

## UNE NOUVELLE APPROCHE AU CALCUL DES DIAGRAMMES DE PHASES

*G. F. Voronine*

FACULTÉ DE CHIMIE, UNIVERSITÉ LOMONOSOV,  
117234 MOSCOU B-234, URSS

(Reçu le 3 novembre, 1988)

A numerical method for the calculation of the composition of two phases in equilibrium is proposed for the case when the composition of one of the phases is known as function of the temperature. The thermodynamic properties of the phases are not needed to be known in the proposed procedure. The feature of this approach is the possibility to use fictitious thermodynamic functions in the intermediate stages of computation. The method has been applied for calculation of solidus in phase diagrams of potassium-rubidium, potassium-cesium and cesium-rubidium systems from experimental liquidus data.

Parmi les nombreux problèmes liés aux calculs thermodynamiques des équilibres de phases, on distingue des problèmes directs et inverses. Dans le premier cas, on détermine, à l'aide des critères d'équilibre thermodynamique, les quantités et les compositions chimiques des phases coexistantes. Les propriétés thermodynamiques doivent être connues, en particulier l'énergie de Gibbs ( $G$ ), en fonction de la température ( $T$ ), de la pression ( $P$ ) et de la concentration des constituants ( $x$ ). Par exemple, le problème direct du calcul des composition d'équilibre pour un système à deux constituants  $A + B$  sous pression constante et en présence de deux phases (') et (") peut être exprimé par le schéma suivant :

$$G'(T, x); G''(T, x) \rightarrow x'(T); x''(T) \quad (1)$$

$x$  étant la fraction molaire du constituant  $B$  dans la phase,  $x'$  et  $x''$  ses valeurs dans les phases correspondantes en équilibre l'une avec l'autre. L'expression (1) représente les données initiales pour le calcul (partie gauche) et les résultats calculés (partie droite). On rencontre fréquemment ce genre de problème en thermodynamique et les méthodes de résolution sont bien au point [1].

Le problème inverse, par contre, consiste à déterminer les propriétés thermodynamiques des phases en présence à partir d'un ensemble donné de leurs

compositions en équilibre. Dans l'exemple envisagé, le problème a donc la forme suivante :

$$x'(T); x''(T) \rightarrow G'(T, x'); G''(T, x'') \quad (2)$$

Nous avons traité un problème inverse dans un cas particulier du schéma (2):

$$x'(T) \rightarrow G'(T, x'); G''(T, x'') \quad (3)$$

S'il est possible de résoudre le problème (2), le problème (3) sera également soluble puisque chacune des fonctions  $x'(T)$  et  $x''(T)$  contient la même information concernant l'équilibre du système [2]. Considérant (1) et (3), c'est-à-dire en traitant l'énergie de Gibbs en tant que résultat intermédiaire, on arrive au problème :

$$x'(T) \rightarrow x''(T) \quad (4)$$

qui permet de définir la composition d'une des phases en équilibre par les compositions de l'autre phase sans connaître en fait les propriétés thermodynamiques réelles de ces phases.

Cependant, les problèmes inverses, y compris le problème (3), n'ont pas ordinairement de solution unique mais plusieurs solutions possibles. Selon notre classification, ils sont thermodynamiquement incorrects [3] puisque le résultat dépend de la forme choisie pour la relation  $G(T, x)$ . La singularité du problème (4) consiste en ce que les propriétés thermodynamiques des phases jouent dans cette relation un rôle secondaire, subordonné. La recherche de ces propriétés n'est pas le but du calcul de l'équilibre, ce qui facilite le choix des modèles thermodynamiques convenables pour les phases coexistantes. Comme on le montrera plus loin, les valeurs calculées de  $x''$  s'avèrent indépendantes sur une large échelle des modèles de solution utilisés. De ce fait on élimine dans une grande mesure le défaut principal des problèmes incorrects, la nécessité de déterminer, en cours de résolution, les fonctions thermodynamiques réelles des phases.

## 1. Méthode de calcul

La résolution est basée sur une écriture explicite des conditions d'équilibre des phases, par exemple, des conditions d'égalité des potentiels chimiques des constituants. Il est nécessaire de choisir pour cela une description convenable des propriétés thermodynamiques des phases, c'est-à-dire de choisir les modèles thermodynamiques. Pour l'énergie de Gibbs des solutions, l'un des modèles très utilisé et assez général a la forme suivante :

$$G_f(T, x)/R = T[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] + \\ + [g_0(T) + g_1(T)x + \dots + g_n(T)x^n]x(1-x) \quad (5)$$

avec :

$$g_i(T) = a_i + b_i T, \quad i = 0, 1, 2, \dots, n, \tag{6}$$

où  $a_i, b_i$  sont les paramètres d'interaction des constituants de la solution dont les valeurs numériques s'obtiennent par la résolution du problème inverse. Dans le cadre des relations (5) et (6), une sélection des modèles thermodynamiques consiste en l'introduction d'un ensemble de paramètres  $a$  et  $b$  dont les valeurs peuvent être en principe différentes de zéro. Les conditions de l'équilibre des phases (') et (") dans le système  $A-B$  s'expriment dans ce cas par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^{n'} [x'(1+i) - i](x')^{i+1} g'_i(T) - \sum_{j=0}^{n''} [x''(1+j) - j](x'')^{j+1} g''_j(T) = \\ = T \ln [(1-x'')/(1-x')] + G_A^*/R \end{aligned} \tag{7}$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^{n'} (1+i)(1-x')^2 (x')^i g'_i(T) - \sum_{j=0}^{n''} (1+j)(1-x'')^2 (x'')^j g''_j(T) = \\ = T \ln (x''/x') + G_B^*/R \end{aligned} \tag{8}$$

où  $G_A^*$  et  $G_B^*$  correspondent aux changements de phases des constituants purs.

