

ETUDE PAR ACD DU DOMAINE HORS D'EQUILIBRE DU SYSTEME $x\text{LiCl}-(1-x)\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 0.18$)

*P. Claudy**, *J. M. Letoffe**, *J. J. Counioux*** et *R. Cohen-Adad***

* LABORATOIRE DE THERMOCHEMIE MINERALE ASSOCIE AU CNRS n° 116,
INSA DE LYON, 20, AVENUE ALBERT EINSTEIN, 69621 VILLEURBANNE CEDEX FRANCE

** LABORATOIRE DE PHYSICO-CHEMIE MINERALE ASSOCIE AU CNRS n° 116,
43, BD DU 11 NOVEMBRE 1918, 69621 VILLEURBANNE CEDEX FRANCE

(Reçu le 1 août, 1983; sous forme révisée 4 janvier, 1984)

The non-equilibrium region of the phase diagram $x\text{LiCl}-(1-x)\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 0.18$) has been studied by means of a Mettler TA 2000 B heat flow differential scanning calorimeter.

The metastable lines of the diagram have been established and the different phases obtained explained. A region has been found where the glass formed cannot recrystallize, the eutectic line being below the temperature of the transition glass.

Les systèmes binaires contenant de l'eau présentent souvent dans un large domaine de concentration des phénomènes de vitrification. Ces systèmes sont bien connus et par conséquent intéressants pour l'étude des conditions d'obtention d'un verre et pour préciser les domaines de métastabilité en fonction de la température.

Un certain nombre d'études par analyse thermique directe et différentielle ont été effectuées. Vuillard et Kessis [1, 2] ont étudié certains de ces systèmes et en particulier $x\text{LiCl}-(1-x)\text{H}_2\text{O}$ mettant en évidence les températures de liquidus, de recristallisation et de transition vitreuse.

Plus récemment, Angell et Sare [3] ont discuté les domaines d'existence de l'état vitreux par ATD pour de nombreuses solutions d'électrolytes. L'existence d'une zone de démixtion a été proposée par différents auteurs pour $0.10 < x < 0.14$ [4, 5].

Enfin, l'influence de la température et de la durée du recuit sur la nucléation et la recristallisation des verres du système $x\text{LiCl}-(1-x)\text{H}_2\text{O}$ a été étudiée par DSC [6] et par d'autres techniques comme la diffraction de neutrons [7].

Cette dernière technique ne permet pas de préciser l'aspect quantitatif des transformations observées: transition vitreuse et recristallisation. C'est pourquoi une étude microcalorimétrique a été entreprise sur le système $x\text{LiCl}-(1-x)\text{H}_2\text{O}$ dans le domaine riche en eau $0 < x < 0.18$, ce binaire constituant un modèle pour la compréhension de systèmes plus complexes par exemple ceux contenant des verres fluorés.

Etude expérimentale

Produits

Le chlorure de lithium utilisé a été fourni par Merck (Suprapur) et étuvé 24 h à 130° pour éliminer toute trace d'eau.

Appareillage

L'analyse calorimétrique différentielle a été conduite au moyen d'un appareil Mettler TA 2000 B fonctionnant de -170° à 550° et permettant une exploitation quantitative des phénomènes observés. Les échantillons pesés (Balance Mettler H 20T) sont placés dans des creusets en aluminium qui sont ensuite sertis. Le gaz de balayage utilisé est de l'argon (débit $3.5 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$). Les masses de solution ont varié de 40 à 50 mg. La vitesse de chauffe a été fixée à 2 Kmn^{-1} . L'exploitation quantitative des effets thermiques nécessite un traitement du signal calorimétrique ainsi que l'étalonnage du microcalorimètre. Ce dernier point a été développé et précédemment décrit [8].

Mode opératoire

Le mode opératoire est le suivant:

- trempe de l'échantillon dans l'azote liquide durant 120 s;
- le microcalorimètre étant maintenu préalablement à -150° , l'échantillon est introduit. Après stabilisation du signal, le programme de chauffe est mis en route et le signal calorimétrique enregistré.

