

DIAGRAMMES DE PHASES DES SYSTEMES BINAIRES KNO₃-CsNO₃ ET KNO₃-NaNO₃

H. Zamali et M. Jemal

Departement de Chimie, Faculte des Sciences, Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie

(Reçu le 21 Mars 1993)

Abstract

(K-Na)NO₃ and (K-Cs)NO₃ phase diagrams were drawn using a simultaneous thermal analysis technique in the range 373 to 623 K. The first phase diagram shows a minimum freezing equimolar mixture at 494 K, a continuous solid solution in equilibrium with liquid phase and an eutectic mixture (88 molar % of KNO₃) at 380 K.

The second one exhibits an invariant at 400 K corresponding to the KNO₃ solid-solid transition, an eutectoid mixture at 10 molar % of KNO₃ and 418 K involving the CsNO₃ solid-solid transition and an eutectic mixture at 60 molar % of KNO₃ and 495 K.

Keywords: eutectic mixtures, KNO₃-CsNO₃ system, KNO₃-NaNO₃ system, phase diagrams

Introduction

Comme la plupart des produits courants, les nitrates ne cessent de faire l'objet de plusieurs travaux de recherches. Des travaux récemment publiés [1-7] ont concerné l'étude des diagrammes de phases des présents systèmes binaires ainsi que leurs propriétés thermiques.

Certains de leurs mélanges ont été largement étudiés à la fois à l'état liquide et à l'état solide et connaissent un intérêt. Le cas du mélange équimolaire KNO₃-NaNO₃, est un exemple de l'étude du stockage de l'énergie solaire et de son transfert par les mélanges de nitrates fondus [8-11]. Les diagrammes de phases trouvent leur importance dans les recherches fondamentale et industrielle. En effet, en résumant les propriétés thermodynamiques des mélanges, un diagramme de phases permet souvent d'orienter les investigateurs lors de l'étude des systèmes complexes tels que les mélanges des nitrates. L'étude bibliographique des résultats antérieurs [2, 3, 5, 6, 12-14] montre à la fois cette importance et la divergence des résultats.

En effet, Kofler [12] et Greis [2], bien qu'ils aient mentionné l'existence d'une solution solide continue pour le système binaire $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ n'ont pas donné les mêmes limites de phases pour cette solution.

Dessureault et collaborateurs [6], en réalisant une critique détaillée des résultats expérimentaux réalisés avant 1990 et en se basant sur l'optimisation et la cohérence des données thermodynamiques, ont calculé le diagramme de phases de ce système tout en tolérant une incertitude maximale probable de $\pm 5^\circ$ pour le liquidus, $\pm 10^\circ$ pour le solidus et de $\pm 20^\circ$ pour le subsolidus. Cependant, ils aboutissent à un diagramme de phases qui diffère, dans le domaine riche en nitrate de sodium, de celui de Mossarello et collaborateurs [3] bien que ces derniers aient utilisé aussi la méthode de calcul par compilation des données thermodynamiques.

Bol-Shakov [13] et Panieva [14] et leurs collaborateurs ont publié, pour le système binaire $\text{KNO}_3\text{-CsNO}_3$ des diagrammes dont les limites des phases diffèrent de plusieurs degrés : jusqu'à 8° pour le liquidus, 10° pour le palier eutectique, 4° pour le palier eutectoïde. De plus Bol-Shakov et collaborateurs ont trouvé des solutions solides continues de part et d'autre de l'invariant à 401 K, tandis que Panieva et collaborateurs signalent une solubilité partielle du côté du nitrate de césium.

La détermination expérimentale des diagrammes de phases de ces binaires $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ et $\text{KNO}_3\text{-CsNO}_3$ semble donc présenter des difficultés.

Nous avons alors repris, dans un premier temps, la détermination des diagrammes de phases binaires faisant intervenir des nitrates monoalcalins ($\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ et $\text{KNO}_3\text{-CsNO}_3$ d'une part) et ($\text{AgNO}_3\text{-KNO}_3$ et $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ d'autre part) [1, 4] et ce dans un domaine de température allant de 373 à 623 K. Récemment, nous avons achevé des mesures de l'enthalpie d'excès des mélanges binaires solides dans les systèmes (AgNO_3 , NaNO_3) et (KNO_3 , NaNO_3) [15, 16].

