

CALCUL DU DIAGRAMME DE FUSION DU MELANGE TERNAIRE $\text{AlCl}_3\text{—NaAlCl}_4\text{—KAlCl}_4$

CHRISTIAN GUILPIN et JOCELYNE GARBARZ-OLIVIER

*Laboratoire de Physique des Liquides Ioniques, Université Pierre et Marie Curie, 4, Place
Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 (France)*

(Reçu le 9 mars 1981)

ABSTRACT

The ternary phase diagram for the $\text{AlCl}_3\text{—NaAlCl}_4\text{—KAlCl}_4$ system has been computed, with the aid of the new thermochemical data obtained in our laboratory for sodium and potassium chloroaluminates. Agreement between the computed eutectic point and the experimental one (measured in our laboratory) is very good.

RESUME

A partir de mesures thermochimiques récentes effectuées dans notre laboratoire, relatives aux chloroaluminates de sodium et de potassium, nous avons calculé le diagramme de phase ternaire du mélange $\text{AlCl}_3\text{—NaAlCl}_4\text{—KAlCl}_4$. L'eutectique ternaire ainsi calculé est en excellent accord avec les valeurs expérimentales déterminées dans notre laboratoire. En particulier on obtient respectivement $T_e = 363,3\text{ K}$ et $T_e = 363,5\text{ K}$ pour les valeurs calculées et mesurées de la température.

INTRODUCTION

De nouvelles données thermodynamiques relatives aux chloroaluminates NaAlCl_4 , KAlCl_4 , ainsi qu'à leur mélange, ont récemment été déterminées dans notre laboratoire par des méthodes calorimétriques [1]. Les enthalpies et les chaleurs spécifiques de ces sels ont été déterminées pour les états liquide et solide. Des mesures ont également été effectuées sur le mélange binaire $\text{NaAlCl}_4\text{—KAlCl}_4$ et sur le mélange ternaire $\text{NaAlCl}_4\text{—KAlCl}_4\text{—AlCl}_3$, pour la composition eutectique seulement dans les deux cas.

Ces nouvelles données, jointes à d'autres prises dans la littérature, nous ont permis d'effectuer le calcul théorique du diagramme de phase du mélange $\text{AlCl}_3\text{—NaAlCl}_4\text{—KAlCl}_4$ au voisinage de l'eutectique. La méthode générale suivie dans ces calculs est celle décrite par Pelton et ses collaborateurs [2,3]: ces auteurs ont reconstitué les diagrammes de fusion d'un grand nombre de mélanges ternaires de sels fondus, à partir des diagrammes de fusion des mélanges binaires correspondants.

Nous avons surtout effectué ce calcul pour obtenir l'eutectique ternaire de $\text{AlCl}_3\text{—NaAlCl}_4\text{—KAlCl}_4$ car des désaccords existent entre les valeurs trouvées

par les expérimentateurs. Nous n'avons pas cherché à rendre compte de la démixtion, observée expérimentalement, dans les mélanges riches en AlCl_3 .

PRINCIPE DU CALCUL

Dans le mélange $\text{AlCl}_3\text{—NaAlCl}_4\text{—KAlCl}_4$, les seuls solides présents sont les trois corps purs (pas de solution solide). Pour chaque composant (i) l'équilibre entre phase liquide et phase solide s'exprime en égalant les enthalpies libres molaires partielles \bar{G}_i du liquide et du solide

$$\bar{G}_i^l = \bar{G}_i^s = G_i^{0,s} \quad (1)$$

si $G_i^{0,s}$ est l'enthalpie libre molaire du solide pur. En introduisant l'enthalpie libre molaire partielle d'excès $\bar{G}_i^{l,E}$, définie par

$$\bar{G}_i^l = G_i^{l,0} + RT \log x_i + \bar{G}_i^{l,E}$$

avec x_i = concentration du constituant i, $G_i^{l,0}$ = enthalpie libre molaire de i liquide et pur (1) devient

$$RT \log x_i + \bar{G}_i^{l,E} = G_i^{0,s} - G_i^{0,l} \quad (2)$$

Dans cette expression

(a) $(G_i^{0,l} - G_i^{0,s}) = \Delta G_i^{0,s \rightarrow l} = \Delta G_f(T)$ est l'enthalpie libre de fusion du corps i pur à la température T . C'est une fonction de la température que nous avons pu expliciter à partir des données expérimentales.

