

Notes

Application d'une méthode de calcul des diagrammes de phase

L. DEGRÈVE, S. M. CALIFE ET W. A. BUENO

Fac. Fil. Ciên., Let. de Ribeirão Preto - USP, 14100- Ribeirão Preto - SP (Brasil)

(Received 9 May 1977)

L'étude des diagrammes de phase binaires isobariques, température-composition, est basée sur la détermination des conditions d'égalité des potentiels chimiques des deux composants dans les deux phases en équilibre^{1, 2}. Une étude complète doit se faire, dans les cas où les substances ne forment pas de solutions idéales, à partir des énergies libres de Gibbs en tenant compte des grandeurs d'excès:

$$g = (1 - x)(h_1 - Ts_1) + x(h_2 - Ts_2) + RT[(1 - x) \ln (1 - x) + x \ln x] + h^E - Ts^E$$

où, pour l'une quelconque des phases, g est l'énergie molaire totale libre de Gibbs, h_i et s_i l'enthalpie et l'entropie molaires du composant i , x la fraction molaire du composant 2 et où l'indice E indique qu'il s'agit d'une grandeur d'excès.

En suivant la méthode de Oonk³⁻⁵, on peut calculer les diagrammes de phase en déterminant d'abord la courbe où les énergies libres sont égales dans les deux phases, ce qui définit une température T_{EGC} qui dépend de la fraction molaire:

$$T_{EGC} = \frac{(1 - x)T_1\Delta s_1 + T_2\Delta s_2 + \Delta h^E}{(1 - x)\Delta s_1 + x\Delta s_2 + \Delta s^E} \quad (1)$$

où $T_i\Delta s_i$ est l'enthalpie de fusion du composant i et, $\Delta h^E = h_{liquide}^E - h_{solide}^E$ et Δs^E étant défini de la même manière.

Une expression équivalente à éqn (1) est obtenue dans le cas des solutions régulières où $s^E = 0$. Les grandeurs Δh^E et Δs^E (ou Δg^E) sont calculées à partir du diagramme de phase et de l'éqn (1).

Toujours suivant Oonk⁵, ces données peuvent être utiles pour compléter les lignes de transition liquide-solide puisque l'addition, aux énergies libres des deux phases, d'une fonction linéaire de la composition n'altère pas les valeurs numériques calculées des fractions molaires des phases en équilibre. Ceci permet une grande simplification des expressions des énergies libres à utiliser:

$$g'_{\text{sol}} = \frac{(1-x)\Delta h_1(T-T_1)}{T_1} + \frac{x\Delta h_2(T-T_2)}{T_2} + RT[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x] + \Delta h^E + T\Delta s^E \quad (2)$$

$$g'_{\text{liq}} = RT[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x] \quad (3)$$

où g'_{sol} et g'_{liq} sont les nouvelles expressions des énergies libres qui permettent le calcul des fractions molaires dans les deux phases en équilibre.

Cette détermination peut être faite graphiquement grâce à éqn (2) et (3) ou bien par le calcul, si les différences entre les grandeurs d'excès sont exprimées, par exemple, par un développement en série. Les deux méthodes ont été appliquées aux diagrammes de phase naphthalène-benzophénone, benzophénone-anthracène et naphthalène-camphre, d'une part graphiquement et d'autre part pour l'enthalpie et pour l'entropie d'excès en ajustant les coefficients du développement $a \sin(\pi x) \div b \sin(2\pi x) \div c \sin(3\pi x) \div d \sin(4\pi x)$ dont les valeurs numériques sont réunies dans le Tableau 1.

Les diagrammes recalculés par la méthode graphique, Fig. 1-3, reproduisent plus ou moins bien les diagrammes expérimentaux surtout quand les solutions s'approchent de l'idéal: dans ce cas les écarts sont de l'ordre de 2 ou 3% (Fig. 1). Les autres diagrammes ne sont pas bien reproduits (Fig. 2 et 3). Quand on utilise les développements en série, les résultats sont différents (Fig. 1-3) de ceux obtenus par la méthode graphique et généralement les erreurs sont plus grandes.

En conclusion, on peut dire, d'une part, que la méthode de Onk permet de reproduire et de compléter, plus ou moins exactement, des diagrammes de phase binaires seulement quand les solutions s'éloignent peu de l'idéal et, d'autre part, que

TABLEAU 1

Système	Coefficients de Δs^E (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)			
	a	b	c	d
Benzophénone-anthracène	-6,002	2,981	-1,819	-0,089
Naphthalène-benzophénone	-7,060	1,906	0,773	0,158
Naphthalène-camphre	-8,496	0,228	0,850	0,349
Système	Coefficients de Δh^E (cal mol ⁻¹)			
	a	b	c	d
Benzophénone-anthracène	-2672,4	1448,1	-844,0	4,7
Naphthalène-benzophénone	-2477,3	542,7	239,1	68,5
Naphthalène-camphre	-3190,7	91,5	193,0	134,5