Dans une première approche, on a :

$$G_A^* = G''(T, 0) - G'(T, 0) = (T_A^* - T)S_A^* \tag{9}$$

$$G_B^* = G''(T, 1) - G'(T, 1) = (T_B^* - T)S_B^* \tag{10}$$

où  $T_A^*, T_B^*, S_A^*, S_B^*$  sont les paramètres de stabilité des constituants  $A$  et  $B$  et ne dépendent ni de  $T$  ni de  $x$ . Si, par exemple, les solutions solide (') et liquide (") se trouvent en équilibre, alors ces grandeurs seront respectivement les températures et les entropies de fusion à l'équilibre des constituants purs (à condition que ceux-ci cristallisent dans la structure de la phase (')). La pratique montre que l'utilisation pour  $G_A^*$  et  $G_B^*$  de relations avec la température plus compliquées que les équations (9) et (10) n'est pas toujours justifiée et que l'on obtient même souvent des résultats bien moins bons [4].

Le système d'équations (7) et (8) ne contient qu'une variable indépendante ( $T, x'$  ou  $x''$ ), si les paramètres de stabilité et d'interaction sont donnés. Chacune des courbes  $x'(T)$  ou  $x''(T)$  combinée avec les égalités (7), (8) donne une information redondante sur l'équilibre de phases. Si l'information sur les valeurs des paramètres est absente dans les modèles thermodynamiques employés, on pourra utiliser les équations (7), (8) pour leur obtention. On peut par exemple, préciser l'approximation initiale à partir des paramètres  $a, b$ , en les employant pour minimiser la somme des carrés des écarts de température calculés à l'aide des égalités (7), (8) :

$$\sum_{i=1}^m W_i (T_i - T_{0i})^2 = \min(a, b) \tag{11}$$

si l'on a pour données initiales un nombre de valeurs conjuguées  $x'_{0i}$ ,  $T_{0i}$  ( $i = 1, 2, \dots, m$ ) égales à  $(2m)$  et si l'on connaît avec précision les compositions frontières  $x_{0i}$ . Les grandeurs  $W_i$  (11) sont des facteurs de pondération. La minimisation (11), les erreurs de mesure sur les températures  $T_{0i}$  étant données [en supposant rigoureusement valides les équations d'équilibre (7), (8)], conduit en même temps au critère d'applicabilité des modèles thermodynamiques des phases aux données initiales qui ont servi de base pour le calcul. Si les erreurs de mesures des compositions  $x'_{0i}$  sont connues, on peut alors, à la place de l'expression (11), minimiser la somme  $W_i(x'_i - x'_{0i})^2$ . Il existe d'ailleurs d'autres possibilités de choix de fonctions économiques [5, 6].

La résolution du problème se réduit donc à la minimisation de la fonction économique de type (11) à conditions que les équations d'équilibre (7), (8) soient rigoureusement valides. Les fonctions économiques sont non-linéaires par rapport aux paramètres de minimisation  $a$  et  $b$ . Il est important de souligner que seules les données d'équilibre de phase peuvent être à la base du calcul. Les modèles satisfaisant ces données peuvent, par contre, être inadaptés aux propriétés thermodynamiques des phases. En effet, l'information extraite du diagramme d'équilibre d'un système n'est pas suffisante pour conduire aux fonctions thermodynamiques des phases en présence [1].

Cela découle déjà du fait que dans les équations (7), (8) il n'y a qu'une seule variable indépendante, alors que les propriétés thermodynamiques des solutions dépendent d'au moins deux variables représentant la composition et la température. Néanmoins on rencontre de nombreuses publications dont les auteurs identifient à tort les conditions du type (11) (ou d'autres critères de description correcte des équilibres de phases) avec les critères de choix des modèles pour les fonctions thermodynamiques réelles du système.

La minimisation (11) a été réalisée par la méthode directe de Hook–Geevs ou par la méthode de Newton–Rafson. Les conditions supplémentaires sont remplies « automatiquement » puisque les valeurs de  $T_i$  nécessaires pour le calcul de la fonction économique (11) ont été obtenues par la résolution des équations (7), (8). On a appliqué pour cela le procédé itératif de la méthode de Newton et on a trouvé en même temps les valeurs cherchées  $X'_i$ . Les calculs ont été exécutés avec la précision de dix décimales dans les mantisses des nombres en virgule flottante. D'autres détails des calculs sont exposés ci-dessous.

