

ESTIMATION DES POTENTIELS CHIMIQUES DE MELANGE ET DES CHALEURS LATENTES DE FUSION A PARTIR DES DIAGRAMMES BINAIRES LIQUIDES-SOLIDES

A. Ait-Kaci¹, J. C. Merlin² et J. C. David³

¹ UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE, LABORATOIRE DE THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS, B.P. 139 DAR-EL-BEIDA ALGER, ALGERIE

² UNIVERSITE DE LYON I, LABORATOIRE DE CHIMIE ANALYTIQUE I, 43 BD. DU 11 NOVEMBRE 1918, 69622 VILLEURBANNE, FRANCE

³ U.E.R. SCIENCES; 23, RUE DU DOCTEUR PAUL MICHELON, 42100 SAINT-ETIENNE FRANCE

(Reçu le 10 Avril, 1991)

The simultaneous estimation of chemical potentials of mixing and the latent heat of fusion of the pure constituents from liquid-solid equilibrium data of binary mixing is rather difficult. Since the activity coefficients change before the considered molar fraction and the temperature. Moreover chemical reaction may occur in the binary mixing therefore the application of the Gibbs-Duhem relation becomes impossible.

The activity, the latent heat of fusion in the pure state and the ΔC_p of fusion of NaI from the experimental data of the diagram of fusion of NaI - NaIO₃ were calculated. The application of the results obtained near the eutectic point allowed the determination of the latent heat of fusion of the pure NaIO₃. When the expression of the activity becomes complicated, the experimental data of heat of mixing in addition to the data obtained from the equilibrium of fusion were applied.

L'estimation simultanée des expressions des potentiels chimiques et des chaleurs latentes de fusion des constituants d'un mélange à partir des équilibres de phases est un problème très intéressant mais impossible à résoudre dans la majorité des cas.

Supposons un mélange binaire donnant des courbes d'équilibre liquide-solide avec eutectique sans miscibilité à l'état solide; l'expérience nous permet d'avoir une approche de la relation $L(x, T)$ représentant l'équation du liquidus en fonction du titre et de la température d'équilibre, si nous connaissons par ailleurs l'expression mathématique exacte $L(x, T)$ et l'estimation correcte de ces différents paramètres; les points expérimentaux

*John Wiley & Sons, Limited, Chichester
Akadémiai Kiadó, Budapest*

seront très proches de la courbe ainsi calculée; certains paramètres ayant une influence minimale, une grande incertitude sur les valeurs n'aura pratiquement pas de conséquence.

Inversement, une relation $L(x, T)$ déterminée à partir des seules valeurs expérimentales rendra très rarement compte des propriétés du mélange, même au voisinage du liquidus. Dans ce cas x et T ne sont pas indépendants et il existe de nombreuses relations $L_i(x, T)$ rendant compte de l'équation du liquidus, même si les points expérimentaux sont suffisamment nombreux et déterminés avec une grande précision.

La solution réelle $L(x, T)$ étant compatible avec les lois des solutions, en particulier avec la relation de Gibbs–Duhem, si l'équation trouvée permet d'interpréter correctement l'autre branche du liquidus nous pourrions l'admettre comme acceptable, ceci ne sera réalisable dans la pratique que si nous supposons une forme analytique correcte de $L(x, T)$ avec peu de paramètres. En effet l'application de la relation de Gibbs–Duhem entraîne que des paramètres ayant une contribution négligeable (donc très mal estimés) pour une branche du liquidus, deviennent importants pour le calcul de l'autre branche.

Equation générale du liquidus:

La courbe de l'équilibre:

$$i \text{ solid pur} \rightleftharpoons i \text{ liquid mixte}$$

est donnée par:

$$\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} = \frac{\Delta H_{fi}}{RT^2} \quad (1)$$

Après intégration, nous obtenons l'équation de Schröder Van Laar:

$$\ln \frac{a_i^o}{a_i} = \frac{\Delta H_{fi}^o}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^o} \right] + \frac{C_{pi}^l - C_{pi}^s}{R} \left[\ln \frac{T_i^o}{T} + 1 - \frac{T_i^o}{T} \right] \quad (2)$$

ΔH_{fi}^o ; T_i^o sont l'enthalpie et la température de fusion du composé i pour une activité égale à a_i^o .

a_i est l'activité du composé i à la température d'équilibre de fusion T .

