von Gleichgewichten auftreten entsprechend den folgenden Reaktionen:  $S + L_1 \rightleftharpoons L_2 + V$  und  $S + L_1 + V \rightleftharpoons L_2$  bei ansteigender Temperatur. Beim ersten Gleichgewicht liegt eine quadrilaterale, beim zweiten eine triangulare monotektische Invariante vor. Beide Invarianten werden durch  $T-V-x$ -Diagramme beschrieben und diskutiert.

**Резюме** — Двойные системы со значительным давлением паров и в которых имеет место монотектическое равновесие, описаны диаграммой типа  $T-V-x$ . Могут происходить два типа равновесий, соответствующих следующим реакциям:  $S + L_1 \rightleftharpoons L_2 + V$  и  $S + L_1 + V \rightleftharpoons L_2$ , происходящим при повышении температуры. Первая реакция вызывает четырехугольную монотектическую инвариантность, а вторая — треугольную монотектическую инвариантность. Оба типа инвариантностей описаны диаграммой  $T-V-x$  и проведено их обсуждение.