(b) $\bar{G}_i^{l,E} = \partial(nG^E)/\partial n_i$ a été exprimée pour chaque composé à partir de la formule de Toop [4]. Cette relation permet d'exprimer l'enthalpie libre molaire d'excès G^E du mélange ternaire (1—2—3) en fonction des enthalpies libres molaires d'excès des trois mélanges binaires: (1—2), (2—3) et (1—3)

$$G^E = \frac{x_2}{1-x_1} G_{1,2}^E(x_1, 1-x_1) + \frac{x_3}{1-x_1} G_{1,3}^E(x_1, 1-x_1) + (x_2 + x_3)^2 G_{2,3}^E\left(\frac{x_2}{x_2+x_3}, \frac{x_3}{x_2+x_3}\right) \quad (3)$$

Nous avons choisi cette représentation car elle est symétrique par rapport à deux des constituants, comme l'est le mélange étudié. Par ailleurs, elle a été utilisée avec succès pour le calcul des diagrammes de phase de mélanges asymétriques de sels [2,3].

Les équations (2) jointes à $\sum x_i = 0$, permettent le calcul du diagramme (isothermes, lignes eutectiques, eutectique binaire). Nous précisons maintenant les expressions de ΔG_f d'une part et les expressions de $\bar{G}_{1,2}^E$, $\bar{G}_{2,3}^E$, $\bar{G}_{1,3}^E$ que nous avons utilisées pour faire ces calculs.

ENTHALPIES LIBRES DE FUSION $\Delta G_f(T)$ DES TROIS CORPS PURS

D'une manière générale l'enthalpie libre de fusion à la température T peut être exprimée en fonction de l'enthalpie ΔH de fusion, à la température de fusion T_f , et en fonction de la différence des capacités calorifiques du solide

et du liquide $\Delta C^{s \rightarrow l}$. Si

$$\Delta C^{s \rightarrow l} = C_e - C_s = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^{-2}$$

où Δa , Δb et Δc sont des constantes, ΔG_f s'écrit

$$\Delta G_f(T) = \Delta H \left(\frac{T_f - T}{T} \right) + \Delta a \left(T - T_f + T \log \frac{T_f}{T} \right) - \frac{\Delta b}{2} (T_f - T)^2 - \frac{\Delta c (T - T_f)^2}{2 T T_f^2}$$

Cas de NaAlCl_4 et KAlCl_4

Les valeurs de ΔH , C_1 , C_s , T_f que nous avons adoptées ont été mesurées dans notre laboratoire [1]. Elles sont données dans le Tableau 1.

Cas de AlCl_3

Les valeurs de ΔH , C_s et T_f ont été prises dans la littérature [5]. Pour C_1 nous avons utilisé une valeur déduite des mesures effectuées dans notre laboratoire [1].

ENTHALPIES LIBRES MOLAIRES D'EXCES DES TROIS MELANGES BINAIRES

Binaire NaAlCl_4 — KAlCl_4

Il s'agit d'un mélange binaire à eutectique simple (pas de solution solide). Un diagramme de phase expérimental a été déterminé pour ce mélange par Fisher et Simon [6]. La température de l'eutectique y est donnée à $T_e = 398$ K pour une composition $x_{\text{NaAlCl}_4} = 0,7$, $x_{\text{KAlCl}_4} = 0,3$. Nous avons toutefois renoncé à utiliser ce diagramme expérimental pour déterminer G^E , car les mesures effectuées au laboratoire ont donné la même composition eutectique mais $T_e = 402$ K.