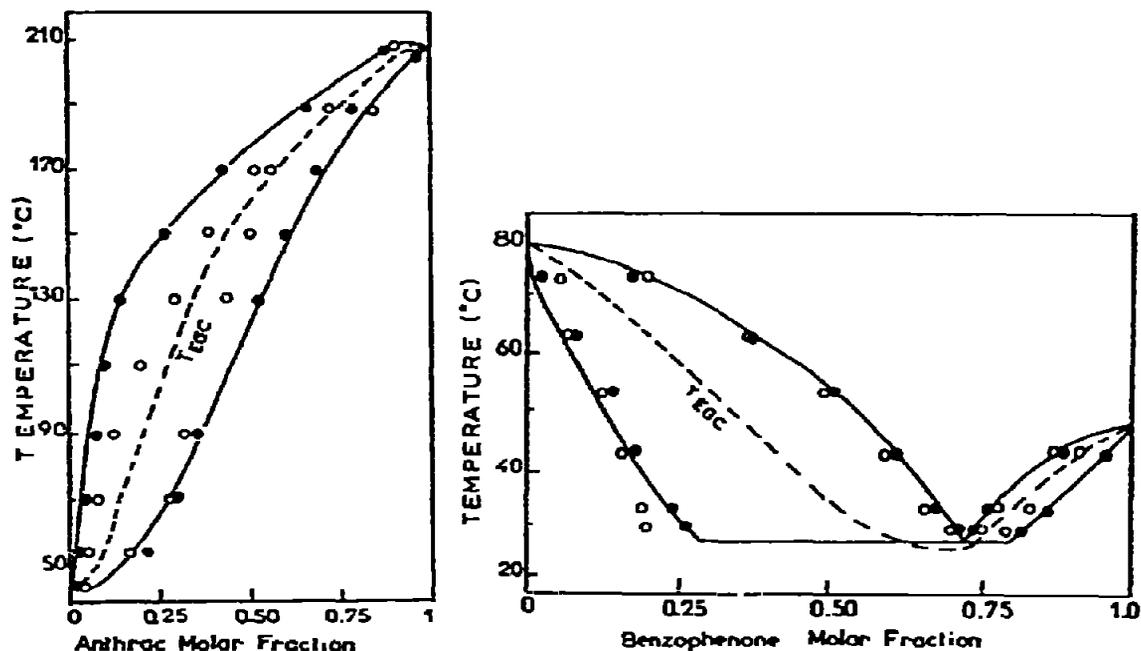


Fig. 1. Diagramme de phase benzophénone-anthracène. Ligne continue: diagramme expérimental, ligne discontinue: courbe T_{EGC} . ●, points obtenus par la détermination graphique; et ○, points obtenus en utilisant les développements en série.

Fig. 2. Diagramme de phase naphtalène-benzophénone (les conventions sont identiques à celles de la Fig. 1).

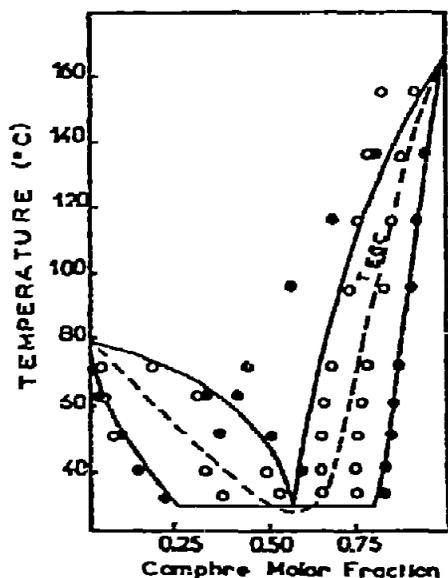


Fig. 3. Diagramme de phase naphtalène-camphre (les conventions sont identiques à celles de la Fig. 1).

les résultats dépendent du procédé d'application, ce qui démontre une certaine faiblesse de la méthode. Ces écarts sont dus au fait que les grandeurs d'excès ne sont pas des fonctions linéaires de la composition et que la courbe T_{EGC} est estimée plus ou moins exactement. Donc la méthode de Onk ne doit pas être appliquée direc-

tement sans une détermination préalable des propriétés thermodynamiques d'excès dans les deux phases. Cependant cette méthode permet un calcul simple et rapide de la différence entre les grandeurs d'excès dans les deux phases en équilibre en fonction de la composition ce qui, grâce à la connaissance de ces grandeurs dans l'une quelconque des deux phases, permet aussi le calcul dans l'autre.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé grâce à une bourse de graduation de la Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) obtenue par S.M.C.

RÉFÉRENCES

- 1 I. Prigogine et R. Defay, *Thermodynamique Chimique*, Desoer Ed., 1950.
- 2 S. Glasstone, *Textbook of Physical Chemistry*, McMillan, London, 1962.
- 3 H. A. J. Oonk, *Recueil*, 87 (1968) 1345.
- 4 H. A. J. Oonk et A. Sprengels, *Recueil*, 88 (1969) 1313.
- 5 H. A. J. Oonk, *J. Chem. Educ.*, 47 (1970) 227.