## 2. Résultats

Il est nécessaire de vérifier les possibilités de toute nouvelle méthode sur des systèmes aux propriétés bien connues. Il est évident que la qualité de la résolution, dans le cas donné, doit dépendre au premier tour de la précision avec laquelle est

connue la fonction  $x'(T)$  et les valeurs des coefficients de répartition ( $x''/x'$ ) dans le système. De ce point de vue, les alliages de certains métaux alcalins peuvent servir de systèmes tests car leurs diagrammes de phases ont été étudiés avec un soin particulier [7, 8, 12].

### 2.1. Système potassium-rubidium

Dans les alliages de ce système il existe une série continue de solutions solides et liquides avec un minimum sur les courbes de liquidus et de solidus à 66,7% de rubidium. Les auteurs évaluent l'erreur de mesure des températures du liquidus à 0,1 K et l'erreur sur les températures du solidus à moins de 1 K à l'exception de la partie centrale du diagramme où cette erreur est également proche de 0,1 K [7]. L'analyse critique des propriétés thermodynamiques et du diagramme de phases de ces alliages a permis d'accorder les diagrammes calculé et mesuré [7] dans les limites de 0,2 à 0,5 K [9]. Nous avons utilisé dans nos calculs des modèles communs des propriétés selon (5), (6), (9), (10) et la fonction économique (11). Les paramètres de fusion des composants sont déduits de la référence [10]:  $T_K^* = 336,86 + 0,02$  K;  $T_{Rb}^* = 312,47 \pm 0,03$  K;  $S_K^*/R = 0,829 \pm 0,007$ ;  $S_{Rb}^*/R = 0,844 + 0,002$ ;  $R = 8,314$  J mole<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>. Une série de calculs avec différents modèles a été réalisée. Les résultats de l'un d'eux sont consignés dans le tableau 1. La partie gauche du tableau représente les résultats du calcul des compositions du solidus (s) pour les températures expérimentales du liquidus (1), et la partie droite montre les résultats du calcul des températures du solidus pour les compositions données du solidus  $x_0^s$ . On trouvera également dans ce tableau les résultats expérimentaux d'après [7] ( $x_0 = x_0^l = x_0^s$ ). Les facteurs de pondération  $W_i$  dans l'expression [11] sont égaux à l'unité.

On a caractérisé la qualité de la description du diagramme de phase par les valeurs  $\sigma_0$  et  $\sigma_m$  où  $\sigma_0$  est l'écart-type et  $\sigma_m$  est l'écart maximum sur les températures de liquidus et de solidus. Le choix des modèles a été fait à partir du critère d'approximation uniquement pour le liquidus. Si les valeurs  $\sigma_0^l$  et  $\sigma_m^l$  trouvées pour un ensemble de 14 paires expérimentales ( $T_0, x_0$ ) ne dépassaient pas 0,15 K, on estimait que les modèles choisis étaient adéquats. On a, par exemple, pour les résultats du tableau 1:  $\sigma_0^l = 0,05$  K;  $\sigma_m^l = 0,06$  K;  $\sigma_0^s = 0,12$  K;  $\sigma_m^s = 0,16$  K. Comme on le voit, les erreurs sur le solidus sont presque deux fois supérieures à celles du liquidus, mais sont nettement inférieures aux erreurs expérimentales tolérables d'après [7].

Naturellement, de nombreux modèles se sont avérés impropres à la description des données du diagramme de phases [7]. C'est le cas, par exemple, lorsqu'il n'y a qu'un paramètre d'interaction variable dans les relations (7) et (8), lorsque les modèles ne contiennent que des paramètres d'entropies  $b_i$  et lorsqu'il n'y a pas de

**Tableau 1** Données expérimentales [7] et résultats du calcul des coordonnées du liquidus (l) et du solidus (s) du système K-Rb\*

100x <sub>0</sub>	Calcul de x <sup>s</sup> , T d'après x <sub>0</sub> <sup>l</sup>			Calcul de x <sup>l</sup> , T d'après x <sub>0</sub> <sup>s</sup>		
	T <sub>0</sub> , K	T, K	100x <sup>s</sup>	T <sub>0</sub> , K	T, K	100x <sup>l</sup>
0	336,86	336,86	0	336,96	336,86	0
9,90	329,12	329,13	8,20	327,6	327,71	11,85
21,36	321,36	321,40	18,54	319,7	319,65	24,30
30,04	316,53	316,52	27,02	315,0	315,07	32,99
37,52	313,14	313,08	34,75	311,9	312,05	40,12
49,80	309,03	309,07	48,04	308,7	308,71	51,38
58,22	307,58	307,55	57,35	307,44	307,46	59,00
65,04	307,05	307,04	54,83	307,05	307,03	65,22
66,70	307,00	307,00	66,63	306,99	307,00	66,75
67,40	307,02	307,00	67,39	306,98	307,00	67,40
68,15	307,01	307,00	68,20	306,97	307,00	68,10
68,38	307,02	307,01	68,45	306,98	307,01	68,31
69,80	307,02	307,03	69,97	306,99	307,03	69,63
80,00	307,90	307,92	80,64	307,80	307,83	79,36
89,45	309,65	309,66	90,04	309,51	309,53	88,83
1	312,45	312,47	1	312,45	312,47	1

\* Valeurs des paramètres de équations (7)-(10) :  $S_{K/R}^* = 0,829$  ;  $S_{Rb/R}^* = 0,844$  ;  $b_0^s = -0,07424$  ;  $b_1^s = -0,03540$  ;  $a_0^s = 61,9$  K ;  $a_0^l = 142,797$  K.

stabilité et si l'on fait varier  $a_0^l$ ,  $a_0^s$ ,  $b_0^l$  et  $b_0^s$ , la meilleure description du liquidus au sens de (11) correspond alors à  $\sigma_0^l = 0,71$  K et  $\sigma_m^1 = 0,59$  K, ce qui revient à dire que ce modèle n'est pas adapté aux données [7].