Le présent rapport résume nos résultats concernant les diagrammes des phases binaires des systèmes $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ et $\text{KNO}_3\text{-CsNO}_3$.

Techniques expérimentales

La méthode expérimentale utilisée est celle décrite antérieurement [16, 17]. Elle repose sur les techniques des analyses thermiques [19, 20] directe et différentielle simultanées. Le dispositif expérimental que nous avons utilisé a été conçu de façon à avoir un montage aussi symétrique que possible. Afin d'avoir un meilleur contact thermique et une grande zone homogène de température, un bloc métallique convenablement choisi a été placé dans un four électrique fabriqué au laboratoire. Ce bloc, en aluminium, bronze ou bien en acier inoxydable,

présente deux cavités dans lesquelles sont logés les creusets porte-échantillons. Il a des dimensions qui s'adaptent parfaitement à celles du four, limitent les courants de convection autour des creusets, améliorent les contacts thermiques et garantissent une répartition homogène du flux thermique. De plus, il est muni de deux tiges en acier inoxydable permettant l'utilisation d'une atmosphère contrôlée de gaz inerte (Ar ou Ne) dans les deux cavités et tout l'intérieur du four. L'échantillon (2 à 3 g) et le témoin (NaCl) ont été disposés dans des creusets en platine. Ces creusets sont logés dans les deux cavités du bloc métallique. Ils sont munis de doigts de gant pour recevoir les couples thermoélectriques (thermocouples intégrés standard en Chromel-Alumel et à gaine en acier inoxydable) qui servent également de supports pour les porte-échantillons. L'isolation électrique et thermique entre échantillon et témoin est assurée par des tubes en quartz de dimensions adéquates.

Un régulateur programmeur de température (Setaram, PRT, 540C : régulateur pour capteurs à faible f.é.m.) permet d'obtenir des vitesses constantes de montée ou de descente en température entre 50 et 500 degrés à l'heure.

Les courbes thermoanalytiques directes sont obtenues en enregistrant l'éloignement par rapport au zéro (dont on peut fixer arbitrairement la position initiale) de la f.é.m. qui traverse un circuit potentiométrique (A O I P : P12) recevant à son entrée la f.é.m. provenant du couple thermoélectrique de l'échantillon. Cette disposition nous permet d'utiliser les gammes les plus sensibles de l'enregistreur (Servotrace à deux voies de 250 mm ou enregistreur compact B D 112 de Kipp et Zonen). Nous avons pu ainsi détecter et visualiser des variations de température pouvant aller jusqu'au dixième de degré. Cette variation se manifeste par un déplacement du stylet d'un millimètre sur le papier d'enregistrement, et ce quel que soit le domaine de température exploré.

En même temps un multimètre digital (Keithley : 191 Digital Multimeter) permet de repérer à tout instant la température de l'échantillon au microvolt près, soit au quarantième de degré. Ainsi nous estimons l'erreur sur la détermination graphique de la température à partir des courbes thermoanalytiques directes à 0.2 degré.

Pour mieux localiser les changements de phases nous enregistrons en même temps les courbes thermoanalytiques différentielles. Les soudures froides des thermocouples directs et différentiels plongent continuellement dans un long vase de Dewar rempli de glace fondante.

Ce montage nous a permis d'obtenir une ligne de base bien stable dans tout le domaine de température que nous avons exploré et de visualiser sur les courbes thermoanalytiques différentielles des changements de phases se caractérisant par de faibles effets thermiques et ce à l'exemple des transitions solide-solide ; de tels effets thermiques n'étant pas faciles à localiser sur les courbes thermoanalytiques directes seules. Toutefois, des recuits plus ou moins

prolongés à une température donnée ou des vitesses plus ou moins lentes ont été souvent nécessaires pour parfaire l'étude des nitrates monoalcalins.

