

CONSTRUCTION D'UN ENTHALPIMETRE ADAPTE A L'ETUDE DES EQUILIBRES SOLIDE-LIQUIDE MULTICONSTITUES

J. Berthet, R. Tenu et J. J. Counioux

LABORATOIRE DE PHYSICOCHIMIE MINERALE 2, ASSOCIE AU C.N.R.S. N°116,
UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON I, 43, BD DU 11 NOVEMBRE 1918, 69622,
VILLEURBANNE CEDEX, FRANCE

(Reçu le 7 Février 1991)

In order to study solid-liquid equilibria in multicomponent systems, an enthalpimeter has been built and perfected. Measurements can be carried out between -100 and $+150^{\circ}$. During the thermal analysis, samples are continually stirred and heated, or cooled, at constant flow rate.

In these conditions, reproducible and accurate results are obtained and very closed temperature phenomena may be separated. As an illustration, the ternary system water-strontium choride-barium chloride has been studied at low temperature and the polythermic diagram is described up to 100° .

L'étude des équilibres entre phases dans les systèmes ternaires et d'ordre supérieur requiert de très nombreuses déterminations expérimentales et il est impératif de disposer de moyens d'investigation performants. Dans cette optique, nous avons développé au laboratoire des méthodes et des techniques adaptées à l'étude des isothermes dans un système d'ordre élevé [1-3].

La détermination du diagramme polythermique implique, de plus, la connaissance précise des caractéristiques des transformations invariantes et nécessite un dispositif d'analyse thermique approprié. Comme il s'agit d'une méthode dynamique, les échanges thermiques et les transferts de matière doivent être favorisés à l'intérieur de l'échantillon, de façon à se rapprocher le mieux possible des conditions d'équilibre et permettre ainsi une définition précise de la température des phénomènes. Par ailleurs, les compositions des phases impliquées dans une réaction invariante peuvent être déterminées par l'analyse d'une série de mélanges puis l'exploitation des variations d'enthalpie associées à la transformation invariante [4].

Afin d'obtenir, à l'aide d'une technique unique et de façon suffisamment précise, l'ensemble des données requises, un enthalpimètre a été construit et mis au point.

Principe général

Le principe de l'enthalpimètre, dont la partie principale est détaillée dans les figures 1 et 2, est basé sur les deux conditions essentielles à réaliser:

- l'équilibre thermodynamique: l'échantillon contenu dans le tube laboratoire A subit un brassage mécanique de façon à éviter les phénomènes de ségrégation, à accentuer la migration des constituants et à favoriser l'équilibre thermique.

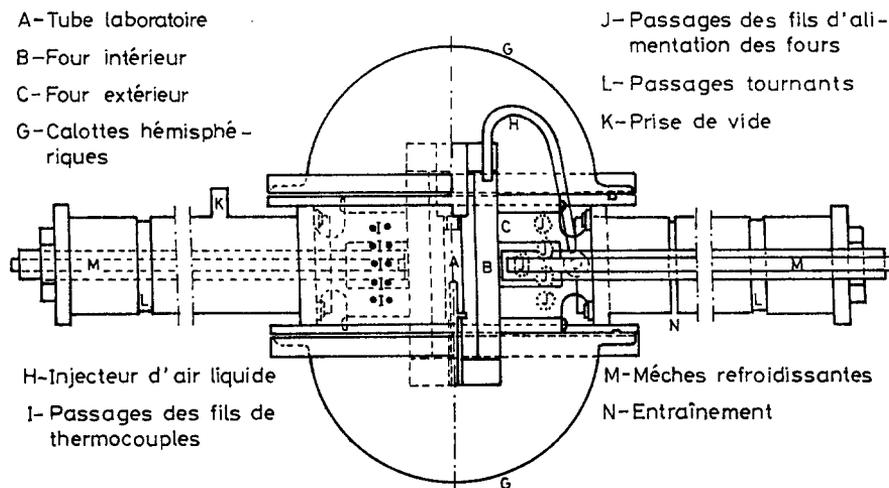


Fig. 1 Appareillage: vue en coupe latérale

- la maîtrise du flux thermique : l'écart de température ΔT entre le tube A et le four de chauffage B est maintenu constant. La valeur de ΔT est faible et, selon la formule de Newton, la quantité de chaleur reçue par l'échantillon est proportionnelle au temps écoulé:

