

DIAGRAMME POLYTHERMIQUE DU SYSTEME TERNAIRE H₂O–Al(NO₃)₃–Mg(NO₃)₂

*L. Aït Hmaïdouch, S. Mançour Billah et M. El Hadek**

Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée et de Génie des Procédés, Université Ibnou Zohr,
Faculté des Sciences, BP, 28/S, Agadir, Maroc

(Reçu le 16 Décembre, 2001; article révisée le 28 Mai, 2002)

Abstract

The solid–liquid equilibria of the ternary system H₂O–Al(NO₃)₃–Mg(NO₃)₂ were studied at –30, –20, –10 and 0°C by using a synthetic method which allows to determine all the characteristic points of isothermal sections. The stable solid phases which appear are respectively: ice, Al(NO₃)₃·9H₂O, Mg(NO₃)₂·9H₂O and Mg(NO₃)₂·6H₂O. Neither double salts nor mixed crystals are observed in the temperature and composition field studied. Polytherm diagram layout show two invariant transformations correspond with an eutectic point and a peritectic point.

Keywords: aluminium nitrate, invariant point, magnesium nitrate, phase diagram, ternary system

Introduction

Les transformations invariantes sont d'un grand intérêt dans le stockage de l'énergie calorifique ou frigorifique. La recherche de telles transformations dans un diagramme nécessite une connaissance parfaite de toutes ses caractéristiques et l'établissement du diagramme polythermique.

C'est dans ce but que nous nous sommes intéressés au diagramme liquide–solide du système ternaire eau–nitrate d'aluminium–nitrate de magnésium. Suite aux résultats déjà obtenus pour les isothermes 15, 25, 30, 40 et 50°C [5], on se propose d'établir les isothermes 0, –10, –20 et –30°C.

Nous avons adopté les mêmes techniques expérimentales [1, 2], utilisé les mêmes produits chimiques et les mêmes méthodes analytiques [3, 4], déjà signalés dans l'article précédent [5].

Au cours de l'étude des isothermes à basses températures, nous avons utilisé comme solvant des solutions aqueuses de nitrates d'aluminium ou de magnésium dont les masses volumiques ont été déterminées par pycnométrie à la température ambiante.

* Auteur de correspondance et tirés à part

Résultats expérimentaux

Isothermes

Le système ternaire en question a été étudié à –30, –20, –10 et 0°C. Pour chaque isotherme étudiée nous avons déterminé les points de double saturation, les limites des domaines et les compositions des phases solides.

Isothermes –30 et –20°C

Dans ce domaine de température, les phases solides qui présentent des équilibres stables avec la phase liquide sont : la glace, le nonahydrate du nitrate d'aluminium et le nonahydrate du nitrate de magnésium.

Les coordonnées, en fraction massique W , de l'invariant isotherme isobare sont :

$$\begin{aligned} \text{à } -30^\circ\text{C} : W_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3} &= 0,1420 ; W_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = 0,2135 \\ \text{à } -20^\circ\text{C} : W_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3} &= 0,1367 ; W_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = 0,2330 \end{aligned}$$

Le diagramme correspondant à l'isotherme –30°C est représenté dans la Fig. 1. Le tableau 1 regroupe les valeurs de solubilité en milieu aqueux de l'isotherme –20°C.

Tableau 1 Système H₂O–Al(NO₃)₃–Mg(NO₃)₂ ; Isotherme –20°C

| Fraction massique de | | Nature des domaines limites |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| Al(NO ₃) ₃ | Mg(NO ₃) ₂ | |
| 0,0000 | 0,3575 | MN9+L/L |
| 0,0000 | 0,2689 | G+L/L |
| 0,1038 | 0,2943 | MN9+AN9+L _K /MN9+L |
| 0,0745 | 0,2888 | MN9+L/L |
| 0,0859 | 0,2805 | MN9+L/L |
| 0,1047 | 0,2626 | MN9+L/L |
| 0,1211 | 0,2606 | MN9+AN9+L _K /MN9+L |
| 0,1126 | 0,2543 | MN9+L/L |
| 0,1464 | 0,2183 | AN9+L/L |
| 0,1600 | 0,1970 | AN9+L/L |
| 0,1865 | 0,1623 | AN9+L/L |
| 0,2076 | 0,1391 | AN9+L/L |
| 0,2486 | 0,0869 | AN9+L/L |
| 0,2696 | 0,0614 | AN9+L/L |
| 0,2873 | 0,0403 | AN9+L/L |
| 0,3061 | 0,0191 | AN9+L/L |
| 0,2633* | 0,0000 | G+L/L |
| 0,3228 | 0,0000 | AN9+L/L |