Résultats

Pour l'ensemble du domaine de concentration étudié $0 < x < 0.18$, les valeurs expérimentales obtenues sont rassemblées dans le tableau 1 et représentées figures 1, 2 et 3.

La température T_g de transition vitreuse est déterminée par le point d'inflexion observé sur le signal calorimétrique. Si on appelle Cp_1 et Cp_2 les chaleurs spécifiques de l'échantillon avant et après T_g , K la constante d'étalonnage du microcalorimètre pour $T = T_g$, β la vitesse de chauffe, Δ_1 et Δ_2 les signaux calorimétriques, la relation suivante est obtenue:

$$\Delta Cp = Cp_2 - Cp_1 = \frac{K}{\beta} (\Delta_2 - \Delta_1)$$

Pour toute la suite, la variation de capacité calorifique accompagnant la transition vitreuse sera notée ΔCp .

Les températures des phénomènes thermiques sont déterminées au point où une variation significative du signal calorimétrique est observée. Les enthalpies mises en jeu sont calculées suivant la méthode indiquée dans la référence [8].

Analyse des résultats

1. Echantillons de composition inférieure à $x = 0.0753$

T_g est constante et la valeur de ΔCp est une fonction sensiblement linéaire de la fraction molaire.

Ce phénomène peut être expliqué de la façon suivante: on obtient par trempe une phase cristallisée, la glace, en présence d'un verre. En effet, à l'échauffement on n'observe pas de recristallisation ni de palier eutectique, mais uniquement la fin de fusion de la glace (branche de liquidus). Les proportions de glace et de verre varient avec la composition initiale du mélange. Le T_g qui correspond à des verres de même nature ne varie pas sensiblement en température.

2. Echantillons de composition comprise entre 0.0801 et 0.1251

A l'échauffement sont successivement observés le T_g , la cristallisation puis la fusion de la glace et comme précédemment aucun palier eutectique n'est observé.

On en déduit que le mélange constitue jusqu'à la température T_g un verre unique. Ceci est confirmé par la valeur pratiquement constante du ΔC_p dans ce domaine (fig. 2). Au dessus de T_g , il y a successivement cristallisation puis fusion de la glace. La température de cristallisation augmente et l'effet thermique diminue à mesure que la concentration en LiCl devient plus élevée. La chaleur mise en jeu au cours de la cristallisation permet de chiffrer la quantité de glace formée et constitue en quelque sorte un diagramme de Tammann du phénomène (fig. 3).

ΔC_p varie de façon sensiblement linéaire avec la concentration jusqu'à une fraction molaire limite x_l , au delà de laquelle on n'observe pas de cristallisation préalable de

Tableau 1 Résultats expérimentaux

x fraction molaire de LiCl	m, mg	T_g , °C	ΔC_p , JK ⁻¹ g ⁻¹ · 10 ³	$T_{crist.}$, °C	Q, Jg ⁻¹	$T_{eutec.}$, °C	$T_{péri.}$, °C	$T_{liq.}$, °C
0.03	32.92	-133	38	—	—	—	—	—
0.06	40.44	-133.5	65	—	—	—	—	-15
0.0753	38.25	-133	77	—	—	—	—	-24
0.0801	35.67	-135	73	-126	15.91	—	—	-27
0.0872	37.69	-135	123	-125.4	33.25	—	—	-34
0.0872*	37.69	-135	79	—	—	—	—	id
0.0926	41.06	-135	129	-123.6	28.97	—	—	-38
0.0926*	41.06	-135	82	—	—	—	—	id
0.10	46.63	-135	120	-118.4	24.83	—	—	-44
0.1096	37.85	-136	117	-99	21.27	—	—	-53
0.1146	37.22	-135	124	-94	15.4	—	—	-62
0.1196	39.26	-135	129	-91	3.87	—	—	-68
0.1251	37.53	-134	121	-90	2.28	—	—	-70
0.1354	41.65	-133	121	—	—	—	—	—
0.140	32.00	-133	115	—	—	—	—	—
0.149	36.92	-132	127	—	—	—	—	—
0.1558	42.76	-131	121	-90	23.22	-73	—	—
0.1647	30.59	-129	118	-96	92.79	-74	-62**	-50
0.1790	40.80	-127	116	-90	41.48	—	-64	-25