$C_{p_i}^l$, $C_{p_i}^s$ sont les capacités calorifiques molaires à pression constante de i liquide et i solide.

Expression de a_i :

$$a_i = \gamma_i x_i$$

avec γ_i qui tend vers 1 quand x_i tend vers 1.

L'expression du coefficient d'activité γ_i étant donnée par l'énergie libre partielle molaire d'excès du composé i dans le mélange:

$$RT \ln \gamma_i = \alpha (x_i, T) (1-x_i)^2$$

Pour un mélange binaire l'équation (1) s'écrit:

$$\begin{aligned} \Delta H_{f1}^{\circ} + (C_{p1}^l - C_{p1}^s) (T - T_1^{\circ}) = x_2^2 \left[T \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_{x_1} - \alpha \right] + RT^2 \left(\frac{dx_1}{dT} \right) \\ + T \left(\frac{dx_1}{dT} \right) x_2 \left[x_2 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x_1} \right)_T - 2\alpha \right] \end{aligned} \quad (3)$$

et l'équation (2) devient dans le cas d'équilibre avec les corps purs ($a_1^{\circ} = 1$; T_1° est la température de fusion de 1 pur):

$$- \alpha x_2^2 = \Delta H_{f1}^{\circ} \left[1 - \frac{T}{T_1^{\circ}} \right] + (C_{p1}^l - C_{p1}^s) \left[T \ln \frac{T_1^{\circ}}{T} + T - T_1^{\circ} \right] + RT \ln x_1 \quad (4)$$

Les relations (3) et (4) seront selon le cas facile à résoudre ou non.

Si α est indépendant de x et de T

nous avons:

$$\Delta H_{f1}^{\circ} + \Delta C_{p1} \left[T - T_1^{\circ} \right] = \frac{RT^2}{x_1} \left(\frac{dx_1}{dT} \right) - \alpha x_2 \left[x_2 + 2T \left(\frac{dx_1}{dT} \right) \right]$$

et

$$\Delta H_{f1}^{\circ} \left[1 - \frac{T}{T_1^{\circ}} \right] + \Delta C_{p1} \left[T \ln \frac{T_1^{\circ}}{T} + T - T_1^{\circ} \right] = -RT \ln x_1 - \alpha x_1^2$$

La détermination simultanée des 3 paramètres ΔH_{f1}° , ΔC_{p1} et α ne pose pas de difficultés si les points expérimentaux sont nombreux, précis et suffisamment dispersés.

De plus l'application de la relation de Gibbs–Duhem nous permet de calculer ΔH_{f2}° puisque nous avons:

$$RT \ln \gamma_2 = \alpha x_1^2$$

Il vient dans ce cas, au point eutectique:

$$\Delta H_{f2} = \frac{x_1 \left[2T \left(\frac{dx_1}{dT} \right)_2 + x_1 \right]}{x_2 \left[2T \left(\frac{dx_2}{dT} \right)_1 + x_2 \right]} \left[\Delta H_{f1} - \frac{RT^2}{x_1} \left(\frac{dx_1}{dT} \right)_1 \right] + \frac{RT^2}{x_2} \left(\frac{dx_1}{dT} \right)_2$$

$\left(\frac{dx_1}{dT} \right)_1$; $\left(\frac{dx_2}{dT} \right)_2$ étant les valeurs absolues des pentes des liquidus 1 et 2 au point eutectique.

Cas des solutions athermiques:

$$T \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_x = \alpha$$

Il vient, si α est indépendant de x :

$$\Delta H_{f1}^{\circ} + \Delta C_{p1} (T - T_1^{\circ}) = \frac{RT^2}{x_1} \left(\frac{dx_1}{dT} \right) - 2\alpha x_2 T \left(\frac{dx_1}{dT} \right)$$

et au point eutectique nous avons la même relation que pour les solutions parfaites [1].

$$\Delta H_{f2} = \frac{x_1 \left(\frac{dx_1}{dT} \right)_2}{x_2 \left(\frac{dx_2}{dT} \right)_1} \Delta H_{f1}$$

Si α est dépendant de T et de x ,

nous ne pourrions déterminer α que si nous connaissons par exemple les paramètres du développement de α à T donné, ces paramètres pouvant être déterminés à partir de la connaissance de l'enthalpie de mélange en fonction de x à T donné.