$$dQ = K \Delta T dt$$

Afin d'éviter que le fonctionnement du four B ne soit perturbé par le milieu extérieur, un second four C, dont la température reste aussi voisine que possible de celle du premier, joue le rôle d'écran adiabatique.

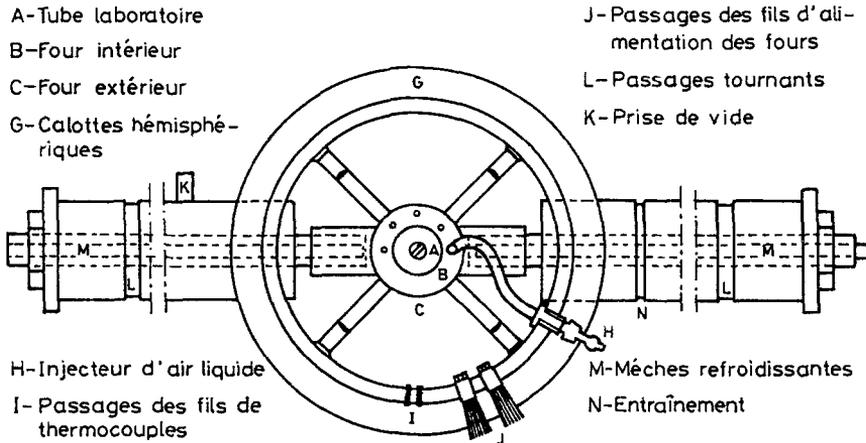


Fig. 2 Appareillage: vue de dessus

En outre, un système de refroidissement de l'ensemble permet de travailler soit à l'échauffement, soit au refroidissement. Selon le cas, l'écart de température ΔT est positif ou négatif.

Description de l'appareillage

L'appareil dérive d'un montage déjà décrit [5-6] et comprend essentiellement:

- Un tube laboratoire A, d'une capacité de 6 cm^3 , en acier inoxydable muni d'un doigt de gant destiné à loger le couple thermoélectrique. L'étanchéité du tube est assurée par serrage d'un bouchon fileté sur un disque de Viton.

- Deux fours B et C, construits à partir de tubes cylindriques en laiton et fixés par l'intermédiaire de pièces en stumatite. Un dispositif assurant un bon contact thermique entre le four intérieur et le tube laboratoire a en outre été réalisé (figure 3). Des brins de laiton de $60 \mu\text{m}$ de diamètre et 5 mm de longueur sont montés en faisceau hélicoïdal sur des fils torsadés de 1,5 mm de diamètre. Douze éléments ainsi constitués sont disposés en couronne et maintenus aux extrémités par deux bagues en cuivre.

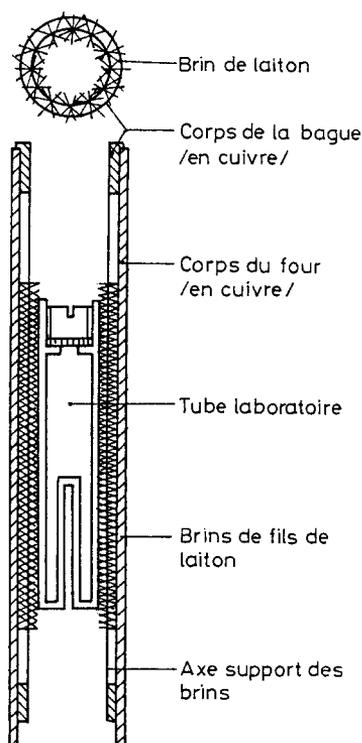


Fig. 3 Système de jonction four B - tube laboratoire

L'ensemble est introduit en force à l'intérieur du four B. Ce système permet l'analyse de mélanges qui présentent une augmentation de volume importante lors de la cristallisation ce qui risquerait d'entraîner la détérioration de ce four.