* après cristallisation

** il peut s'agir du prolongement métastable du liquidus de LiCl · 5 H₂O

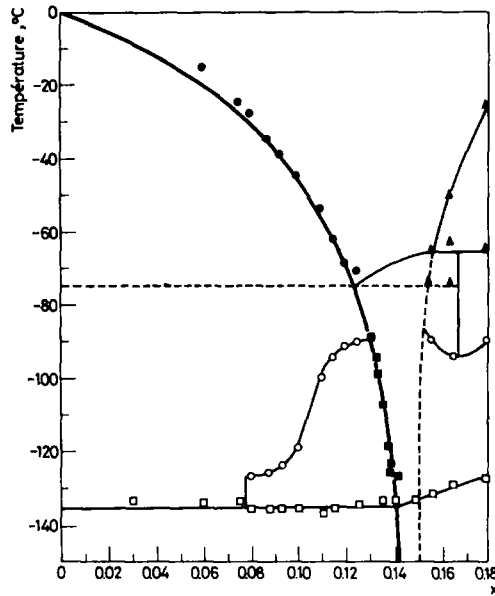


Fig. 1 Diagramme $x\text{LiCl}-(1-x)\text{H}_2\text{O}$. ● points expérimentaux, ■ points calculés, courbe théorique

$$(h=6) \ln \frac{1-(h+1)x}{1+(h-1)x} = \frac{A}{T} + B \ln T + C$$

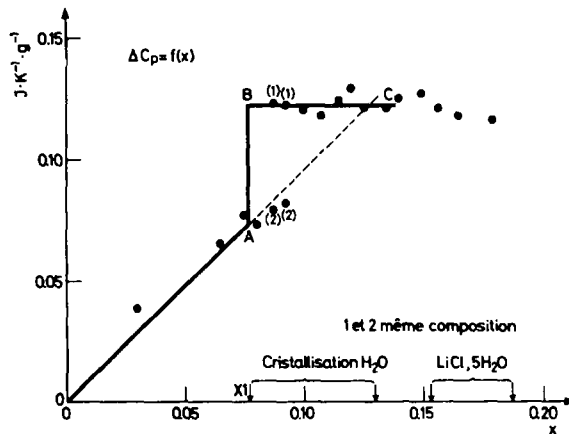


Fig. 2 Variation de l'amplitude ΔC_p de la transition vitreuse en fonction de la fraction molaire

glace. Dans ce domaine (branche OA), ΔC_p est proportionnel à la quantité de verre existant à température inférieure à T_g , c'est-à-dire, par application de la règle du levier, à x .

Au-delà de x_1 , ΔC_p est constant. Le mélange est entièrement vitreux au-dessous de T_g (branche BC). Un traitement thermique approprié permet de provoquer la cristal-

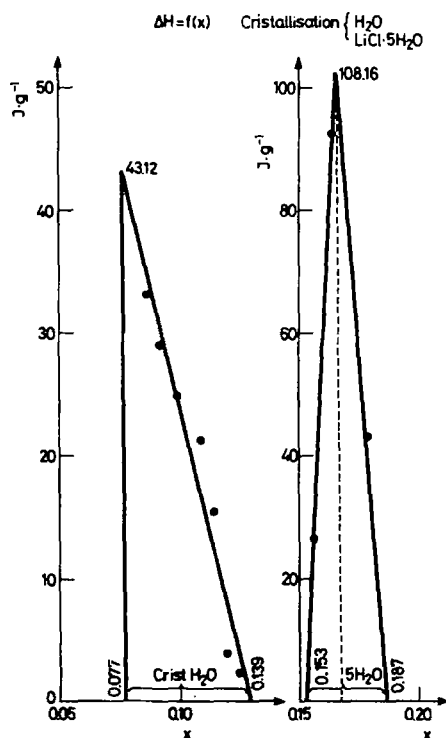


Fig. 3 Variation de l'enthalpie de cristallisation en fonction de la fraction molaire

lisation de glace et replace les points (1) dans le prolongement (2) de la droite OA. Il consiste à recuire l'échantillon au-dessus de la température de cristallisation, puis refroidir et procéder à une nouvelle mesure de ΔC_p .