L'étalonnage des thermocouples a été réalisé par fusion et solidification de métaux de grande pureté (Prolabo Normapur : étain, bismuth, plomb). Il est contrôlé, de temps à autre, par l'un des nitrates utilisés et souvent par le nitrate de sodium.

Nous avons estimé l'erreur sur la détermination expérimentale des températures des changements de phases à un degré.

Résultats et discussions

Les échantillons étudiés proviennent des sels commerciaux CsNO_3 , KNO_3 , NaNO_3 (Aldrich, Merck, et Prolabo) dont la pureté est garantie par les fabricants à mieux de 99.99, 99 et 99.5% respectivement. Ils ont séjourné pendant plusieurs jours dans une étuve à 395 K.

La préparation des différents mélanges a été réalisée par pesée à l'aide d'une balance de haute précision. Les proportions voulues sont introduites dans un même tube en verre pour être fondus. Chaque mélange est homogénéisé par fusions répétées avant d'être transvasé dans un creuset en platine destiné à l'analyse thermique. Nous avons veillé au cours de toutes les fusions à éviter toute surchauffe.

L'exploitation des courbes thermoanalytiques directes couplées aux courbes thermoanalytiques différentielles nous a permis d'obtenir un ensemble de valeurs de température de changement de phases lors des échauffements et des refroidissements linéairement programmés.

Corps purs : CsNO_3 , KNO_3 , NaNO_3

A température ambiante, les nitrates de césium, de potassium et de sodium cristallisent respectivement dans le système hexagonal [30, 34], orthorhombique (aragonite) [30, 34, 35] et rhomboédrique (calcite) [34, 35]. Au delà de sa température de transition solide-solide, CsNO_3 cristallise dans le système cubique [34, 35]. KNO_3 et NaNO_3 cristallisent dans le système rhomboédrique (calcite-type) [34, 35]. Cependant, lors du refroidissement de la forme haute température du nitrate de sodium, une troisième phase métastable (rhomboédrique du type KBrO_3) [34, 35] apparaît vers 396 K et disparaît vers 388 K au profit de la variété allotropique stable à l'ambiante.

Les températures de transition solide-solide et de fusion de ces nitrates ont fait l'objet de plusieurs mesures. Les valeurs rapportées se situent dans des domaines plus ou moins larges [3, 6, 17, 18]. Elles s'échelonnent respectivement entre:

(424.2 et 430.4 K) et (677.2 et 684.9 K) pour CsNO₃ [21–23];
 (400.6 et 406.0 K) et (606.2 et 612.2 K) pour KNO₃ [24–27] et
 (548.2 et 550.2 K) et (579.2 et 585.2 K) pour NaNO₃ [24, 25, 28–30].

Le tableau, ci-dessous donne les valeurs que nous avons trouvées pour les différents changements de phases (T_r : transition, T_f : fusion, T_c : cristallisation) des trois nitrates utilisés pour le tracé des deux binaires soumis à l'étude.

MNO ₃	T_r / K	T_f / K	T_c / K
CsNO ₃	424	677.5	677
KNO ₃	402	610	609
NaNO ₃	549	579	578.5

Ces valeurs, déterminées à mieux de un degré, sont en bon accord avec les valeurs sélectionnées très récemment dans de grandes compilations [3, 6, 31].

MNO ₃	T_r / K	T_f / K	Auteurs
CsNO ₃	425	679	[3]
KNO ₃	403	609	[3]
	403	610	[6]
		611	[31]
NaNO ₃	549	579	[3]
	550	583	[6]
		583	[31]

Cas du binaire KNO₃–NaNO₃

Les résultats expérimentaux relatifs à ce binaire présentent une grande dispersion. D'autre part les récents calculs thermodynamiques du diagramme de phases diffèrent principalement dans le domaine riche en NaNO₃, de ce fait nous avons mené une étude particulière pour les compositions voisines de 80% en mole. Pour ce faire, il était nécessaire de réaliser des recuits prolongés – pendant plusieurs jours et à différentes température – et d'utiliser des vitesses de chauffe et de refroidissement très lentes (voisines de 0.6 deg·min⁻¹).