De plus, l'application de la relation de Gibbs-Duhem peut s'avérer délicate.

Exemple: Posons

$$\alpha_1 = A_0(T) + A_1(T)x_2 + A_2(T)x_2^2 + A_3(T)x_2^3 + A_4(T)x_2^4 + \dots$$

avec: $A_i(T) = A_i - \beta_i T$

Il vient:

$$\alpha_2 = \sum_{j=0}^m B_j(T)x_1^j$$

avec $B_j = (-1)^j \sum_{i=j}^{i=n} C_j^i \frac{i+2}{j+2} \cdot A_i$

soit

$$B_0(T) = A_0(T) + \frac{3}{2}A_1(T) + 2A_2(T) + \frac{5}{2}A_3(T) + 3A_4(T) + \dots$$

$$B_1(T) = - \left[A_1(T) + \frac{8}{3}A_2(T) + 5A_3(T) + 8A_4(T) + \dots \right]$$

$$B_2(T) = A_2(T) + \frac{15}{4}A_3(T) + 9A_4(T)$$

$$B_3(T) = - \left[A_3(T) + \frac{24}{5}A_4(T) + \dots \right]$$

$$B_4(T) = A_4(T) + \dots$$

une erreur sur $A_4(T)$ entraîne une erreur appréciable sur les coefficients $B_i(T)$.

Si nous connaissons l'enthalpie de mélange en développement de Redlich Kister

$$\Delta H^E = \left[\sum_{i=0}^n a_i (x_1 - x_2)^i \right] x_1 x_2$$

nous pouvons déterminer les A_i et les B_i en écrivant que

$$h_1^E = -T^2 \frac{\partial \left(\frac{\alpha_1 x_2^2}{T} \right)}{\partial T} = \Delta H^E - x_2 \frac{\partial \Delta H^E}{\partial x_2}$$

$$h_2^E = \frac{\Delta H^E - x_1 h_1^E}{x_2}$$

Il vient:

$$h_1^E = \sum_{i=0}^n a_i \sum_{r=0}^i C_r^i \left[(-2)^r (r+1) x_2^r - (-2)^r r x_2^{r-1} \right] x_2^2$$

soit:

$$h_1^E = \left[\sum_{i=0}^n A_i x_2^i \right] x_2^2$$

$$\text{avec } A_i = (-2)^i (i+1) \left[\sum_{j=1}^n C_j^i a_j + 2 \sum_{j=1+i}^n C_{j+1}^i a_j \right]$$

soit:

$$A_i = (-2)^i \sum_{j=1}^n C_j^i (2j+1-i) a_j$$

Nous avons finalement:

$$A_0 = a_0 + 3a_1 + 5a_2 + 7a_3 + 9a_4$$

$$A_1 = -[4a_1 + 16a_2 + 36a_3 + 64a_4]$$

$$A_2 = 12a_2 + 60a_3 + 168a_4$$

$$A_3 = - [32a_3 + 192a_4]$$

$$A_4 = 80a_4$$

et

$$B_0 = a_0 - 3a_1 + 5a_2 - 7a_3 + 9a_4$$

$$B_1 = 4a_1 - 16a_2 + 36a_3 - 64a_4$$

$$B_2 = 12a_2 - 60a_3 + 168a_4$$

$$B_3 = 32a_3 - 192a_4$$

$$B_4 = 80a_4$$

En posant

$$B = 2x_2T \left(\frac{dx_1}{dT} \right)$$

$$A(x, T) = \frac{RT^2}{x_1} \left(\frac{dx_1}{dT} \right) - A_0 [B + x_2^2] - A_1 x_2 \left[\frac{3}{2} B + x_2^2 \right] \\ - A_2 x_2^2 [2B + x_2^2] - A_3 x_3 \left[\frac{5}{2} B + x_2^2 \right]$$

La relation (3) s'écrit:

$$\Delta H_{fi}^0 = A(x, T) + \Delta C_{p1} (T_{i0}^0 - T) \left[\beta_0 + \frac{3}{2} \beta_1 x_1 + 2\beta_2 x_2^2 + \frac{5}{2} \beta_3 x_2^3 + \dots \right] BT$$

Les coefficients β peuvent être théoriquement calculés, nous remarquons cependant l'incertitude sur $A(x, T)$ d'une part et lorsque B varie peu, l'interaction entre β_0 et ΔC_p . Les coefficients ainsi déterminés peuvent rendre compte globalement des variations de l'enthalpie libre d'excès du composé considéré, dans le liquide, mais non de celle de l'autre constituant; l'application de la relation de Gibbs-Duhem ayant toutes les chances de conduire à des coefficients erronés, il faut dès lors traiter indépendamment les deux branches du liquidus.