3. Echantillons de composition comprise entre $x = 0.1354$ et $x = 0.1490$

Seule la transition vitreuse est observée. La valeur de ΔC_p reste égale à celle du domaine précédent; un verre est donc obtenu qui lors du réchauffage conduit directement au liquide sans qu'apparaisse intermédiairement une phase cristallisée.

4. Echantillons de composition comprise entre $x = 0.149$ et $x = 0.179$

T_g augmente lentement avec la concentration en LiCl et ΔC_p reste sensiblement constant. L'interprétation des phénomènes est beaucoup plus délicate que dans les cas précédents et nécessiterait des travaux complémentaires conduits au refroidissement à vitesse contrôlée et variable. Dans l'état actuel des mesures, on peut penser qu'à basse température une phase vitreuse unique est obtenue puis par échauffement, il y a formation d'un liquide et recristallisation presque simultanée du pentahydrate et de la glace. La solution résultant de la cristallisation de $\text{LiCl} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ correspondrait en

effet à des points de solubilité métastables de liquidus, du pentahydrate situés dans un domaine où la glace cristallise aisément.

A température plus élevée, les accidents observés se placent sur le prolongement métastable du liquidus, du pentahydrate et on peut penser que la fusion de $\text{LiCl} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ s'accompagne de la cristallisation de $\text{LiCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ qui fond ensuite.

5. Au delà de $x = 0.18$

Les phénomènes observés sont encore plus complexes et leur interprétation nécessite des mesures complémentaires.

Calcul du liquidus de la glace à température inférieure à celle de l'eutectique

Sur la figure 2 nous avons reporté en fonction de x les valeurs de ΔC_p et figure 3 les valeurs de ΔH correspondant à la recristallisation en fonction de x .

Les 2 graphes ont été assimilés à une ou deux droites qui traduisent simplement que la propriété mesurée est une fonction linéaire de la fraction molaire. Il est évident que les 2 courbes présentant une discontinuité dans le même domaine de concentration (x compris entre 0.0753 et 0.0801) l'effet thermique disparaît pour $x > 0.1251$ et on trouve $\Delta H = 0$ pour $x = 0.13$.

Si nous admettons que le verre a une variation de C_p constante lors de la transition vitreuse, nous pouvons utiliser cette courbe pour calculer la quantité de glace formée. La preuve expérimentale est fournie par les mélanges de compositions $x = 0.0872$ et $x = 0.0926$ qui ont été recristallisés puis refroidis et pour lesquels une mesure de T_g a été effectuée. Les points se raccordent avec les points où aucune cristallisation n'est observée.

1. Calcul à partir de ΔC_p

Appelons m_1 la masse de l'échantillon pour lequel $\Delta C_p^1 = 124.4$ (branche BC), m_2 celle théorique de verre obtenue ou la glace avait cristallisé et pour laquelle on aurait un ΔC_p^2 représenté par un point en prolongement de OA. On a les relations:

$$m_{gl} = m_1 - m_2 \quad \text{et} \quad \frac{m_{gl}}{m_1} = \frac{\Delta C_p^1 - \Delta C_p^2}{\Delta C_p^1}$$

On peut en déduire pour chaque concentration dans ce domaine la masse de glace m_{gl} et par conséquent la composition du liquide en équilibre avec la glace. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.

Tableau 2 Calcul du liquidus à partir de ΔC_p

x initial	0.0801	0.0872	0.0926	0.1	0.1096	0.1146	0.1196	0.1251
$T, ^\circ\text{C}$	-126	-125,4	-123,6	-118,4	-99,0	-94	-91	-90
x calculé	0.1395	0.1380	0.1370	0.1355	0.1337	0.1328	0.1319	0.1309

Ces points ont été reportés figure 1. L'extrapolation de la courbe semble couper la courbe de $Tg = f(x)$ pour $x = 0.14$ c'est-à-dire très près de $x = 1/7$ (0.1428). Il est à remarquer que la cristallisation débute pour x proche de $1/13$ (0.0769). Ces 2 derniers points correspondent aux compositions limites $\text{LiCl} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{LiCl} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