L'ensemble des points expérimentaux nous a permis de tracer le diagramme de phases représenté par la figure 1 ; on y voit apparaître un palier situé à 380 K et auquel est associée une réaction eutectoïde pour une composition riche en nitrate de potassium (88% mol). Pour la composition 98% en nitrate de sodium le palier eutectoïde n'a pas été repéré par contre un accident thermique a été enregistré. Il correspond à la limite de solubilité qui est certainement faible. Sur la figure 1 cette limite a été reporté en trait pointillé car nous ne disposons pour sa confirmation que de cette seule mesure. Au dessus de ce domaine ap-

paraît une solution solide continue. La formation de cristaux mixtes entre les phases hautes températures de KNO_3 et de NaNO_3 a été déjà signalée dans le diagramme de phases binaire établi par Greis [2], et dans l'étude du liquidus et du solidus du ternaire $(\text{K}, \text{Na}, \text{Rb})\text{NO}_3$ [33]. Ces résultats sont compatibles aussi avec la structure rhomboédrique commune aux deux variétés allotropiques hautes températures de ces nitrates [34, 35].

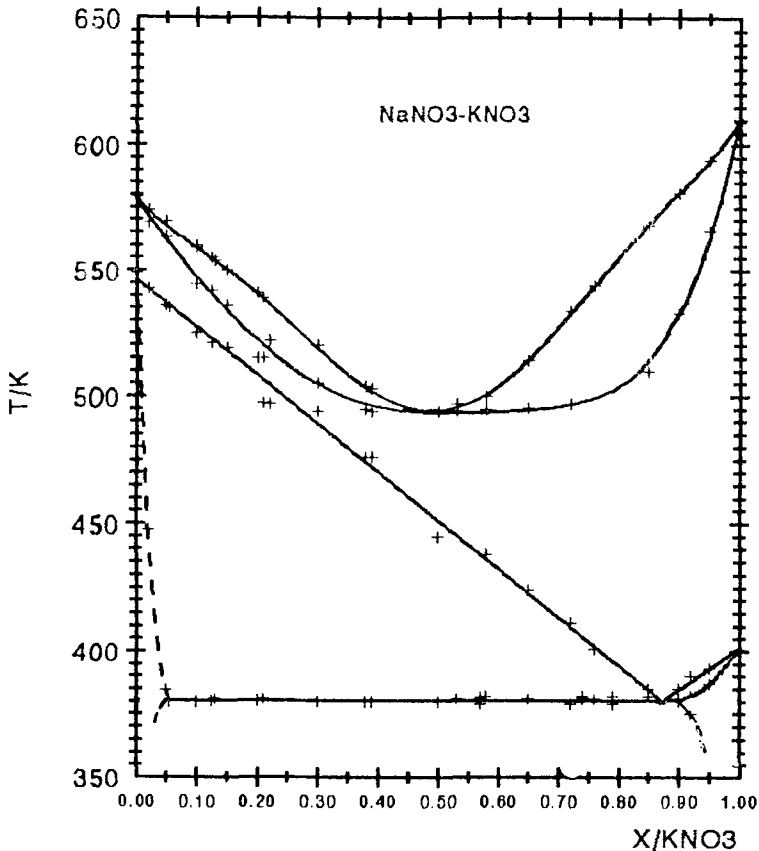


Fig. 1

Enfin, ce diagramme présente un minimum à 494 K pour la composition équimolaire.

Nos résultats concernant le diagramme de phases du binaire KNO_3 - NaNO_3 sont en bon accord avec les calculs récents obtenus par compilation [6] et complètent les mesures expérimentales les plus récentes [2].

Cas du binaire KNO_3 - $CsNO_3$

Les mesures que nous avons faites nous ont permis de tracer le diagramme de phases ci-joint (fig. 2) : on y voit un premier palier situé à 400 K correspondant à la transition de phases du nitrate de potassium ; un palier eutectoïde à 418 K faisant intervenir les deux variétés allotropiques du nitrate de césium et phase haute température du nitrate de potassium ; la composition du point eutectoïde correspondant est de 90% en mole de $CsNO_3$.