L'enthalpie de mélange ΔH et l'entropie de mélange ΔS ayant été déterminées à partir de mesures calorimétriques pour la composition de l'eutectique [1], on peut en déduire l'expression de l'enthalpie libre molaire d'excès G^E pour cette composition

$$G^E = \Delta H - T \Delta S^E$$

TABLEAU 1

Données thermodynamiques relatives à une mole des sels purs

	ΔH (kJ)	T_f (K)	Δa (J K ⁻¹)	Δb (J K ⁻²)	Δc (J K)
NaAlCl_4	20,30	427 ± 1	+73,4	-0,117	0
KAlCl_4	19,30	519 ± 3	+39,7	-0,029	0
AlCl_3	35,32	464	111,2	-0,19	0

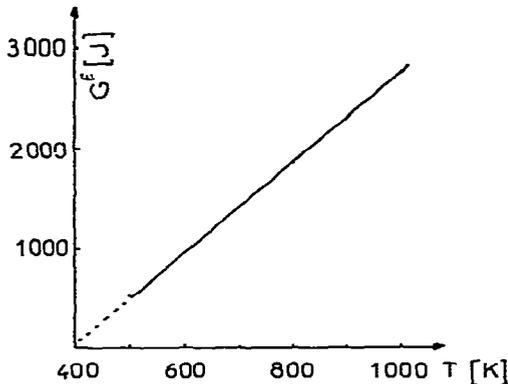


Fig. 1. Enthalpie libre molaire d'excès G^E du mélange $\text{NaAlCl}_4\text{--KAlCl}_4$ (G^E a été calculée à partir de l'enthalpie molaire de mélange $H(T)$ expérimentale [1]).

où $\Delta S^E = \Delta S - \sum R x_i \log x_i$ est l'entropie d'excès. On a numériquement pour $T > 500$ K (Fig. 1): $\Delta H \simeq -1890$ J = cste et $\Delta S^E \simeq -4,74$ J K⁻¹ = constante. ΔH et ΔS^E étant en règle générale à peu près indépendants de la température, on peut adopter ces valeurs quelle que soit T .

On remarque que G^E reste faible dans le domaine de température qui nous intéresse (entre 363 K environ, température présumée de l'eutectique ternaire et 529 K, température de fusion de KAlCl_4). On obtient même $G^E = 0$ à une température voisine de T_E : à l'eutectique la solution est équivalente à une solution idéale. L'écart à l'idéalité restant faible, on peut supposer que G^E varie avec la composition comme dans le cas d'une solution régulière soit: $G^E = p_0 x(1-x)$, avec $p_0 = a + bT$. Les résultats précédents donnent alors: $a = \Delta H/x_E(1-x_E) = -9000$ J et $b = -\Delta S^E/x_E(1-x_E) = 22,5$ J K⁻¹.

Pour tester la validité de cette expression de G^E , nous l'avons utilisée pour calculer le diagramme de fusion théorique du mélange. Il est donné dans la Fig. 2: on voit qu'il permet de retrouver exactement les valeurs expérimentales relatives à l'eutectique (température à mieux de 1 K et composition à mieux de 1%).

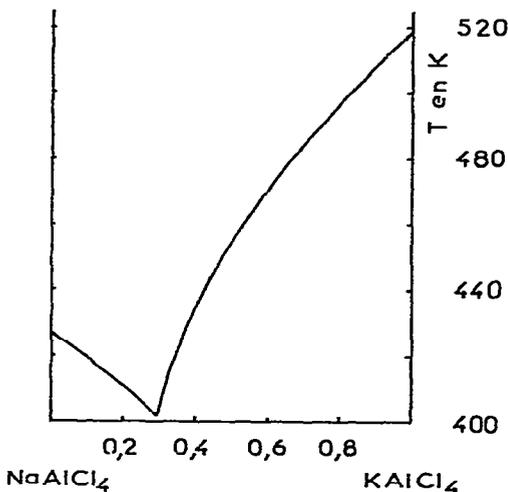


Fig. 2. Diagramme de fusion de $\text{NaAlCl}_4\text{--KAlCl}_4$ calculé avec $G^E = P_0 x(1-x)$ où $P_0 = 9000$ (J) + $22,5$ (J K⁻¹) T .