Application au système NaI–NaIO₃ [2]

Le diagramme de fusion du système NaI–NaIO₃ a été déterminé expérimentalement par J. C. Remy [3, 4], les données sont regroupées dans le tableau suivant; nous y notons le titre molaire de NaI, la température T_1 de solidification commerciale et la température T_E de l'eutectique.

x NaI	T_1 °C	T_E °C	x NaI	T_1 °C	T_E °C
0.029	420	309	0.494	402	320
0.106	414	316	0.601	478	318
0.122	412	312	0.623	491	317
0.203	395	320	0.660	506	315
0.291	372	320	0.695	530	312
0.355	346	318	0.730	544	311
0.410	329	320	0.876	611	306
0.422	343	320	0.893	614	308
0.423	346	318	0.923	626	314
0.488	396	320	0.940	636	304
0.493	398	320	0.990	650	312

La température de fusion de NaI pur étant de 653°, celle de NaIO₃, obtenue par extrapolation, est de 422°.

Du fait de la décomposition de NaIO₃, la courbe du liquidus de l'iodate tend à être horizontale au voisinage du corps pur, il est impossible d'estimer sa chaleur latente de fusion par cryométrie, par contre au voisinage du point eutectique, si la décomposition de NaIO₃ est négligeable, nous pouvons, à condition de connaître l'activité de l'iodate, effectuer un calcul d'estimation.

Pour cela nous allons montrer qu'il est possible de trouver une forme simple de l'enthalpie libre d'excès de NaI, valable au voisinage du point eutectique.

Posons pour NaI:

$$\ln \gamma_2 = \frac{a_0 + b_0 T}{RT} (1 - x_2)^2$$

$$\Delta C_{p2} = a + bT$$

L'analyse des points expérimentaux nous donnent:

$$T(\text{K}) = 56.48 + 1818.94x_2 - 1208.01x_2^2 - 201.24x_2^3 + 840.96x_2^4 - 371.82x_2^5$$

La relation (3) s'écrit:

$$\begin{aligned} \Delta H_{f_2}^0 = & a (T_{20}^0 - T) + \frac{b}{2} (T_{20}^0 - T^2) + \frac{RT^2}{x_2} \left(\frac{dx_2}{dT} \right) \\ & - a_0 \left[2x_1T \left(\frac{dx_2}{dT} \right) + x_1^2 \right] - 2b_0x_1T^2 \left(\frac{dx_2}{dT} \right) \end{aligned}$$

Soit pour les valeurs de x_2 égales à:

$$0.4; 0.45; 0.5; 0.55; 0.6$$

$$a = -1.07 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$b = 2.04 \cdot 10^{-3} \text{ cal} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$a_0 = 4012.7 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$b_0 = 3.564 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta H_{f_2}^0 = 4990 \approx 5000 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La littérature [5] donne $5300 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Nous acceptons donc ce résultat et nous l'appliquons à l'étude du liquide coté NaIO_3 .

Nous avons

$$\begin{aligned} T(\text{K}) = & -609.41 + 3749.981x_1 - 2739.91x_1^2 \\ & - 2010.58x_1^3 + 3753.86x_1^4 - 1448.89x_1^5 \end{aligned}$$

En posant:

$$\Delta C_{p1} = a_1 + b_1T$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{a_0 + b_0T}{RT} (1 - x_2)^2$$

il vient

$$\Delta H_{f_1}^{\circ} = a_1 [T_{10} - T] + \frac{b_1}{2} [T_{20}^2 - T^2] + \frac{RT^2}{x_1} \left(\frac{dx_1}{dT} \right) - a_0 \left[2x_2T \left(\frac{dx_1}{dT} \right) + x_2^2 \right] - 2b_0x_2T^2 \left(\frac{dx_1}{dT} \right)$$

Soit

$$\Delta H_{f_1}^{\circ} - a_1 T_{10} - \frac{b_1}{2} T_{10}^2 = C_1 = -a_1 T - \frac{b_1}{2} T^2 + A_T$$