Le tableau 2 donne les caractéristiques de certains d'entre les modèles qui décrivent correctement le diagramme de phases [7]. La qualité de la description des équilibres de phases est améliorée par l'augmentation du nombre de paramètres ajustables (comparer par exemple les modèles I et III, II et IV dans le tableau 2). Cependant, l'exactitude insuffisante des calculs commence à se faire sentir pour un nombre d'inconnues de 5 à 6. Le résultat du calcul devient moins bon même par rapport aux modèles les plus simples. Si l'on choisit le modèle d'une façon peu heureuse, ce phénomène se manifestera même avec deux inconnues. Il s'en suit que, d'abord, une bonne description des données expérimentales doit être obtenue, incluant les variantes de résolution du tableau 2, à l'aide de plusieurs combinaisons de trois ou quatre paramètres ajustables. Il est recommandé ensuite d'utiliser pour la résolution toutes les informations thermodynamiques existantes sur les propriétés du système ou de ses constituants, en augmentant en conséquence le nombre de paramètres fixes du modèle et le conditionnement du problème.

Les calculs avec les modèles I et II (Tableau 2) se distinguent des autres variantes citées par le fait que les entropies de fusion des constituants sont traitées en tant que paramètres ajustables. Ces calculs confirment la possibilité de détermination du solidus du système uniquement à partir de son liquidus, sans prise en compte des données thermodynamiques des constituants purs (dont les points de fusion sont connus). Les valeurs de  $S_K^*$ , et de  $S_{Rb}^*$  obtenues (modèles I et II) diffèrent significativement des entropies de fusion des constituants. Ces différences proviennent probablement d'une certaine inexactitude des modèles compensée partiellement par des variations des paramètres de stabilité. En d'autres termes, il y a une corrélation entre les paramètres de stabilité et ceux d'interaction.

Le caractère conventionnel des paramètres d'interaction calculés provient de ce que leur ensemble, sans lien avec les propriétés thermodynamiques des phases,

**Tableau 2** Paramètres des équations (7)-(10) décrivant les valeurs expérimentales du diagramme de phases du système K - Rb suivant [7]

N° du modèle	Paramètres ajustables	Paramètres fixes*	Erreurs sur la description des courbes (l) et (s)	
I	$S_K^*/R = 0,91168$ $S_{Rb}^*/R = 0,84718$ $a_0^l = -64,000$ K $a_1^l = 14,004$ K	—	$\sigma_0^l = 0,07$ $\sigma_0^s = 0,16$	$\sigma_m^l = 0,09$ $\sigma_m^s = 0,22$
II	$S_K^*/R = 0,91168$ $S_{Rb}^*/R = 0,96473$ $a_0^s = 64,000$ K $a_1^s = -13,552$ K	—	$\sigma_0^l = 0,06$ $\sigma_0^s = 0,16$	$\sigma_m^l = 0,08$ $\sigma_m^s = 0,22$
III	$a_0^l = -56,334$ K $a_1^l = 8,165$ K	$S_K^*, S_{Rb}^*$	$\sigma_0^l = 0,10$ $\sigma_0^s = 0,25$	$\sigma_m^l = 0,11$ $\sigma_m^s = 0,32$
IV	$a_0^s = 56,500$ K $a_1^s = -8,386$ K	$S_K^*, S_{Rb}^*$	$\sigma_0^l = 0,08$ $\sigma_0^s = 0,20$	$\sigma_m^l = 0,11$ $\sigma_m^s = 0,26$
V	$a_0^l = -56,358$ K $b_1^l = 0,02664$	$S_K^*, S_{Rb}^*$	$\sigma_0^l = 0,09$ $\sigma_0^s = 0,23$	$\sigma_m^l = 0,12$ $\sigma_m^s = 0,30$
VI	$a_0^s = 56,621$ K $b_1^s = -0,02789$	$S_K^*, S_{Rb}^*$	$\sigma_0^l = 0,08$ $\sigma_0^s = 0,18$	$\sigma_m^l = 0,11$ $\sigma_m^s = 0,24$
VII	$a_0^s = 118,721$ K $a_1^s = -8,851$ K	$S_K^*, S_{Rb}^*$ $a_0^l$	$\sigma_0^l = 0,07$ $\sigma_0^s = 0,14$	$\sigma_m^l = 0,10$ $\sigma_m^s = 0,18$
VIII	$a_0^s = 118,804$ K $b_1^s = -0,02919$	$S_K^*, S_{Rb}^*$ $a_0^l$	$\sigma_0^l = 0,07$ $\sigma_0^s = 0,13$	$\sigma_m^l = 0,10$ $\sigma_m^s = 0,18$