TABLEAU 2

Enthalpies libres molaires d'excès G^E

Les fonctions G^E ont été représentées par $G^E = x(1-x)[P_0 + P_1(2x-1) + P_2(6x^2 - 6x + 1)]$. Les coefficients a , P_1 et P_2 sont calculés par la méthode des moindres carrés pour b fixé. Le coefficient b (correspondant à l'introduction d'une entropie d'excès) est choisi de manière à obtenir le meilleur accord possible entre les points eutectiques calculé et expérimental.

Binaire	$P_0 = a + bT$		P_1 (kJ)	P_2 (kJ)
	a (kJ)	b (J K ⁻¹)		
AlCl ₃ —NaAlCl ₄	-6,230	7,5	-23,980	17,560
AlCl ₃ —KAlCl ₄	-5,980	2,5	-11,966	12,500

Mélange binaire AlCl₃—NaAlCl₄

Nous ne disposons pas de données thermodynamiques sur ce binaire, mais le diagramme de fusion expérimental a été établi par divers auteurs [6—9]. Nous n'avons retenu que les deux plus récents [9,10]. Il y a accord entre les auteurs en ce qui concerne la position de l'eutectique: moins de 1 K de différence sur la température, et 1% de différence sur la composition (exprimée en concentrations dans le binaire AlCl₃, NaCl).

Suivant la méthode développée et appliquée à de nombreux mélanges de sels par Pelton et ses collaborateurs [2,3] nous avons recherché les expressions des fonctions d'excès \bar{G}_i^E qui, insérées dans

$$RT \log x_i + \bar{G}_i^E = -\Delta G_i^{0,s-1}$$

permettent de retrouver le diagramme de fusion expérimental. Pour ces calculs, on a représenté \bar{G}_i^E et $G^E = \sum x_i \bar{G}_i^E$ en fonction de la composition à l'aide de polynômes de Legendre [10].

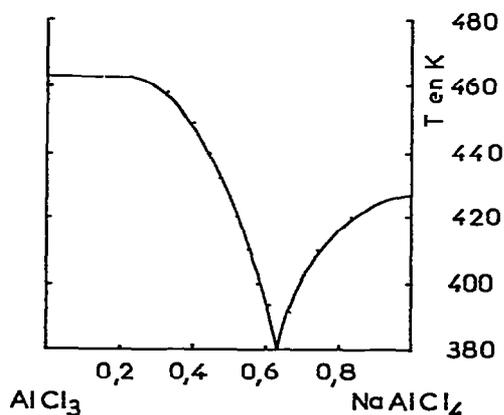


Fig. 3. Diagramme de fusion de AlCl₃—NaAlCl₄. La courbe continue correspond au diagramme expérimental [9]. Les points représentent les valeurs calculées à l'aide de la valeur de G^E donnée dans le Tableau 2. Zone de démixtion non représentée entre $x = 4 \times 10^{-3}$ et $x = 0,25$.

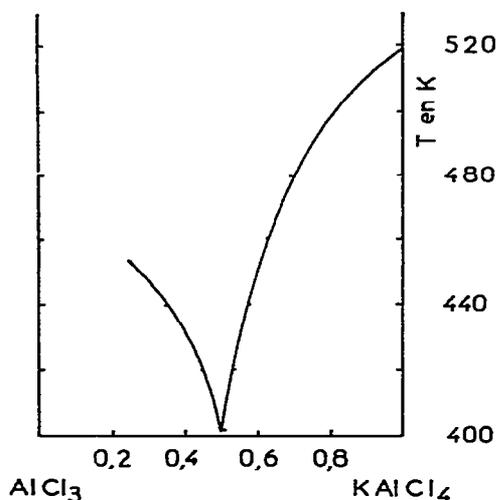


Fig. 4. Diagramme de fusion de AlCl_3 — KAlCl_4 . La courbe continue correspond au diagramme expérimental [6]. Les points sont les valeurs calculées à l'aide de la valeur de G^E donnée dans le Tableau 2. Zone de démixtion non représentée.