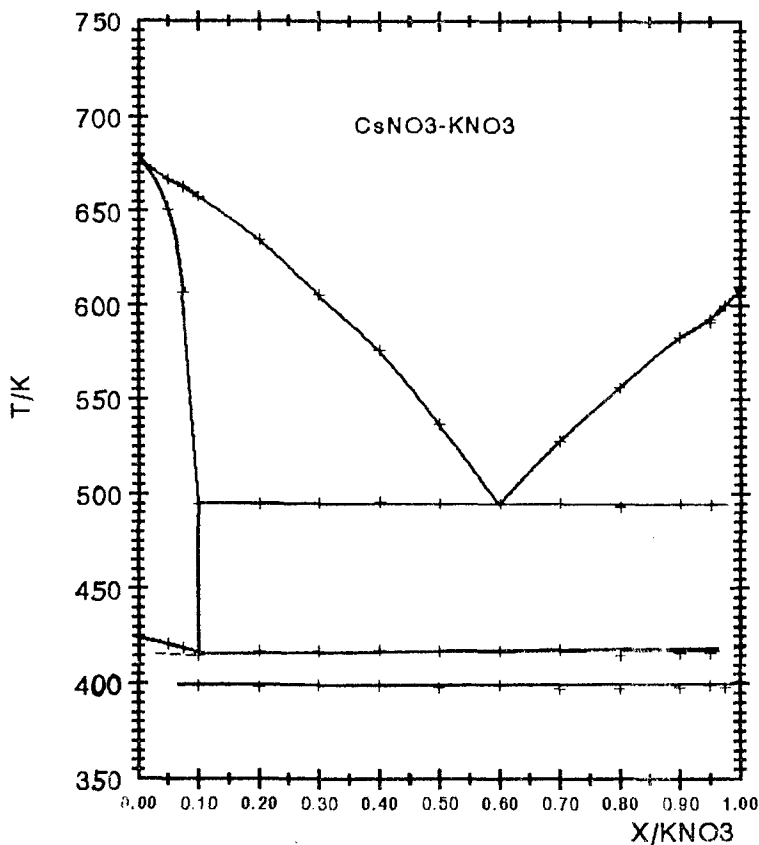


Fig. 2

Enfin ce binaire présente un palier eutectique à 495 K.

Notre tracé du diagramme de phases relatif au système KNO_3 - $CsNO_3$ est en accord avec les résultats de Bol-Shakov *et col.* [13] pour les limites des phases solides et confirme le liquidus obtenu par Panieva [14].

* * *

Nous tenons à remercier vivement Monsieur le professeur J.- C. Mathieu et Monsieur J. Rogez (CTM du CNRS à Marseille) pour nous avoir aidés à réaliser des mesures ponctuelles d'analyse thermique.