\* Valeurs des paramètres fixes :  $S_K^*/R = 0,829$  ;  $S_{Rb}^*/R = 0,844$  ;  $a_0^l = 61,9$  K. Tous les autres paramètres sont nuls.

permet cependant de décrire correctement les équilibres du système. Ainsi les valeurs  $a_i$  et  $b_i$  (modèles III-VI) ne correspondent pas aux valeurs réelles des composantes enthalpique et entropique de l'énergie de Gibbs, puisqu'il faudrait alors admettre que les propriétés de la solution dépendent du modèle choisi pour les décrire. Cependant il est nécessaire de souligner que le problème de la détermination des coefficients  $a$  et  $b$ , dans les cas cités ci-dessus, est mathématiquement correct dans le cadre du modèle donné, puisqu'on en obtient une solution unique et parfaitement stable.

L'une des causes du caractère fictif des propriétés thermodynamiques déduites du diagramme de phases est la corrélation des paramètres d'interaction de même indice dans les différentes phases. Comme le montrent les données du tableau 2, les différences  $a_0^0 - a_0^1$  dans les modèles III-VIII sont égales respectivement à 56,33 ; 56,50 ; 56,36 ; 56,62 ; 56,82 et 56,90 K. On peut donc choisir arbitrairement l'une des valeurs  $a_0^0$  ou  $a_0^1$  dans les limites de -56 à 62 K et obtenir l'ensemble infini des valeurs numériques des paires de paramètres  $a_0^0, a_0^1$  qui satisfont aux données expérimentales du diagramme de phases. Si l'on fait le choix de  $a_0^1 = 61,9$  K sur la base des mesures calorimétriques des chaleurs de formation des alliages liquides [11], la résolution donne pour valeur optimale  $a_0^1 = 119$  K, ce qui doit correspondre aux valeurs réelles des enthalpies de formation des solutions solides du système  $K-Rb$  (voir les modèles VII et VIII), c'est-à-dire à l'enthalpie de formation des solutions solides

$$H_f^s/R = 119x(1-x) \text{ K} \quad (12)$$

Cela signifie que, près de la température de 60 K, il y a une possibilité de démixion en phase solide à condition naturellement que l'ordre dans les solutions solides ne s'établisse pas plus tôt, avec formation d'une combinaison comme, par exemple, dans les alliages  $Cs-K$ .

## 2.2 Système césium-rubidium

Ce système possède un diagramme de phases du même type que celui du système potassium-rubidium bien qu'il montre des variations un peu plus grandes du rapport  $x^1/x^s$ . La précision des mesures du liquidus, estimée par Goates et al. [7] est au moins de 0,1 K et celle du solidus de 0,5 K. Il faut noter que les courbes de liquidus et de solidus, selon [7], ne se touchent pas au minimum et que le décalage entre elles est de 0,15 K, ce qui n'est pas possible dans un système en équilibre et qu'il faut attribuer aux erreurs systématiques de mesure. Les douze mesures expérimentales de  $x^1(T)$  [7] ainsi que les paramètres de stabilité des constituants [10] ( $T_{Cs}^* = 301,59 \pm 0,02$  K ;  $T_{Rb}^* = 312,47 \pm 0,03$  K ;  $S_{Cs}^*/R = 0,836 \quad 0,002$  ;  $S_{Rb}^*/R = 0,844 \quad 0,002$ ) ont servi de base au calcul de la courbe  $X^s(T)$ . Les

variations de capacités calorifiques à la fusion des métaux alcalins sont négligeables, ce qui justifie l'utilisation des relations simples (9), (10). Plusieurs modèles de propriétés thermodynamiques de solutions liquides et solides permettent de décrire les données expérimentales du liquidus du système avec une précision de 0,04 K, supérieure à celle que donnent les auteurs des mesures de liquidus [7]. L'étude de ce système met bien en évidence tous les problèmes types envisagés précédemment, dus au corrélations entre les différents paramètres des modèles.

La meilleure description du liquidus correspondant aux données de [7] avec trois paramètres ajustables d'interactions à été obtenue à l'aide des relations suivantes ;

$${}^{ex}G_f^l/R = -0,254097Tx(1-x) \tag{13}$$

$${}^{ex}G_f^s/R = (113,8343 - 0,337267T)x^2(1-x) \tag{14}$$

${}^{ex}G_f/R$  étant l'énergie d'excès de Gibbs de la solution solide ou liquide, exprimée en K, et  $x$ , la fraction atomique de rubidium dans la solution. Les résultats des calculs sont consignés dans le tableau 3. Les erreurs types de description des données [7] sont pour le liquidus de 0,04 K et pour le solidus de 0,55 K, le solidus calculé étant déplacé par rapport au solidus expérimental de 0,33 K en moyenne vers les hautes températures. Cet écart ne dépasse pas les limites des erreurs expérimentales [7]. Mais, comme on peut le voir sur le tableau 3, les premiers points du solidus calculé s'écartent des données de [7] de plus de 0,8 K. La même conclusion a été obtenue par optimisation de toutes les propriétés thermodynamiques connues et des équilibres