Le Tableau 2 et la Fig. 3 montrent les résultats obtenus quand on utilise le diagramme donné dans la réf. 9. On voit que l'expression de G^E correspondant au Tableau 2 conduit à une bonne représentation de la courbe expérimentale; en particulier l'eutectique expérimental est retrouvé avec moins de 1 K d'écart sur la température, moins de 1% d'écart sur la composition.

Mélange binaire AlCl_3 — KAlCl_4

Nous avons calculé comme dans le cas précédent les fonctions thermodynamiques d'excès du mélange à partir du diagramme expérimental le moins ancien (pas de travaux récents sur ce mélange) [6]. La Fig. 4 montre le diagramme de phase calculé et le diagramme expérimental, et le Tableau 2 donne la valeur de G^E correspondante. A nouveau, on voit que cette expression de G^E permet de retrouver l'eutectique à 1 K près pour la température et à 1% près pour la composition.

RESULTATS RELATIFS AU MELANGE TERNAIRE ET CONCLUSION

Ces résultats sont donnés par la Fig. 5. On calcule un eutectique ternaire à: $T_e = 363,3 \text{ K}$, $x_{\text{AlCl}_3} = 33,6\%$, $x_{\text{NaAlCl}_4} = 43,4\%$, $x_{\text{KAlCl}_4} = 23\%$; alors que les valeurs expérimentales trouvées au laboratoire sont: $T_e = 363,5 \text{ K}$, $x_{\text{AlCl}_3} = 33,5\%$, $x_{\text{NaAlCl}_4} = 43\%$, $x_{\text{KAlCl}_4} = 23,5\%$.

Les résultats sont donc en très bon accord. Notons que les valeurs expérimentales des concentrations n'étant connues qu'à 2 ou 3%, la quasi-coïncidence observée a vraisemblablement un caractère fortuit.

Néanmoins, nous avons pu contrôler la validité des valeurs de $G_{i,j}^E$ adoptées pour chacun des binaires d'une part, du modèle de Toop d'autre part en calculant la valeur de l'enthalpie d'excès du mélange eutectique ternaire. On

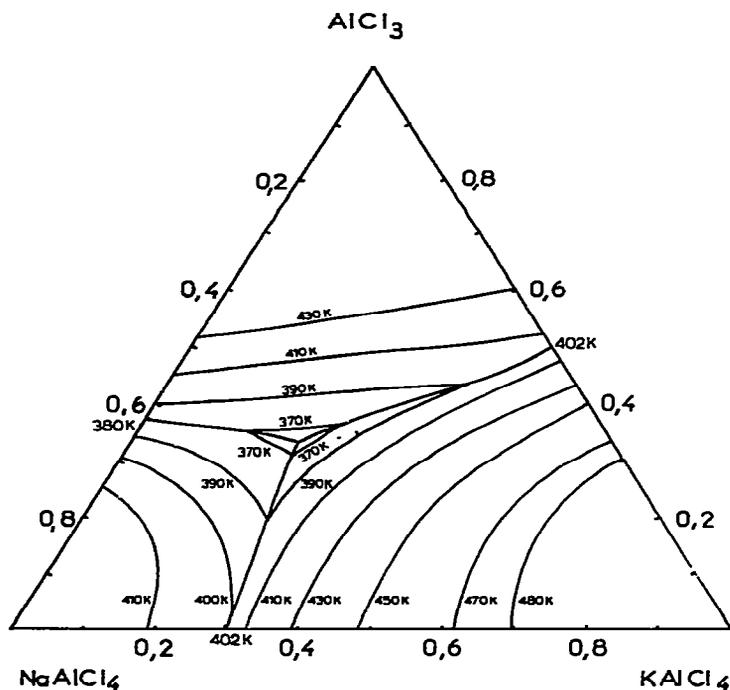


Fig. 5. Diagramme de fusion calculé de AlCl_3 - NaAlCl_4 - KAlCl_4 .

trouve, à l'aide de la relation (3), $G^E = -4880 \text{ J}$ pour $T = T_e$. Or, l'enthalpie du mélange eutectique $H(T)$ a été mesurée dans notre laboratoire [1], d'où l'on peut déduire $G^E(T)$. On obtient $G^E(T_e) = -5080 \text{ J}$. L'incertitude sur cette dernière valeur étant supérieure à 4%, les deux valeurs de G^E sont bien en accord.