Références

- 1 H. Zamali et M. Jemal, Journées de Montpellier, AFCAT, 20–22 Mai 1985, Vol. XVI, pp. 298–304.
- 2 O. Greis, K. M. Bahamadan et B. M. Uwais, *Thermochim. Acta*, 86 (1985) 343.
- 3 M. Gaune-Escard, Y. Fouque, G. Hatem, N. Mossarello, H. L. Lukas, S. E. E. T. Marseille, *Compilation Thermosalt*, 1986, p. 6.
- 4 H. Zamali et M. Jemal, 1989, XVème J. E. E. P., Grenoble (France) pp. 83–84.
- 5 T. Morita, K. Fukuda et H. Kutshuna, *Bul. Kobe Mercant. Univer.*, 38 (1990) 129.
- 6 Y. Dessureault, J. Sangster et A. D. Pelton, *J. Chim. Phys.*, 87 (1990) 407.
- 7 P. Nguyen-Duy et E. A. Dancy, *Thermochim. Acta*, 39 (1980) 95.
- 8 K. A. Bol-Shakov, B. I. Pokrovskii et V. E. Plyushchev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, (1961) 1083.
- 9 C. M. Kramer et C. J. Wilson, *Thermochim. Acta*, 42 (1980) 253.
- 10 M. Kamimoto, *Thermochim. Acta*, 49 (1981) 319.
- 11 M. Jebrouni, B. Durand et M. Roubin, *Ann. Chim. Fr.*, 16 (1991) 569.
- 12 A. Kofler, *Monatsh. Chem.*, 86 (1955) 643.
- 13 K. A. Bol-Shakov, B. I. Pokrovskii et V. E. Plyushchev, *Zh. Neorg. Khim.*, (1961) 2120. *Russ. J. Inorg. Chem. (English Transl.)*, (1961) 1083.
- 14 L. A. Panieva, L. L. Gabitova et P. I. Protshenko, *Zh. Neorg. Khim.*, (1968) 2815- *Russ. J. Inorg. Chem. (English Transl.)*, (1968) 1450.
- 15 H. Zamali, J. Rogez, M. Jemal et J. C. Mathieu, *Thermochim. Acta*, 220 (1993) 27.
- 16 H. Zamali, T. Jriri, J. Rogez, M. Jemal et J. C. Mathieu, (soumis).
- 17 H. Zamali, Thèse de Doctorat de Spécialité, Option Chimie, Fac. Sci. Tunis, 1982.
- 18 H. Zamali, M. Jemal, *J. Soc. Chim. Tunisie*, 8 (1982) 17.
- 19 A.-P. Rollet et R. Bouaziz, *L'analyse thermique Tome I : Les changements de phase*, Edition Gauthier-Villars, 1972 Paris.
- 20 A.-P. Rollet et R. Bouaziz, *L'analyse thermique Tome II : L'examen des processus chimiques*, Edition Gauthier-Villars, 1972 Paris.
- 21 A. Mustajoki, *Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A*, VI 5 (1957) 12.
- 22 K. Ichikawa et T. Matsumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56 (1983) 2093.
- 23 B. B. Owens, *Chem. Phys.*, 42 (1983) 2259.
- 24 R. W. Carling, *Thermochim. Acta*, 60 (1983) 265.
- 25 W. J. Davis, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A220 (1953) 14.
- 27 F. C. Kracek, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53 (1931) 2609.
- 28 F. C. Kracek, E. Posnjak et S. B. Hendricks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53 (1931) 3339.
- 29 R. Riccardi et C. Sinistri, *Ric. Sci. Rend. Sez. A*, (1965) 1026.
- 30 E. Rapoport, *J. Phys. Chem. Solids*, 27 (1966) 1349.
- 31 Y. Dessureault, J. Sangster et A. D. Pelton, *Phys. Chem. Ref. Data*, 19 (1990) 1149.
- 32 A. G. Bergman et S. I. Berul, *Izv. Sect. Fiz.-Khim. Anal. Inst. Obshsheineorg. Khim.*, *Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 21 (1952) 178.
- 33 K. Laybourn et W. Madguin, *J. Chem. Soc.*, (1932) 2582.
- 34 D. M. Newns et L. A. K. Stavly, *Chem. Rev.*, 66 (1966) 267.
- 35 S. Haussuhl, *Zeitsch. Krist.*, 190 (1990) 111.

Zusammenfassung — Mit Hilfe einer simultanen Thermoanalysetechnik wurden im Temperaturbereich 373 bis 623 K Phasendiagramme von (K-Na)NO₃ und (K-Cs)NO₃ aufgezeichnet. Das erste Phasendiagramm zeigt ein minimalgefrierendes äquimolares Gemisch bei 494 K, eine kontinuierliche feste Lösung im Gleichgewicht mit einer flüssigen Phase und ein eutektisches Gemisch (88 Mol% KNO₃) bei 380 K.

Das zweite zeigt eine Invarianz bei 400 K, gehörend zu einer KNO₃ Feststoff-Feststoffumwandlung, ein eutektoides Gemisch mit 10 Mol% KNO₃ und 418 K, welches eine CsNO₃ Feststoff-Feststoffumwandlung einschließt und ein eutektisches Gemisch mit 60 Mol% KNO₃ bei 495 K.