**Tableau 3** Données expérimentales suivant [7] et résultats du calcul du diagramme de phases du système Cs - Rb

100x <sub>0</sub>	Calcul de x <sup>s</sup> , T d'après x <sub>0</sub> <sup>l</sup>			Calcul de x <sup>l</sup> , T d'après x <sub>0</sub> <sup>s</sup>		
	T <sub>0</sub> , K	T <sub>0</sub> - T	100x <sup>s</sup>	T <sub>0</sub> , K	T <sub>0</sub> - T	100x <sup>l</sup>
0	301,59	—	0	301,59	—	0
10,05	294,89	-0,04	8,54	293,10	-0,82	11,81
20,42	289,45	0,04	18,34	287,60	-0,83	22,70
30,11	285,61	-0,02	28,28	284,40	-0,68	30,11
40,47	283,28	0	39,59	283,05	-0,13	41,33
46,10	282,85	0	45,96	282,66	-0,19	46,23
48,66	282,87	0	48,89	282,70	-0,16	48,43
50,05	282,93	0	50,48	282,78	-0,13	49,63
52,13	283,12	0	52,86	282,88	-0,17	51,41
61,40	285,12	0,01	63,43	284,10	-0,44	59,42
70,02	288,73	-0,02	72,90	287,10	-0,28	67,12
80,16	295,11	0,01	83,21	292,80	-0,06	76,84
90,06	303,12	0	92,16	300,90	-0,06	87,51
1	312,47	—	1	312,47	—	1

de phases de [9]. Les résultats de [9] peuvent être évalués par rapport aux données de [7] par les valeurs suivantes :  $\sigma_0^1 = 0,38$  K ;  $\sigma_m^1 = 0,37$  K ;  $\sigma_0^s = 0,91$  K ;  $\sigma_m^s = 1,0$  K. Il est clair que la description du liquidus de [9] ne convient pas. En effet, les modèles de solutions à trois paramètres  $a_0^s$ ,  $a_0^l$ ,  $a_1^l$  ont été utilisés et la dépendance en température de l'énergie de Gibbs de fusion des constituants est beaucoup plus compliquée qu'avec les relations (9) et (10).

Les relations (13) et (14) ne sont pas courantes puisqu'il s'agit de polynômes incomplets. D'autres ensembles de paramètres, tels que  $(a_0^s, a_0^l, a_1^l)$ ,  $(b_0^s, a_0^l, b_0^l)$  ou  $(a_0^s, a_1^l, a_0^l)$ , bien que plus ordinaires, ne permettent pas de représenter d'une façon correcte le liquidus [7] avec trois inconnues. Néanmoins, si l'on se base sur les expressions suivantes :

$${}^{\text{ex}}G_f^l/R = (-102,7716 + 0,2989564T)x^2(1-x) \quad (15)$$

$${}^{\text{ex}}G_f^s/R = 0,2546154Tx(1-x) \quad (16)$$

**Tableau 4** Données expérimentales suivant [12] et résultats du calcul du diagramme de phases du système Cs-Rb

100x <sub>0</sub>	Calcul de x <sup>s</sup> , T d'après x <sub>0</sub> <sup>l</sup>			Calcul de x <sup>l</sup> , T d'après x <sub>0</sub> <sup>s</sup>		
	T <sub>0</sub> , K	T <sub>0</sub> - T	100x <sup>s</sup>	T <sub>0</sub> , K	T <sub>0</sub> - T	100x <sup>l</sup>
0	301,59	—	0	301,59	—	0
10,03	285,03	-0,17	6,32	274,60	0,11	18,35
20,30	268,84	0,03	14,04	254,00	0,15	32,57
30,01	254,62	0,20	22,38	243,00	0,08	40,16
38,97	243,10	-0,03	31,60	237,30	-0,26	45,14
44,99	237,44	-0,12	39,53	—	—	—
47,98	235,68	-0,12	44,54	234,90	-0,34	49,55
48,98	235,33	-0,09	46,48	234,81	-0,35	50,03
49,98	235,12	-0,06	48,59	234,89	-0,21	50,51
50,49	235,12	0,01	49,75	234,87	-0,22	50,76
50,83	235,13	0,04	50,55	234,91	-0,17	50,92
51,41	235,18	0,08	51,99	234,88	-0,21	51,21
51,98	235,27	0,10	53,50	234,90	-0,20	51,48
52,68	235,46	0,11	55,48	234,84	-0,29	51,83
55,04	236,82	-0,02	63,03	—	—	—
58,72	241,73	-0,13	73,27	234,90	-1,29	54,87
62,44	249,01	0,08	79,37	235,60	-2,00	56,85
70,01	265,72	0,14	86,38	239,80	-0,92	61,30
72,73	271,62	-0,25	88,14	243,30	-2,17	63,08
80,01	289,22	0,23	91,94	258,30	2,24	68,53
90,07	312,80	-0,17	96,13	285,90	2,65	79,16
1	336,86	—	1	336,86	—	1

la qualité de description du diagramme de phases est presque aussi bonne qu'avec les relations (13) et (14) :  $\sigma_0^1 = 0,04$  ;  $\sigma_m^1 = 0,05$  ;  $\sigma_0^s = 0,57$  ;  $\sigma_m^s = 0,85$  K. Il est facile d'observer que (15) et (16) sont très proches de (13) et (14), si l'on intervertit liquide et solide tout en changeant leurs signes. Ce résultats montre avec évidence une forte corrélation (signalée précédemment) les paramètres d'interaction de même ordre (avec les mêmes indices inférieurs) dans les différentes phases. Une telle corrélation explique aussi l'efficacité élevée des modèles  $(a_1^s, b_1^s, b_0^1)$  et  $(b_0^s, a_1^l, b_1^l)$ , comparable à celles des modèles où sont utilisés des paramètres du même ordre pour la description des propriétés des phases liquides et solides (par exemple  $(a_0^s, a_0^l, b_0^l)$ ). Du fait de cette corrélation, les deux paramètres se comportent pratiquement dans les calculs comme une inconnue unique et indépendante.