TECHNIQUES DE CALCUL NUMERIQUE

Les techniques numériques utilisées sont classique et on les trouvera décrites en particulier dans les ouvrages de Durand [11] ainsi que dans ceux de Bestougeff et al. [12]. Avant de décrire rapidement les méthodes et programmes utilisés, signalons que ces derniers ont été tous écrits par nos soins et mis au point sur l'ordinateur IBM 360/40 de l'O.P.E. (Université Paris VII).

Etape 1

Lissage des données fournies par les diagrammes binaires expérimentaux au moyen de la méthode des moindres carrés. L'ajustement est parfait au moyen d'un terme d'entropie de mélange, permettant de s'approcher au mieux de la composition et de la température eutectiques. Nous avons renoncé à utiliser un programme permettant de pondérer les équations, le choix des poids étant par trop subjectif et artificiel.

Etape 2

Tabulation des diagrammes binaires à l'aide des valeurs de G^E déterminées à l'étape 1 (cas de $\text{AlCl}_3\text{--NaAlCl}_4$ et de $\text{AlCl}_3\text{--KAlCl}_4$) ou des valeurs de G^E expérimentales (cas de $\text{NaAlCl}_4\text{--KAlCl}_4$).

Etape 3

Calcul direct du point eutectique ternaire par résolution du système non linéaire [2] par une méthode itérative.

Etape 4

Calcul direct des lignes eutectiques au moyen d'une méthode itérative.

Etape 5

Calcul de quelques isothermes (en dehors de la zone de démixtion), au moyen d'une méthode dichotomique sur les fonctions de deux variables.

Remarques

(1) Compte-tenu du petit angle entre lignes eutectiques et isothermes, il n'est guère possible d'obtenir une bonne représentation des lignes eutectiques et a fortiori du point eutectique par l'intersection des isothermes deux à deux.

(2) Souvent les étapes 3 et 4 ont été interverties car la tabulation des lignes eutectiques nous donne une très bonne approximation du point eutectique. C'est à partir de ce point que l'on effectue des itérations (convergentes) permettant d'obtenir la précision souhaitée à l'avance. (Il s'agit ici de la précision liée au calcul numérique et non de l'incertitude physique.)

REMERCIEMENTS

Les auteurs expriment leurs plus sincères remerciements aux Docteurs Denielou, Petit et Tequi pour leur amicale collaboration.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 L. Denielou, J.P. Petit et C. Tequi, *J. Chem. Eng. Data*, soumis pour publication.
- 2 P.L. Lin, A.D. Pelton et C.W. Bale, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62 (1979) 414.
- 3 P.L. Lin, C.W. Bale et A.D. Pelton, *Symposium TMS—AIME Fall Meeting, 1979*, pp. 26—44.
- 4 G.W. Toop, *TMS—AIME*, 233 (1965) 850.
- 5 *JANAF Thermochemical Tables*, NSRDS—NBS 37, 2nd edn., 1971.
- 6 W. Fisher et A.L. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 306 (1960) 1.
- 7 R.J. Midorikawa, *J. Electrochem. Soc. Jpn.*, 23 (1955) 72.

- 8 Y. Sato et T. Ejima, *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, 42(9) (1978) 905.
- 9 E.M. Levin, *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A*, 78 (1974) 505.
- 10 C.W. Bale et A.D. Pelton, *Metall. Trans.*, 5 (1974) 2323.
- 11 E. Durand, *Solutions Numériques des Equations Algébriques*, Tomes I et II, Masson, Paris, 1971.
- 12 H. Bestougeff, Ch. Guilpin et M. Jacques, *La Technique Informatique*, Tomes I et II, Masson, Paris, 1975.