· Une enceinte, constituée d'un bâti en duralinox et deux calottes hémisphériques amovibles G, en verre Pyrex. L'étanchéité est assurée par des joints toriques. L'enceinte est animée d'un mouvement de rotation alternatif qui permet l'agitation du mélange. L'inversion du sens de rotation du moteur asynchrone à deux sens s'effectue à courant nul. Aucun parasite ne vient ainsi perturber l'enregistrement de la température et les différentes régulations. Un injecteur H permet l'introduction directe d'air liquide au niveau de l'échantillon. De plus, l'appareil est équipé de mèches refroidissantes latérales M et d'une prise de vide K. Les passages I et J assurent la connexion des fils d'alimentation des fours et des couples thermo-électriques.

Systèmes de régulation et de mesure

L'écart de température ΔT entre A et B est maintenu constant au moyen d'un thermocouple différentiel chromel-alumel D, qui commande le chauffage du four B par l'intermédiaire d'un régulateur de température Tacussel RTPE 30 (figure 4). De même, le thermocouple différentiel E, associé à un second régulateur, maintient les deux fours B et C à la même température.

L'enregistrement de la température de l'échantillon est effectué à l'aide d'un enregistreur BD5 Kipp & Zonen. Un décaleur d'origine permet l'utilisation des plus grandes sensibilités de l'enregistreur : 20, 50 et 100 μV .

Le couple thermoélectrique de mesure F est étalonné périodiquement par rapport à un repère fixe constitué d'une ampoule point triple de l'eau

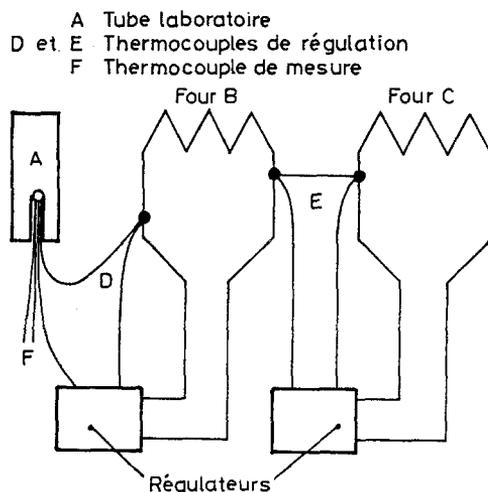


Fig. 4 Système de régulation

immergée dans la glace fondante. L'étalonnage est effectué à l'aide des repères thermométriques suivants:

· fusion du mercure	-38.8344°(*)
· eutectique NaCl-glace	-21.2°
· fusion de la glace	0.00°
· péritexie $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	32.383°
· péritexie $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	61.341°
· fusion de KNO_3	127.7°
· fusion du naphthalène C_{10}H_8	80.25°

(*) E.I.P.T. (1990)

Conduite d'une mesure

Le tube contenant l'échantillon de composition connue est placé dans son logement. De l'air liquide est alors injecté au coeur de l'appareil et dans les mèches refroidissantes latérales.

Quand la température du dernier phénomène thermique recherché est atteinte, le refroidissement au niveau de l'échantillon est interrompu. Un vide primaire est alors réalisé dans l'enceinte pour éviter des condensations éventuelles à basse température et pour limiter les transferts thermiques entre les fours B et C. Enfin, les régulateurs de température sont mis en marche.