### 2.3 Système césium-potassium

Les auteurs de la référence [12] estiment avoir déterminé le liquidus de ce système à  $\pm 0,15$  K et le solidus à  $\pm (0,2 - 1)$  K. Cependant, comme dans le cas des alliages césium-rubidium, les valeurs expérimentales des températures de liquidus et de solidus diffèrent au minimum de 0,22 K, c'est-à-dire que les résultats de [12] présentent des erreurs systématiques notables. Une évaluation plus juste de la précision des mesures [12] conduit à admettre 0,3 à 0,4 K pour le liquidus et 1 à 3 K pour le solidus.

Le diagramme de phases du système césium-potassium [12] a déjà été représenté [9] par optimisation des données thermodynamiques avec des erreurs qui ne dépassent pas 1,22 K pour le liquidus et 6,8 K pour le solidus. Les plus grands écarts ont été observés sur le solidus du côté riche en potassium. Les auteurs [9] ont utilisé des modèles à entropie de mélange idéale pour les solutions liquides et solides et cinq paramètres d'interaction enthalpique parmi lesquels trois étaient ajustables.

Nous avons utilisé dans nos propres calculs les paramètres de stabilité indiqués ci-dessus. La minimisation de la fonction (11) a été réalisée sur les 20 mesures expérimentales  $T(x^1)$  de [12]. L'un des modèles acceptables ( $b_0^s = 0,041640$  ;  $b_1^s = 0,556757$  ;  $b_2^s = 2,333806$  ;  $b_3^s = -2,342792$  ;  $a_0^l = -197,4984$  K ;  $a_1^l = 122,5026$  K) décrit les résultats de [12] avec les erreurs suivantes :  $\sigma_0^l = 0,25$  ;  $\sigma_m^l = 0,25$  K ;  $\sigma_0^s = 2,6$  K ;  $\sigma_m^s = 2,9$  K. Les erreurs maximales correspondent au côté riche en potassium (voir tableau 4).

Les calculs ont montré qu'une description correcte du diagramme de phases nécessitait l'introduction dans les modèles de composantes « de haute fréquence » en utilisant les paramètres  $a_i$  ou  $b_i$  avec  $i > 2$ . On peut obtenir une meilleure description du liquidus en compliquant le modèle (en augmentant le nombre des paramètres ajustables). Cependant l'erreur de description du solidus ne diminue guère et peut même augmenter. Ainsi, le modèle optimal avec l'ensemble des

paramètres  $b_0^s$ ,  $b_1^s$ ,  $b_2^s$ ,  $b_3^s$ ,  $b_0^l$ ,  $a_0^l$ ,  $a_1^l$  conduit à  $\sigma_0^l = 0,22$  K ;  $\sigma_m^l = 0,31$  K ;  $\sigma_0^s = 1,7$  K ;  $\sigma_m^s = 4,2$  K, c'est-à-dire qu'il décrit le solidus [12] plus mal que le modèle plus simple cité ci-dessus. Cet exemple montre que la recherche d'une représentation particulièrement fidèle des données initiales peut aboutir à des résultats faux.

### 3. Conclusion

Nous avons montré dans cet article qu'il était possible de calculer les coordonnées des solidus des diagrammes de phases ( $T, x$ ) à partir de celles du liquidus en ignorant totalement les valeurs des fonctions thermodynamiques des phases en présence. Les systèmes alcalins choisis à titre d'exemple se caractérisent surtout par des diagrammes d'équilibre bien connus, ce qui était essentiel pour la vérification de la méthode.

La résolution du problème repose sur la sélection de modèles thermodynamiques satisfaisant aux données connues des équilibres du système. Avec les modèles (5), (6), (9), (10), cette sélection se réduit au choix d'un ensemble concret de paramètres d'interaction ajustables et de paramètres de stabilité. Pour cela, conformément à l'analyse des données expérimentales, on détermine les critères d'une description correcte et on indique notamment les différences admissibles entre les températures d'équilibre calculées et mesurées des solutions liquides et solides de même compositions. On fixe ensuite le nombre de paramètres inconnus dans les équations (7) et (8) et on fait varier l'ensemble suivant les composantes enthalpique ( $a_i$ ) et entropique ( $b_j$ ) de l'énergie de Gibbs en accord avec la phase (les indices supérieurs (s) et (l), le degré des polynômes et les indices inférieurs (i) et (j)) afin de minimiser la fonction (11). Si une description correcte du liquidus n'est pas obtenue, on augmente d'une unité le nombre de paramètres ajustables et la procédure se répète. Il importe en effet que la description correcte soit obtenue avec le nombre minimal d'inconnues.