*=valeur bibliographique; MN9=Mg(NO₃)₂·9H₂O ; AN9=Al(NO₃)₃·9H₂O ; G=glace ; L=liquide

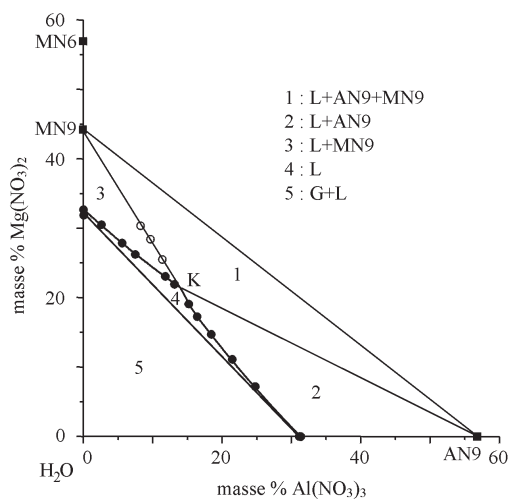


Fig. 1 Système H₂O–Al(NO₃)₃–Mg(NO₃)₂ ; Isotherme –30°C ; MN9=Mg(NO₃)₂·9H₂O ; AN9=Al(NO₃)₃·9H₂O ; G=glace ; L=liquide

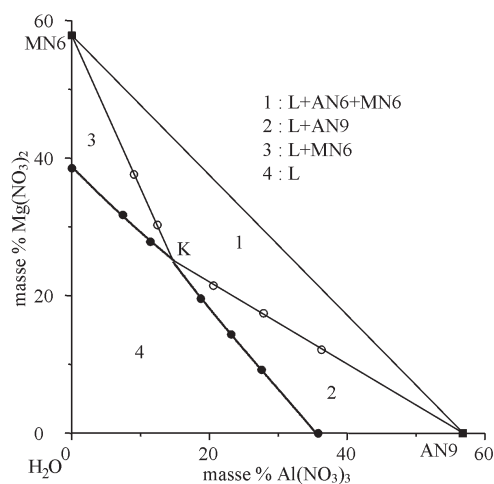


Fig. 2 Système H₂O–Al(NO₃)₃–Mg(NO₃)₂ ; Isotherme 0°C ; MN6=Mg(NO₃)₂·6H₂O ; AN9=Al(NO₃)₃·9H₂O ; L=liquide

Isotherme –10°C

A cette température l'isotherme comporte trois branches de solubilité correspondant à la saturation en trois phases solides qui sont : la glace, Al(NO₃)₃·9H₂O et Mg(NO₃)₂·6H₂O. Les fractions massiques de l'invariant isotherme isobare sont :

$$W_{\text{Al(NO}_3)_3} = 0,1274 ; W_{\text{Mg(NO}_3)_2} = 0,2527$$

Le tableau 2 reprend les valeurs de la solubilité en milieu aqueux.

Isotherme 0°C

A cette température, les solides en équilibre avec le liquide sont Al(NO₃)₃·9H₂O et Mg(NO₃)₂·6H₂O. Cette isotherme présente deux branches de solubilité correspondant respectivement à la saturation en ces deux solides. Les fractions massiques de l'invariant isotherme isobare sont : $W_{\text{Al(NO}_3)_3} = 0,1469$; $W_{\text{Mg(NO}_3)_2} = 0,2503$.

La figure 2 représente le diagramme solide-liquide de cette isotherme.