Généralement, le mélange est homogénéisé et les températures approximatives des phénomènes sont repérées au cours d'un premier chauffage rapide. Après un nouveau refroidissement et d'éventuels traitements

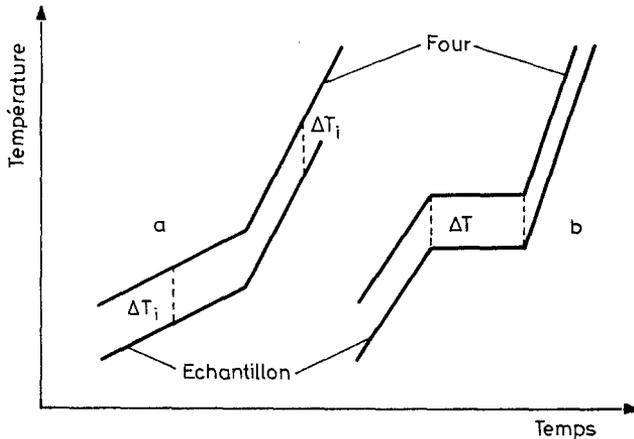


Fig. 5 Allure des courbes enregistrées; a: cas d'un changement de phases; b: cas d'une transformation invariante

thermiques in situ, l'enregistrement de la courbe d'analyse thermique est effectué à l'échauffement.

Caractéristiques générales

Dans sa version actuelle, le dispositif expérimental permet des mesures entre -100 et $+150^{\circ}$ à l'échauffement ou au refroidissement. Des trempes, des recuits d'homogénéisation et des cycles thermiques peuvent être effectués in situ.

L'allure des courbes enregistrées découle directement du principe précédemment décrit. En l'absence de transformation, la température varie de façon pratiquement linéaire en fonction du temps. Un changement de phases se traduit par un point anguleux sur la courbe température-temps (figure 5a). Dans le cas d'une transformation invariante, un palier, dont la longueur est proportionnelle à la variation d'enthalpie, est observé (figure 5b).

La détermination des enthalpies de changement de phases nécessite un étalonnage préalable, mais des grandeurs relatives sont suffisantes pour établir un diagramme de Tammann. Il est toutefois nécessaire dans ce cas de réaliser les analyses dans des conditions de fonctionnement identiques : même vitesse de chauffe, échantillons étudiés de masses voisines, flux de refroidissement constant dans les mèches latérales ...

D'une façon générale, la température du phénomène est bien définie et la technique est caractérisée par :

- une excellente reproductibilité des résultats: les écarts de température ne sont pas supérieurs à 0.05° lors de deux analyses consécutives.
- un pouvoir séparateur élevé: des phénomènes très proches en température, de l'ordre de 0.1° , peuvent être distingués.

Application à l'étude du système $H_2O-SrCl_2-BaCl_2$

A titre d'exemple, nous présentons une analyse systématique du diagramme polythermique du ternaire eau-chlorure de strontium-chlorure de baryum qui avait déjà été étudié à plusieurs températures [7-9]. Les coordonnées des points invariants isothermes obtenus sont regroupées dans le tableau 1 et les projections des lignes monovariantes correspondantes sont représentées dans les plans $H_2O-SrCl_2-BaCl_2$ et $SrCl_2-BaCl_2$ -température des figures 6a et 6b.

Afin de confirmer la nature des différents domaines et de définir avec précision les températures des transformations invariantes, nous avons analysé une série de mélanges ternaires.

Des phénomènes de métastabilité peuvent être observés et, afin d'obtenir les équilibres stables, nous avons refroidi rapidement les échantillons liquides et procédé à différents traitements thermiques in situ à basse température. Les mesures ont été ensuite conduites à l'échauffement, selon la méthode préconisée par Rollet [10-13]. L'ensemble des résultats expérimentaux est regroupé dans le tableau 2 et l'évolution d'un mélange particulier, décrite dans la figure 6, permet d'illustrer les caractéristiques des courbes obtenues.