2. Calcul à partir de l'effet thermique

La courbe $\Delta H = f(x)$ a pour équation:

$$\Delta H = -817.7x + 106.03$$

L'effet thermique sera donné par l'équation précédente et la masse de glace étant connue, son enthalpie de cristallisation à partir de la solution est trouvée égale à $\Delta H^\circ_{145} = -1.86 \text{ kJmol}^{-1}$. La relation $\Delta H = f(x)$ permet alors le calcul du liquidus de la même façon que précédemment en admettant que l'enthalpie de cristallisation de l'eau reste constante dans le domaine de température et de concentration étudié ce qui était d'ailleurs implicite. Les résultats figurent dans le tableau 3.

Tableau 3 Calcul du liquidus à partir de ΔH

x initial	0.0801	0.0872	0.0926	0.100	0.1096	0.1146	0.1196	0.1251
$T, ^\circ\text{C}$	-126	-125.4	-123.6	-118.4	-99.0	-94	-91	-90
x calculé	0.1417	0.1397	0.1382	0.1376	0.1340	0.1329	0.1318	0.1306

La comparaison de ces résultats avec ceux issus du calcul précédent qui ne faisait aucune hypothèse sur la nature des espèces chimiques suggère que c'est bien la solvation qui est à l'origine des phénomènes rencontrés.

3. Extrapolation de la courbe de liquidus

Les courbes de liquidus des différentes phases solides stoechiométriques qui se manifestent dans les systèmes binaires de type eau-sel sont en général très bien représentées par une équation semi-empirique [9] dérivée des relations de Schröder-Van Laar [10]

$$Y(x) = \frac{A}{T} + B \ln T + C$$

Les constantes A , B et C regroupent les grandeurs thermodynamiques caractéristiques de la fusion de la phase solide pure et les coefficients d'activité des constituants en équilibre. Elles sont déterminées par une méthode de régression linéaire à partir des données de solubilité. Une étude antérieure [9] a montré qu'une large extrapolation des courbes ainsi obtenues était possible lorsque des valeurs expérimentales cohérentes étaient connues dans un domaine suffisamment étendu.

Tableau 4 Valeurs des coefficients en fonction du nombre d'hydratation

<i>h</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
5	463.10	4.0630	- 24.4889
5.5	- 136.70	1.9061	- 10.1928
6	- 1324.36	- 2.5407	18.7723

La figure 1 montre la parfaite cohérence entre la courbe extrapolée pour $h = 6$ et nos résultats expérimentaux. Le liquidus coupe la courbe de TG pour $x = 0.141$.

La fonction $Y(x)$ dépend de la nature de la phase solide en équilibre. Dans le cas de la glace et dans la mesure où l'hydratation des ions de la solution est prise en compte, elle est définie par:

$$\exp Y(x) = \frac{[1 - (h + 1)x]}{[1 - (h - 1)x]}$$

Cette expression représente la fraction molaire de l'eau libre dans la solution et h est le nombre d'hydratation moyen du chlorure de lithium [11].

Les valeurs numériques de A , B et C ont été déterminées à partir des données issues d'une étude bibliographique exhaustive des mesures de solubilité [12]. La meilleure corrélation entre la courbe recalculée et les points expérimentaux est obtenue au voisinage de $h = 5.5$. Le tableau 4 donne les valeurs des paramètres calculés pour $h = 5$, 5.5 et 6.

Conclusion

La formation et la cristallisation de verres dans le domaine dilué en sel du système $xLiCl-(1-x)H_2O$ ont été étudiées par ACD. Les résultats obtenus montrent qu'une bonne connaissance du diagramme d'équilibre permet de définir a priori les meilleures conditions à réaliser pour obtenir un verre et d'expliquer de façon cohérente les phénomènes observés.

Pour les solutions les plus diluées, la glace cristallise au cours du refroidissement de l'échantillon et on observe à basse température de la glace en présence d'un verre riche en sel.

Au-delà de $x = 0.08$, on obtient par refroidissement uniquement un verre et la glace cristallise au cours du réchauffement.