Pour $x_1 = 0.6; 0.625; 0.650; 0.675; 0.7$

nous trouvons

$$a_1 = -193 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$b_1 = 0.352 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-2}$$

Le calcul de $\Delta H_{f_1}^{\circ}$ se fait à partir de l'équation (4) en posant T_{10} et x_{10} comme inconnues.

$$\left[1 - \frac{T}{T_{10}} \right] \Delta H_{f_1}^{\circ} = -RT \ln \frac{x_1}{x_{10}} - a_1 \left[T - T_{10} + T \ln \frac{T_{10}}{T} \right] + \frac{b}{2} \left[T_{10} - T \right]^2 - RT \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_{10}}$$

soit en combinant

$$\frac{\Delta H_{f_1}^{\circ} + (a_0 + b_0 T_{10}) (1 - x_{10})^2}{T_{10}} + R \ln x_{10} - a_1 \ln T_{10} - b_1 T_{10} = C_2$$

$$C_2 = \frac{A_T}{T} + R \ln x_1 - a_1 \ln T - b_1 T + \frac{a_0 + b_0 T}{T} (1 - x_1)^2$$

En posant $x_{10} = 1$ nous en déduisons:

$$T_{10} = 707 \text{ K (au lieu de 695 K);}$$

$$\Delta H_{f_1}^{\circ} \approx 8200 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

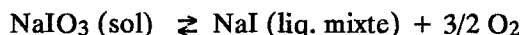
Ce qui correspond à la mesure expérimentale de J. C. Remy. Remarquons que du fait de l'incertitude sur a_1 et b_1 , l'erreur sur $\Delta H_{f_1}^{\circ}$ est trop grande pour calculer avec précision T_{10} et x_{10} .

En posant $T_{10} = 695$ K:

$$\Delta H_{f_1}^{\circ} \approx 7500 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } x_{10} \approx 0.91$$

Les valeurs très fortes de a_1 et b_1 (incompatibles avec un ΔC_p de fusion) viennent du fait que le milieu est le siège de plusieurs réactions chimiques.

Si nous n'avions que l'équilibre:



PO_2 étant fixé, le système serait invariant dans le domaine d'existence de cet équilibre, mais nous avons ici, du fait de la présence de vapeur d'eau, formation de soude et d'iode, ce qui fait que nous sommes ramenés au système Na-I₂-O₂ complet, système monovariant à PO_2 fixé. Les valeurs fortes de a_1 et b_1 peuvent traduire le fait que nous avons réaction chimique mais aussi que dans le calcul de l'enthalpie libre d'excès de NaIO_3 nous n'avons tenu compte que de la présence de NaI.

Application aux systèmes binaires α -picoline + alcanes + cyclohexane: (figs 1, 2, 3)

A. Ait-Kaci [6, 7] a étudié les équilibres liquide-solide et les enthalpies de mélange de nombreux systèmes α -picoline + hydrocarbures. L'allure de certaines des courbes obtenues, lui fait supposer une démixtion dans le liquide surfondu. Nous proposons de montrer que l'estimation des enthalpies libres d'excès de ces mélanges est en accord avec cette hypothèse.

Les enthalpies de mélange trouvées expérimentalement peuvent se mettre sous la forme:

$$\Delta H^B = \left[a_0 + a_1 (x_1 - x_2) + a_2 (x_1 - x_2)^2 \right] x_1 x_2.$$

L'indice 1 étant chaque fois réservé au solvant commun α -picoline.

Si nous posons:

$$\alpha_1 = (A_0 - \alpha_{00}T) + (A_1 - \alpha_{11}T)x_2 + (A_2 - \alpha_{22}T)x_2^2.$$

$$\alpha_2 = (B_0 - \beta_{00}T) + (B_1 - \beta_{11}T)x_1 + (B_2 - \beta_{22}T)x_1^2.$$

Nous avons:

$$A_2 = B_2 = 12a_2$$

$$A_1 = -4(a_1 + 4a_2); \quad B_1 = 4(a_1 + 4a_2).$$

$$A_0 = a_0 + 3a_1 + 5a_2; \quad B_0 = a_0 - 3a_1 + 5a_2..$$

Et l'équation du liquidus s'écrit:

$$\alpha_1 = \Delta H_{f1}^0 \frac{(T/T_0 - 1)}{x_2^2} - \frac{RT \ln x_1}{x_2^2} - \frac{\Delta C_{p1}}{x_2^2} \left(T - T_0 + T \ln \frac{T_0}{T} \right)$$