Tableau 1. Système ternaire H₂O-SrCl₂-BaCl₂. Points invariants isothermes

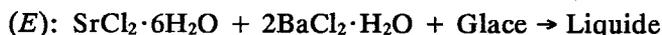
T_i °C	Composition en sel SrCl ₂ ^a	Teneur en eau ^a Solubilité	Phases solides en équilibre
-17.8	100	2320	S0 + S4
-15.0	92.7	2700	S0 + S2
"	95.6	2500	S2 + S3
"	97.2	2350	S3 + S4
-10.3	68.3	3390	S0 + S2
"	94.7	2480	S2 + S3
"	97.35	2260	S3 + S4
-8.0	27.3	3890	S0 + S1
"	50.2	3550	S1 + S2
"	94.0	2470	S2 + S3
"	97.4	2220	S3 + S4
-7.3	0	3990	S0 + S1
0	48.4	3360	S1 + S2
"	91.7	2430	S2 + S3
"	97.6	2080	S3 + S4
25.0	41.5	2870	S1 + S2
"	76.31	2390	S1 + S3 ^m
"	84.0	2320	S2 + S3
"	98.4	1650	S3 + S4
45.0	33.8	2590	S1 + S2
"	63.8	2250	S1 + S3 ^m
"	76.0	2230	S2 + S3
"	98.8	1330	S3 + S4
55.0	29.4	2470	S1 + S2
"	56.3	2185	S1 + S3 ^m
"	70.8	2175	S2 + S3
"	99.2	1160	S3 + S4
61.34	100	1009	S4 + S5
65.0	24.2	2350	S1 + S2
"	46.7	2095	S1 + S3 ^m
"	64.0	2110	S2 + S3
"	99.3	1055	S3 + S5
75.0	18.0	2220	S1 + S2
"	37.0	2010	S1 + S3 ^m
"	54.8	2040	S2 + S3
"	98.6	1015	S3 + S5

Tableau 1 cont.

T_i °C	Composition en sel SrCl_2^a	Teneur en eau ^a Solubilité	Phases solides en équilibre
85.0	28.0	1970	S1 + S3 ^m
"	98.35	986	S3 + S5
60 ^b	98.85	1014	S1 + S5
100 ^b	96.46	897	S1 + S6

^m métastable; ^b bibliographie: Chih Kao *et al.* (7) ^a Moles pour cent moles de mélange salin anhydre S0 = Glace; S1 = $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; S2 = $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; S3 = $2\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; S4 = $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; S5 = $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; S6 = $\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;

La température du mélange de composition m , entièrement cristallisé, évolue de façon pratiquement linéaire en fonction du temps jusqu'à -18.3° , où la phase liquide apparaît. Le système devient invariante et un palier, relatif à la réaction eutectique E , est alors observé:

Tableau 3 Système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{SrCl}_2-\text{BaCl}_2$. Points invariants isobares

Point invariant	T_i °C	Composition en sel SrCl_2^a	Teneur en eau ^a	Phases solides en équilibre
A_1	-7.3	0	3990	S1 + S0
B_1	-17.8	100	2320	S4 + S0
B_2	61.34	100	1009	S4 + S5
P_2	-8.2	50.3	3610	S1 + S2 + S0
$P^{(*)}$	-17.9	94.3	2550	S1 + S3 + S0
P_1	-18.1	96.1	2500	S2 + S3 + S0
E	-18.3	97.3	2400	S3 + S4 + S0
$E^{(*)}$	-18.9	95.5	2410	S1 + S4 + S0
P_3	61.2	99.5	1060	S3 + S4 + S5

^a Moles pour cent moles de mélange salin anhydre (*) Valeur extrapolée S0 = Glace; S1 = $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; S2 = $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; S3 = $2\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; S4 = $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; S5 = $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

A une température légèrement supérieure (-18.1°), une transformation péritectique P_1 , correspondant à l'apparition du monohydrate du chlorure de baryum, se manifeste:

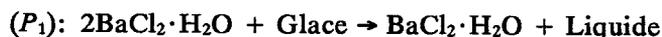
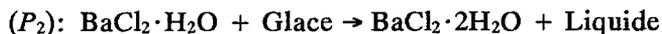