Tableau 2 Système H₂O–Al(NO₃)₃–Mg(NO₃)₂ ; Isotherme –10°C

| Fraction massique de | | Nature des domaines limites |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| Al(NO ₃) ₃ | Mg(NO ₃) ₂ | |
| 0,0000 | 0,3746 | MN6+L/L |
| 0,0000 | 0,1844 | G+L/L |
| 0,0884 | 0,3526 | MN6+AN9+L _K /MN6+L |
| 0,0314 | 0,3439 | MN6+L/L |
| 0,0471 | 0,3293 | MN6+L/L |
| 0,0966 | 0,3265 | MN6+AN9+L _K /MN6+L |
| 0,1022 | 0,3126 | MN6+AN9+L _K /MN6+L |
| 0,0681 | 0,3084 | MN6+L/L |
| 0,0815 | 0,2962 | MN6+L/L |
| 0,1109 | 0,2948 | MN6+AN9+L _K /MN6+L |
| 0,1122 | 0,2667 | MN6+L/L |
| 0,1235 | 0,2634 | MN6+AN9+L _K /MN6+L |
| 0,1480 | 0,2273 | AN9+L/L |
| 0,1843 | 0,1815 | AN9+L/L |
| 0,2133 | 0,1460 | AN9+L/L |
| 0,1824* | 0,0000 | G+L/L |
| 0,3409 | 0,0000 | AN9+L/L |

*=valeur bibliographique; MN6=Mg(NO₃)₂·6H₂O ; AN9=Al(NO₃)₃·9H₂O ; G=glace ; L=liquide

Domaine de la glace

Afin de délimiter le domaine de cristallisation de la glace (la conductimétrie à elle seule reste insuffisante), nous avons fait appel à la technique d'analyse thermique à flux constant en procédant à des coupes isopléthiques.

Deux portions de ces coupes ont été tracées de façon à permettre la détermination des lignes monovariantes séparant Al(NO₃)₃·9H₂O et la glace et celle séparant Mg(NO₃)₂·9H₂O et la glace.

Des mélanges pour les deux coupes isopléthiques sont étudiés par analyse thermique à flux calorifique constant. Les courbes de l'analyse thermique de ces mélanges laissent apparaître trois phénomènes qui correspondent à deux paliers et

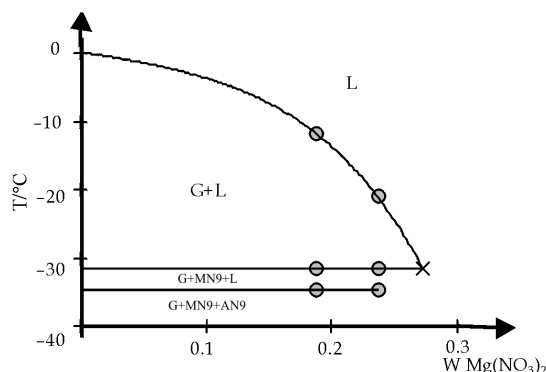


Fig. 3 Coupe isopléthique dans le domaine de la glace $MN9=\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $AN9=\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; G =glace ; L =liquide

une température de fin de fusion. Un exemple de coupe isopléthique, dans le domaine de la glace, est représenté sur la Fig. 3.

Points invariants

Transformation eutectique :



L'étude des sections isothermes -30 et -20 par conductimétrie a permis de déterminer la nature et la position de la ligne monovariante qui sépare les domaines de cristallisation respectifs de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. L'étude par analyse thermique a permis de délimiter, approximativement, le domaine de cristallisation de la glace. Le point invariant eutectique résulte de l'intersection des trois lignes monovariantes qui séparent les trois phases solides.

Température

La température invariante correspondante est facilement accessible par analyse thermique. Un palier est obtenu – dans le domaine de composition considéré – à $-34,6^\circ\text{C}$.

Composition

La composition du liquide invariant est déterminée par la méthode de Tamman généralisée [6]. Trois groupes de mélanges différents I_i , J_i et K_i correspondant respectivement à la disparition complète, au chauffage, au cours de la réaction eutectique, de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et la glace. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.