Soit:

$$\alpha_{00} + \alpha_{11}x_2 + \alpha_{22}x_2^2 = \left(\frac{R \ln x_1}{x_2^2} + \frac{A_0 + A_1x_2 + A_2x_2^2}{T} \right) - \frac{\Delta H_{f1}^0}{x_2^2} \left(\frac{1}{T_0} - 1 \right)$$

En négligeant le terme ΔC_p (les écarts de température étant faibles), ls vient finalement:

$$\alpha_{00} + \alpha_{11}x_2 + \alpha_{22}x_2^2 = A + B \Delta H_{f1}^0.$$

Notre but étant purement démonstratif, nous n'avons pas fait des calculs statistiques pour déterminer les paramètres, nous avons pris des points expérimentaux et nous avons vérifié qu'avec ces derniers la valeur de ΔH_{f1}^0 calculée variait peu le long du liquidus.

Nous n'avons pas utilisé l'équation (3) car il est difficile de trouver une équation $x(T)$ rendant compte de l'allure de la courbe d'équilibre.

Etude du système α -picoline- nC_6 : (fig. 1)

Nous avons en $J \cdot mol^{-1}$:

$$a_0 = 4862.8$$

$$a_1 = -507.9$$

$$a_2 = 911.8$$

Soit:

$$A_0 = 7898.1$$

$$A_1 = -12557.2$$

$$A_2 = 10941.6$$

Les points expérimentaux du diagramme de fusion sont:

x_1	T, K	x_1	T, K
1	206.3	0.238	197.6
0.9	202.81	0.122	191.16
0.863	201.93	0.586	199.5
0.287	198.64	0.141	193

Nous avons considéré les points:

$$x_1 = 0.9; 0.863; 0.586; 0.238; 0.122.$$

Considérés comme exacts. Le calcul donne:

$$\begin{aligned}\alpha_{00} &= 16.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}; \\ \alpha_{11} &= -46.12 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}; \\ \alpha_{22} &= 42.57 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Et $\Delta H_{f1}^0 \approx 8000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La chaleur latente de fusion de l' α -picoline, déterminée par cryométrie étant égale à $2079 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ [6] soit $8700 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Calcul du point critique supérieur de démixtion:

En ce point nous avons:

$$\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_2} = \frac{\partial^2 \ln a_1}{\partial x_2^2} = 0$$

Ce qui donne le système d'équations T et x :

$$\begin{aligned}T_c &= \frac{2A_0 + 6A_1x_2 + 12A_2x_2^2}{\frac{R}{x_2^2} + 2\alpha_{00} + 6\alpha_{11}x_2 + 12\alpha_{22}x_2^2} \\ T_c &= \frac{2A_0 + 3A_1x_2 + 4A_2x_2^2}{\frac{R}{x_1x_2} + 2\alpha_{00} + 3\alpha_{11}x_2 + 4\alpha_{22}x_2^2}\end{aligned}$$