Tableau 2 Système ternaire H₂O-SrCl₂-BaCl₂. Températures de changement de phases

Echantillon		Paliers d'analyse thermique, °C						Points anguleux, °C	
Composition en sel SrCl ₂ ^a	Teneur en eau ^a	Eutexie		Péritexes transitoires			Lignes monovariantes	Fusion totale	
		E	P ₁	P ₂	P ₃				
19.96	2946	-18.35		-8.20			-7.7		
15.02	1817	-18.30	-18.10	-8.20					
69.69	2464	-18.30	-18.15				-12.75	25.6	
74.92	2009	-18.30	-18.10					6.6	
97.40	800	-18.30	-18.10		61.20		68.7	117.2	
64.02	1983	-18.35	-18.10						
13.76	2865	-18.30		-8.20			-8.35		
18.57	2137	-18.30	-18.15	-8.20			-8.95		
98.81	1610	-18.30	-18.15				25.4		
97.01	588				61.25				
44.08	2198	-18.30	-18.10						
68.65	2054	-18.35	-18.15						
17.57	2048	-18.30	-18.10	-8.20			-10.25		
8.15	1736	-18.30		-8.20					
23.09	3022	-18.30		-8.20					

^a Moles pour cent moles de mélange sain anhydre

L'apparition du dihydrate du chlorure de baryum, selon la transformation péritectique P_2 , se traduit par un troisième palier de température à -8.2° :



Les fins de dissolution de la glace, puis du dihydrate, sont observées respectivement aux températures T_2 et T_1 définies par des points anguleux. Le mélange devient alors entièrement liquide et la courbe enregistrée est rectiligne.

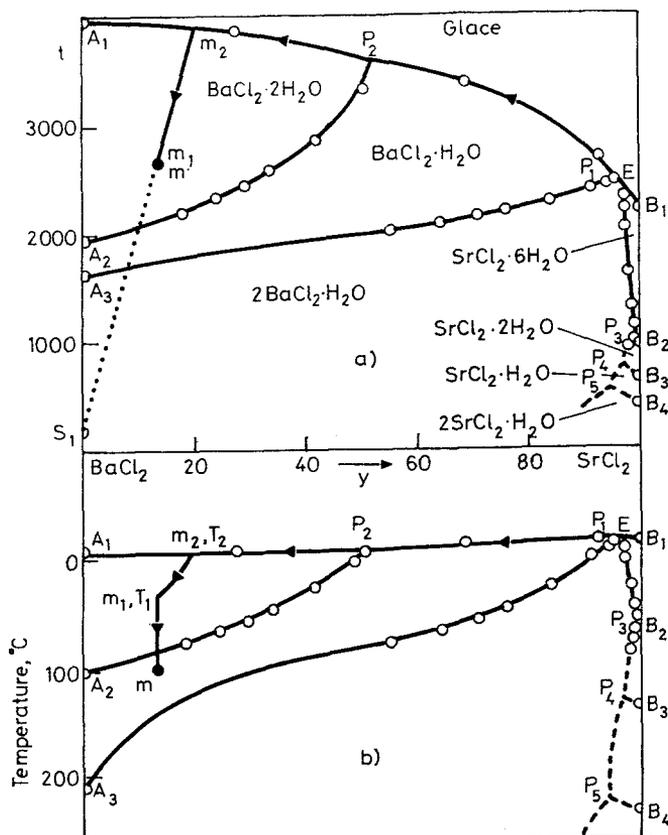


Fig. 6 Système ternaire H₂O-SrCl₂-BaCl₂. Evolution du point représentatif d'un mélange au cours d'un réchauffement; a: représentation en coordonnées de Jänecke où t est le nombre de moles d'eau pour cent moles de mélange salin anhydre; b: projection sur le plan température-SrCl₂-BaCl₂