Tableau 3 Détermination du point invariant eutectique

| Domaines | Mélange | Fraction massique de | | T/°C | Longueur du palier, $\Delta L / \text{mm g}^{-1}$ |
|-----------|----------------|--|--|-------|---|
| | | Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | Mg(NO ₃) ₂ ·9H ₂ O | | |
| Domaine I | I ₁ | 0,2347 | 0,1412 | –34,6 | 6,00 |
| | I ₂ | 0,2817 | 0,1673 | –34,6 | 7,21 |
| | I ₃ | 0,3653 | 0,0523 | –34,6 | 2,37 |
| Domaine J | J ₁ | 0,0470 | 0,3923 | –34,5 | 3,37 |
| | J ₂ | 0,0616 | 0,4969 | –34,6 | 4,36 |
| Domaine K | K ₁ | 0,4696 | 0,1905 | –34,6 | 8,96 |

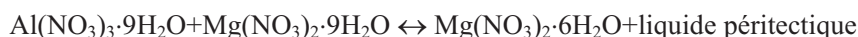
Le calcul conduit à la composition du liquide eutectique recherchée :

$$W_{\text{Al(NO}_3)_3} = 0,1343 ; W_{\text{Mg(NO}_3)_2} = 0,1925$$

Enthalpie de fusion

La transformation eutectique est caractérisée par certaines grandeurs physiques, parmi lesquelles l'enthalpie de fusion. Cette grandeur a été déterminée à l'aide du calorimètre Perkin Elmer DSC7. L'étude du mélange eutectique entre –50 et –15°C donne un seul pic endothermique (ce qui confirme que la composition est bien celle d'une transformation eutectique). L'intégration de ce pic conduit à une enthalpie de fusion de 148,38 J g⁻¹.

Transformation péritectique



Température

La courbe obtenue par analyse thermique à flux calorifique constant d'un mélange, dans le domaine de composition considéré, laisse apparaître deux paliers. Le premier à –34,6°C, correspond à la transformation eutectique, le deuxième à –16,2°C, est relatif à la transformation péritectique *P* étudiée.

Composition

La composition de cette transformation a été déterminée par convergence de la branche de double saturation qui sépare les domaines de cristallisation de Mg(NO₃)₂·9H₂O et de Al(NO₃)₃·9H₂O ainsi que celle qui sépare les domaines de cristallisation de Mg(NO₃)₂·6H₂O et de Al(NO₃)₃·9H₂O. La composition massique obtenue est : $W_{\text{Al(NO}_3)_3} = 0,1250 ; W_{\text{Mg(NO}_3)_2} = 0,2512$

Représentation spatiale

Les coupes isothermes ainsi que les portions des coupes isopléthiques permettent de déterminer la nature et la position des lignes monovariantes isobares du système

ternaire H₂O–Al(NO₃)₃–Mg(NO₃)₂ jusqu'à 50°C (tableau 4). L'analyse thermique a permis de préciser les coordonnées des deux points invariants : eutectique *E* et péritectique *P* (tableau 5).

Le diagramme des équilibres solide–liquide jusqu'à 50°C est représenté sur la figure 4.

Tableau 4 Equilibres monovariants

| Ligne monovariante | <i>T</i> /°C | Fraction massique de | | Phases solides en équilibre |
|--------------------|--------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| | | Al(NO ₃) ₃ | Mg(NO ₃) ₂ | |
| SP | 50 | 0,2375 | 0,2594 | MN6+AN9 |
| | 40 | 0,2073 | 0,2647 | |
| | 30 | 0,1844 | 0,2656 | |
| | 25 | 0,1725 | 0,2633 | |
| | 15 | 0,1656 | 0,2563 | |
| | 0 | 0,1469 | 0,2503 | |
| PP | –10 | 0,1274 | 0,2527 | MN6+MN9 |
| | –14,6 | 0,0000 | 0,3725 | |
| PE | –20 | 0,1367 | 0,2330 | MN9+AN9 |
| | –30 | 0,1420 | 0,2135 | |
| e ₁ E | –31,6 | 0,0000 | 0,3231 | MN9+G |
| | –32,1 | 0,0300* | 0,2720* | |
| e ₂ E | –29,9 | 0,3134 | 0,0000 | G+AN9 |
| | –32,0 | 0,2140* | 0,1075* | |