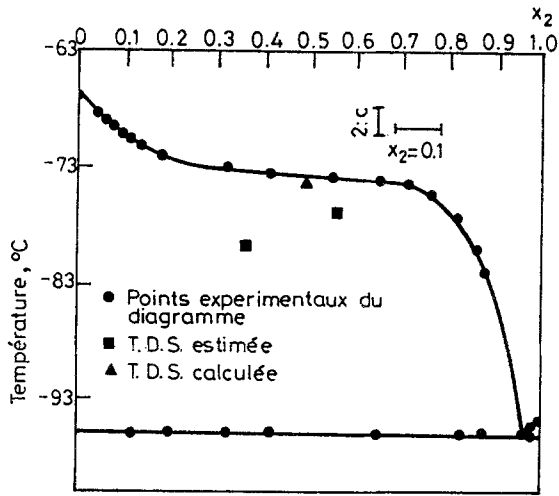


Fig. 1 Diagramme de solubilité du système α -picoline 1 + *n*-hexane 2

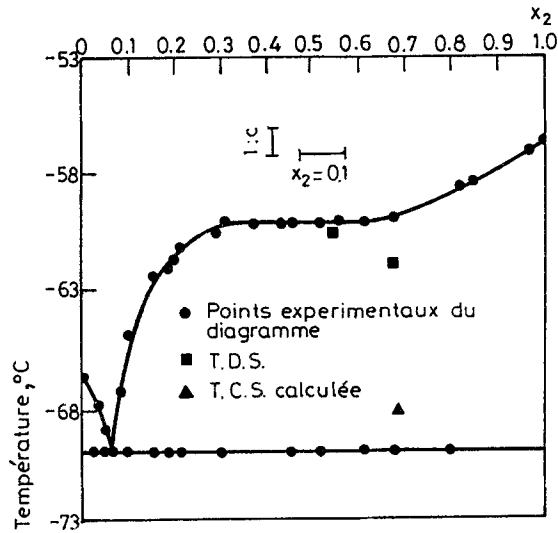


Fig. 2 Diagramme de solubilité du système α -picoline 1 + *n*-octane 2

L'application au système α -picoline-*n*-hexane nous donne pour coordonnées du point critique:

$$x_1 = 0.508$$

$$T_c = 199.31 \text{ K} \quad \text{ou} \quad -73.85^\circ$$

C'est à dire pratiquement sur le liquidus (fig. 1).

*Etude du système α -picoline-*n*-octane: (fig. 2).*

$$\frac{\Delta H^E}{x_1 x_2} \quad (\text{en } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = [5632 - 324.5(x_1 - x_2) + 985.4(x_1 - x_2)^2]$$

x_1	T, K
0	216.37
0.025	215.91
0.180	214.69
0.710	212.49
0.810	211.19

Nous trouvons, en négligeant la contribution des ΔC_p :

$$\alpha_2 = (11532.5 - 19.28T) - (17064.4 - 29.93T)x_1 + (11824.8 - 20.12T)x_1^2 \quad \text{en } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

et pour coordonnées du point critique de démixtion:

$$\begin{aligned} x_1 &= 0.318 \\ T &= 204.8 \text{ K} \end{aligned}$$

A $T = 213 \text{ K}$, le calcul de l'activité de l'octane dans l' α -picoline nous

x_2	a_2
0.8	0.908
0.7	0.898
0.6	0.889
0.5	0.875
0.4	0.853

donne :

Nous remarquons que α_2 varie peu quand x_2 varie de 0.8 à 0.5, ce qui est en accord avec l'allure du liquidus.

La chaleur latente de fusion du *n*-octane trouvée est égale à $4715 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$, en bon accord avec la valeur de $4957 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$ signalée dans la littérature [8].

Etude du système α -picoline-cyclohexane: (fig. 3)

$$\frac{\Delta H^E}{x_1 x_2} \text{ (en } \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)} = 5023.68 - 1087.91(x_1 - x_2) + 693.81(x_1 - x_2)^2$$

x_2	T, K
0.937	265.67
0.886	257.81
0.716	239.90
0.480	226.96
0.273	210.66
1	279.47

En considérant les points expérimentaux:

Nous trouvons, en négligeant l'influence de ΔC_p :

$$\alpha_2 = (8325.7 - 16.5T) + (37501.3 - 209.5T)x_1 + (11756.5 - 42T)x_1^2 \text{ en } \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La chaleur latente de fusion du cyclohexane trouvée est égale à $2.4 \text{ K}\cdot\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce qui est en bon accord avec les données de la littérature [9] $2.63 \text{ K}\cdot\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Les coordonnées du point critique de démixtion sont:

$$x_1 = 0.48$$

$$T = 219.6 \text{ K}$$

Soit nettement en dessous du liquidus (fig. (3)).

Des essais d'application de la méthode de calcul aux données des systèmes α -picoline-isooctane et α -picoline-*n*-heptane n'ont pas donné les