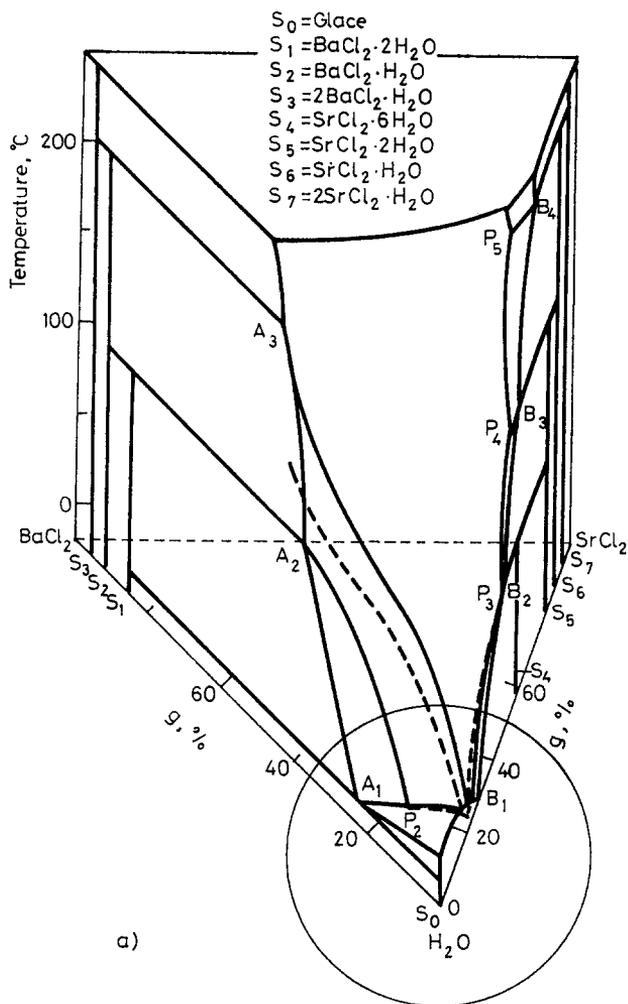


Fig. 7a Système ternaire H₂O-SrCl₂-BaCl₂.

Les caractéristiques des transformations invariantes du système sont rassemblées dans le tableau 3. Les résultats expérimentaux obtenus ont permis de tracer en perspective cavalière le diagramme polythermique du système étudié (figures 7a et 7b).

Conclusion

L'étude des équilibres entre phases dans les systèmes multiconstitués nécessite à la fois une définition précise des températures et la détermination quantitative des phénomènes thermiques associés aux transformations invariantes. Dans cette optique et selon le principe de l'analyse thermique à flux constant sous agitation, un enthalpimètre a été construit et mis au point.

Les analyses peuvent être effectuées entre -100 et $+150^{\circ}$, soit à l'échauffement, soit au refroidissement, et des traitements thermiques, tels que trempe ou recuit, sont réalisés in situ.

Le dispositif expérimental utilisé est particulièrement bien adapté à l'étude des systèmes polyphasés où une phase liquide se manifeste et dont les applications pratiques sont nombreuses: extraction et purification de