Quel que soit le traitement thermique, il n'a pas été possible de faire cristalliser le pentahydrate du chlorure de lithium entre $x = 0.14$ et $x = 0.15$. Il existe donc une fenêtre dans laquelle la cristallisation ne peut être observée par traitement thermique des mélanges. En effet, l'eutectique relatif à la glace et au trihydrate du chlorure de lithium en équilibre métastable est situé à une température inférieure à celle du T_g du

verre: c'est dans ce domaine de composition qu'il faut travailler pour obtenir par refroidissement le verre le plus stable.

Le prolongement métastable de la courbe de solubilité de la glace a été établi par application successive de la règle du levier aux phénomènes thermiques associés à la transition vitreuse et à la cristallisation de la glace. Ces résultats, très cohérents entre eux, sont confirmés par le calcul de la branche de solubilité de la glace.

Bibliographie

- 1 G. Vuillard, Thèse Série A n° 2966, n° d'ordre 3838 (1957).
- 2 G. Vuillard et J. J. Kessis, Soc. Chim. 5^è série (1960), *Memories*, p. 2063.
- 3 C. A. Angell et J. E. Sare, *J. Chem. Phys.*, 52 (3) (1970) 1058.
- 4 C. A. Angell et J. E. Sare, *J. Chem. Phys.*, 49 (1968) 4713, 52 (1970) 1058.
- 5 S. Y. Hsich, R. W. Gammon et P. B. Macedo, *J. Chem. Phys.*, 56 (4) (1972) 1663.
- 6 D. R. Mac Farlane, R. K. Kadiyala et C. A. Angell, *J. Chem. Phys.* (à paraître).
- 7 (a) J. Dupuy, J. F. Jal, C. Ferradou, P. Chieux, A. F. Wright, R. Calemczuk et C. A. Angell, *Nature*, 296 (5853) (1982) 138.
(b) A. Elarby, J. F. Jal, J. Dupuy, P. Chieux, A. F. Wright et R. Parreins, *J. Phys. Lettre*, 43 (1982) L 355.
- (c) A. Elarby-Aouizerat, J. F. Jal, J. Dupuy, P. Chieux, A. F. Wright et R. Parreins, *J. de Phys.*, colloque C9 supplément au n° 12 (43) (1982) C9 205.
- (d) A. Elarby-Aouizerat, J. F. Jal, C. Ferradou, J. Dupuy, P. Chieux et A. F. Wright, *J. Phys. Chem.* (à paraître).
- 8 P. Claudy, B. Bonnetot, G. Chahine et J. M. Letoffe, *Thermochim. Acta*, 38 (1980) 75.
- 9 J. J. Counioux et R. Tenu, *J. Chim. Phys.*, 78 (10) (1981) 815.
- 10 R. Haase, *Thermodynamik der Mischphasen*, Springer Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1956, p. 298.
- 11 R. Tenu et J. J. Counioux, 9^{ème} J.E.E.P., Barcelone, 21 avril 1983.
- 12 R. Cohen-Adad, *Solubility data Series*, Pergamon Press (à paraître).

Zusammenfassung — Das Nicht-Gleichgewichtsgebiet des Phasendiagramms $x\text{LiCl}-(1-x)\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 0.18$) wurde mittels DSC unter Verwendung des Scanningkalorimeters Mettler TA 2000 B untersucht. Die metastabilen Zweige des Diagramms wurden ermittelt und die erhaltenen verschiedenen metastabilen Phasen erklärt. Es wurde ein Bereich festgestellt, in dem das gebildete Glas nicht rekristallisieren kann, da das Eutektikum unterhalb der Temperatur der Glasbildung liegt.

Резюме — С помощью дифференциального сканирующего калориметра теплового потока Меттлер ТА 2000 Б проведено исследование неравновесной области фазовой диаграммы системы $x\text{LiCl}-(1-x)\text{H}_2\text{O}$, где $0 < x < 0.18$. Установлены метастабильные линии диаграммы и объяснено образование различных фаз. Найдена область, где образующееся стекло не может рекристаллизоваться, поскольку линия эвтектики лежит ниже температуры расстекловывания.