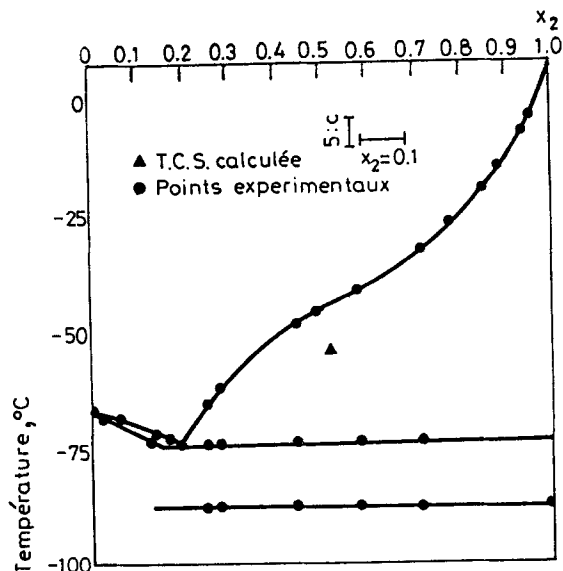


Fig. 3 Diagramme de solubilité du système α -picoline 1 + cyclohexane 2

résultats souhaités du fait de l'imprécision des données expérimentales (le système α -picoline-isooctane donne un liquidus pratiquement horizontal si bien que les points expérimentaux exploitables sont peu nombreux). Une autre approche du problème pourra peut être le résoudre; en formulant les enthalpies d'excès à partir de considérations plus théoriques, nous pouvons espérer diminuer le nombre de paramètres à déterminer.

Conclusion

Il s'avère, à la suite de cette étude, que le calcul des grandeurs thermodynamiques à partir des diagrammes de phases liquide-solide, peut être mené facilement, avec des chances de succès lorsque l'expression des coefficients d'activité est simple, c'est à dire lorsque leur calcul nécessite peu de paramètres. Il est alors possible d'estimer les enthalpies de fusion des corps purs en étudiant les courbes d'équilibre au voisinage du point eutectique. Lorsque l'estimation de l'enthalpie libre d'excès nécessite la connaissance simultanée des paramètres dépendant de la fraction molaire et de la température, des données expérimentales supplémentaires sont indispensables.

L'utilisation simultanée des données sur les enthalpies de mélange et sur les courbes d'équilibre liquide-solide, permettent dans certains cas de résoudre le problème et de prévoir l'existence de lacunes de miscibilité dans le liquide surfondu en utilisant des développements type Redlich-Kister pour les enthalpies libres partielles d'excès. Les systèmes binaires non résolus doivent être traités en utilisant des données supplémentaires sur les volumes d'excès par exemple et surtout en faisant une approche plus théorique des solutions réelles (approximation zéro et approximation quasi-chimique), ce travail ayant été mené parallèlement par A. Ait-Kaci et H. V. Kehiaian [9].

Bibliographie

- 1 J. Bousquet et M. Dode, C. R. Acad. Sc., 1954 pp. 238-890.
- 2 A. Ait-Kaci, Rapport de D. E. A., Alger, 1975.
- 3 J. C. Remy, Thèse Doctorat Ingénieur, Lyon, 1963.
- 4 J. C. Remy, Thèse Doctorat es-sciences, Lyon, 1967.
- 5 Petit. La cryométrie à haute température et ses applications. Masson Ed. Paris 1965.
- 6 A. Ait-Kaci, Thèse de Doctorat 3ème cycle, Lyon, 1979.
- 7 A. Ait-Kaci et J. C. Merlin, Int. Data Ser., Ser. A, Sel. Data Mixtures, (1979) 67.
- 8 Finke-Gross and Al. Physico-chemical constants of Pure organic compounds. Timmermans, Vol. II (1965).
- 9 A. Ait-Kaci, Thèse Doctorat es-sciences, Lyon, 1982.

Zusammenfassung — Eine simultane Schätzung der chemischen Potentiale von Mischvorgängen und der Schmelzwärme der reinen Komponenten aus Liquid-Solid-Gleichgewichtsdaten von binären Mischvorgängen ist recht schwer, da sich eher die Aktivitätskoeffizienten ändern als die betrachteten Molenbrüche und die Temperatur. Außerdem können sich bei den binären Mischvorgängen chemische Reaktionen abspielen, wodurch die Anwendung der Gibbs-Duhemischen Gleichung unmöglich wird. Es wurde die Aktivität, die Schmelzwärme im reinen Zustand und aus den experimentellen Daten des Schmelzdiagrammes von NaI – NaIO₃ C_p für das Schmelzen von NaI berechnet. Die Anwendung der erhaltenen Ergebnisse in der Nähe des Eutektikums ermöglichte die Bestimmung der Schmelzwärme von reinem NaIO₃.

Wird der Ausdruck für die Aktivität kompliziert, werden zusätzlich zu den aus dem Schmelzgleichgewicht ermittelten Daten die experimentellen Daten für die Mischungswärme verwendet.