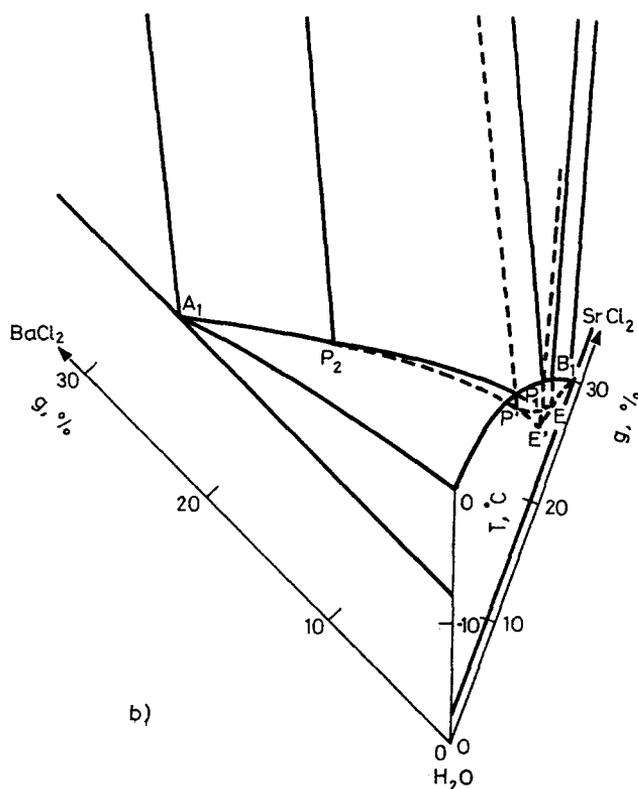


Fig. 7b Vue perspective du diagramme spatial isobare

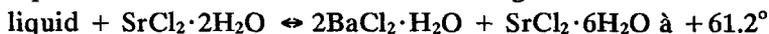
produits, hydrométallurgie, stockage d'énergie thermique... Ses performances découlent de l'excellente reproductibilité des phénomènes observés et de sa grande sensibilité, ce qui lui confère un pouvoir séparateur élevé de l'ordre du dixième de degré.

Une analyse systématique a été effectuée dans le ternaire eau-chlorure de strontium-chlorure de baryum entre -20 et 100° . En particulier, quatre transformations invariantes ont été mises en évidence:

une eutexie:



et trois péritexies transitoires:



Bibliographie

- 1 R. Tenu, J. J. Counioux et R. Cohen-Adad, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3-4 (1979) 82.
- 2 R. Tenu et J. J. Counioux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5-6 (1979) 155.
- 3 J. Berthet, R. Tenu et J. J. Counioux, *Thermochim. Acta*, 68 (1983) 145.
- 4 R. Tenu et J. J. Counioux, 10ème J. E. E. P. Tours, (1984).
- 5 B. Boinon, Thèse de doctorat d'état, Lyon, 1974 n° 237.
- 6 J. Berthet, Thèse d'Université, 1982, n° 76.
- 7 C. Kao, S.-Y. Sun, Y.-K. Chou, C.-L. Wang, S.-M. Wang, L.-Y. Lung, S.-F. Ts'ai, S.-L. Ch'en, Ssu Ch'uan Ta Hsueh Hsueh Pao, Tzu Jan K'o Hsueh, 2 (1959) 67.
- 8 R. Tenu, J. J. Counioux et R. Cohen-Adad, *J. Chem. Res. (M)*, (1977) 601.
- 9 R. Tenu et J. J. Counioux, *J. Chem. Res. (M)*, (1990) 2453.
- 10 A. P. Rollet, *C. R.*, 200 (1935) 1763.
- 11 A. P. Rollet, *C. R.*, 202 (1936) 1863.
- 12 A. P. Rollet et G. Vuillard, *C. R.*, 243 (1956) 383.
- 13 A. P. Rollet, R. Bouaziz, *L'analyse thermique*, Monographie, Gauthier-Villars, 1972.

Zusammenfassung — Für die Untersuchung von fest-flüssig-Gleichgewichten in Multikomponentensystemen wurde ein Enthalpiemeter gebaut und verbessert. Darin können Messungen zwischen -100 und $+150^\circ\text{C}$ durchgeführt werden. Während der Thermoanalyse werden die Proben bei konstanter Durchsatzgeschwindigkeit ständig gerührt und erhitzt oder gekühlt. Unter diesen Bedingungen werden reproduzierbare und sehr genaue Ergebnisse erzielt und sehr eng beieinanderliegende Temperatur-Phänomene können getrennt werden. Als Beispiel wurde das ternäre System Wasser-Strontiumchlorid-Bariumchlorid bei niederen Temperaturen untersucht und ein polythermisches Diagramm bis 100°C erstellt.