Les ensembles de paramètres des modèles thermodynamiques utilisés pour la description du diagramme de phases, peuvent ne pas correspondre aux propriétés thermodynamiques réelles. D'ailleurs certaines propriétés thermodynamiques fictives n'apparaissent pas lors de l'approche examinée puisque ces propriétés ne sont utilisées qu'aux étapes intermédiaires du calcul et n'entrent pas dans le résultat final c'est-à-dire dans les coordonnées des lignes d'équilibre. La complexité du choix des modèles réels des fonctions thermodynamique est principalement due à une forte corrélation entre les paramètres des modèles : corrélation entre les composantes entropiques et enthalpiques, entre les paramètres correspondants des différentes phases, entre les paramètres d'interaction et de stabilité des constituants.

Les corrélations indiquées facilitent le choix des modèles adéquats mais la thermodynamique de la solution reste alors indéterminée. L'utilisation de toute l'information supplémentaire concernant les propriétés des phases allège le choix du modèle qualitatif mais n'améliore pas l'accord quantitatif entre l'expérience et le calcul puisque dans ce cas le nombre de paramètres ajustables se réduit. On a pu comparer précédemment les résultats obtenus par notre méthode et par l'optimisation des propriétés pour les mêmes systèmes de référence [9].

Plus les fonctions  $T(x^1)$  et  $T(x^s)$  sont proches les unes des autres, plus l'une d'elle peut être calculée avec précision à partir de l'autre. Par contre, les propriétés thermodynamiques sont plus difficiles à déterminer séparément pour chacune des phases en équilibre. La méthode proposée donne des résultats satisfaisants même dans le cas de grandes différences entre les valeurs des coefficients de distribution ( $x^1/x^s$ ) comme, par exemple, pour le système potassium-sodium. On peut l'utiliser pour l'estimation de parties manquantes des diagrammes à partir des fragments connus, pour la vérification de la cohérence des données expérimentales avec les équilibres de phases ou pour leur traitement en commun avec les données thermodynamiques. Néanmoins, il faut noter que dans le problème envisagé ou dans tout autre, la qualité du résultat dépend non seulement des données objectives, mais aussi de la pratique et de l'intuition du chercheur.

\* \* \*

Remerciements — L'auteur exprime sa gratitude au Dr. V. Vassiliev pour la traduction de cet article en français.

## Bibliographie

- 1 G. F. Voronin, In: Physical Chemistry. Modern Problems, Khimiya, Moscow, 1984, p. 112.
- 2 D. M. Kudrat, Met. Trans., 17 A (1986) 1471.
- 3 G. F. Voronin, in: Mathematical Problems of Phase Equilibria, Nauka, Novosibirsk, 1983, p. 3.
- 4 J.-O. Andersson et al., CALPHAD, 11 (1987) 93.
- 5 H. Oonk, K. Blok, B. van de Koot et N. Brouwer, CALPHAD, 5 (1981) 55.
- 6 J. A. Bouwestra et H. A. J. Oonk, CALPHAD, 6 (1982) 11.
- 7 J. R. Goates, J. B. Ott et E. Delawerde, Trans. Far. Soc., 67 (1971) 1612.
- 8 J. B. Ott, J. R. Goates, D. R. Anderson et H. T. Hall, Trans. Far. Soc., 65 (1969) 2870.
- 9 C. W. Bale et A. D. Pelton, Bull. Alloy Phase Diagr., 4 (1983) 379, 385, 382.
- 10 L. V. Gurvich, I. V. Veits, V. A. Medvedev et al., Thermodynamic Properties of Individual Substances. Vol. 4, Nauka, Moscow, 1982.
- 11 T. Yokokawa et O. J. Kleppa, J. Chem. Phys., 40 (1964) 46.
- 12 J. R. Goates, J. B. Ott et H. T. Hall, J. Chem. Eng. Data, 71 (1971) 83.

**Zusammenfassung** — Es wurde ein numerisches Rechenverfahren zur Berechnung der Zusammensetzung zweier im Gleichgewicht befindlichen Phasen für den Fall gegeben, daß die Zusammensetzung der einen Phase eine gegebene Funktion der Temperatur ist. Für das empfohlene Verfahren ist die Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften der Phasen nicht notwendig. Merkmal dieses Herangehens ist, daß während der Zwischenrechnungsschritte die Möglichkeit besteht, fiktive thermodynamische Funktionen anzuwenden. Das Verfahren wurde zur Berechnung des Solidus in Phasendiagrammen der Systeme Kalium-Rubidium, Kalium-Cäsium und Cäsium-Rubidium aus experimentellen Liquidusdaten angewendet.

**Резюме** — Предложен численный метод расчета состава двух находящихся в равновесии растворов, когда состав одного из них является функцией температуры. В предложенном методе термодинамические свойства фаз неизвестны. Особенностью данного подхода является возможность использовать фиктивные термодинамические функции на промежуточной стадии расчета. Метод был использован для расчета солидуса на фазовых диаграммах систем калий-рубидий, калий-цезий и цезий-рубидий, исходя из экспериментальных данных ликвидуса.