*points obtenus par extrapolation graphique

MN6=Mg(NO₃)₂·6H₂O ; MN9=Mg(NO₃)₂·9H₂O ; AN9=Al(NO₃)₃·9H₂O ; G=glace

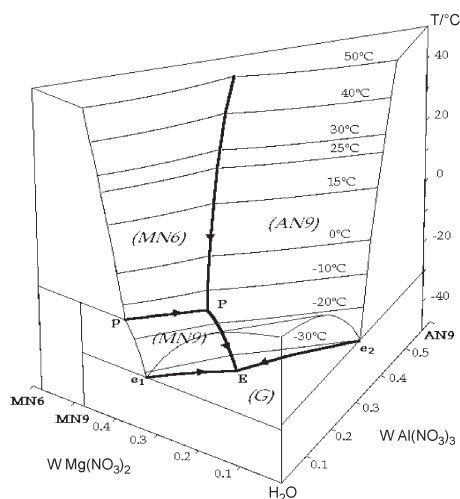


Fig. 4 Diagramme polythermique du système H₂O–Al(NO₃)₃–Mg(NO₃)₂
MN9=Mg(NO₃)₂·9H₂O ; AN9=Al(NO₃)₃·9H₂O ; G=glace ; L=liquide

Tableau 5 Invariants isobares du système H₂O–Al(NO₃)₃–Mg(NO₃)₂

| <i>T</i> /°C | Fraction massique de | | Réactions invariantes |
|--------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| | Al(NO ₃) ₃ | Mg(NO ₃) ₂ | |
| –34,6 | 0,1343 | 0,1925 | G+AN9+MN9↔L _E |
| –16,2 | 0,1250 | 0,2512 | AN9+MN9↔MN6+L _P |

MN6=Mg(NO₃)₂·6H₂O ; *MN9*=Mg(NO₃)₂·9H₂O ; *AN9*=Al(NO₃)₃·9H₂O ; *G*=glace ; *L*=liquide

Conclusions

Les équilibres solide–liquide du système ternaire eau-nitrate d'aluminium-nitrate de magnésium ont été étudiés entre –40 et 50°C. En tenant compte de l'étude précédente [5], neuf isothermes ont été établies en totalité à –30, –20, –10, 0, 15, 25, 30, 40 et 50°C par conductimétrie. Le domaine de la glace a été délimité à l'aide de deux coupes isopléthiques par la technique de l'analyse thermique.

Ces différents résultats ont permis d'établir le diagramme polythermique du système ternaire. Quatre nappes de cristallisation sont ainsi observées, elles correspondent à la glace, au nonahydrate du nitrate d'aluminium, au nonahydrate et à l'hexahydrate du nitrate de magnésium. Toutes les phases solides qui se manifestent sont stœchiométriques et il ne se forme ni solution solide ni sel double dans le domaine de température et de composition étudié.

Le diagramme polythermique ainsi établi nous a permis de définir deux transformations invariantes.

– transformation péritectique à –16,2°C :



– transformation eutectique à –34,6°C :



La température de la transformation à –34,6°C a été obtenue par analyse thermique et confirmée par calorimétrie différentielle. La composition du liquide eutectique a été déterminée à l'aide de l'analyse thermique à flux calorifique constant par la méthode de Tamman étendue à un système ternaire. La variation d'enthalpie a été obtenue par calorimétrie différentielle, on trouve 148,38 J g⁻¹. Le matériau dont la composition est celle de l'eutectique peut être candidat comme matériau à changement de phase (M.C.P.) vu sa chaleur latente. Il reste à étudier les autres caractéristiques de cette transformation : la cinétique de changement de phase, le comportement au cyclage thermique, la stabilité, la toxicité...

Références

- 1 J. Nyvlt, 'Solid–Liquid Equilibria', Elsevier, Amsterdam 1977, p. 98.
- 2 M. Bouchacourt, Thèse de spécialité, Lyon 1976, n° 4943.

- 3 M. Pinta, Spectroscopie d'Absorption Atomique, Application à l'Analyse Chimique', Ed. Masson et Cie, Paris 1971.
- 4 R. Bastia, R. Weberling and F. Palilla, 'Chemistry Laboratory', Sylvania, Electric Product-Inc., Flushing, N. Y. 1957, 29, n° 12, 1795.
- 5 L. Aït Hmaïdouch, S. Mançour Billah, M. El Hadek and G. Coffy, J. Therm. Anal. Cal., 61 (2000) 165.
- 6 R Tenu et J. J. Counieux, 10^{ème} J.E.E.P., Tours, Mars 1984.