

DIAGRAMME DE PHASES DU SYSTEME BINAIRE LiNO₃-NaNO₃

N. Bélaïd-Drira, H. Zamali et M. Jemal

Département de Chimie, Faculté des Sciences, Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie

(Reçu le 21 Juin, 1995)

Abstract

Phase diagram of the binary system LiNO₃-NaNO₃ has been obtained by using direct and differential thermal analysis between 323 and 623 K. This system is characterized by an eutectic plateau at 467 K. The eutectic point is at 0.465 mole NaNO₃. A peritectic appears at 550 K. There is no miscibility in the solid state. These findings associated with some other thermodynamic results have been used to calculate the activities of the constituents along the liquids curve and the excess thermodynamic functions at 618 K. The constituents seem not to have a symmetrical influence on the thermodynamic quantities.

Keywords: eutectic point, LiNO₃-NaNO₃ system, phase diagram

Introduction

Le diagramme de phases du système binaire LiNO₃-NaNO₃ a fait l'objet de plusieurs travaux [1-15]. Les résultats trouvés par différents auteurs font apparaître un eutectique pour une composition comprise entre 0,43 et 0,50 (en mole de NaNO₃) et pour un domaine de température allant de 460 à 477 K. Cependant de récentes compilations destinées à des banques de données [1, 15, 16] montrent l'existence d'un invariant péritectique qui n'a pas été signalé par les expérimentateurs.

Sinistri [6], Doucet [8], et Schurmann [9] sont arrivés à la conclusion que le liquide binaire formé de ces deux nitrates donne lieu à une solution régulière. Leurs résultats sont basés sur l'analyse d'un diagramme de phase où le palier de péritectie n'est pas signalé. Les variations de la capacité calorifique dues à la transition de phases solide-solide et à la fusion du nitrate de sodium ont été également négligées.

Par ailleurs, les mesures des enthalpies de mélange réalisées à 618 K par Kleppa [19] montrent que les constituants n'ont pas une influence symétrique. Il était donc intéressant de reprendre le tracé du diagramme des phases du système binaire LiNO₃-NaNO₃ afin de préciser d'une part la transition de

phases de NaNO_3 en présence de LiNO_3 , et d'autre part d'élucider davantage cette dissymétrie en calculant certaines grandeurs thermodynamiques relatives à la solution liquide. En effet, la connaissance du liquidus et des grandeurs thermodynamiques des corps purs permet de déduire l'activité des constituants le long de la branche du liquidus pour laquelle le liquide binaire est en équilibre avec l'un ou l'autre des solides purs LiNO_3 (ou NaNO_3). Ces résultats joints à ceux de Kleppal [19] et de Schurmann [9] permettent de déduire l'activité isotherme des constituants et par suite les grandeurs thermodynamiques d'excès pour le présent système.

Techniques expérimentales

Dispositif expérimental

La méthode expérimentale utilisée est celle décrite antérieurement [18]. Elle repose sur les techniques des analyses thermiques [17, 20] directe et différentielle simultanées. Le dispositif expérimental 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, nous avons utilisé un bloc métallique en acier inoxydable bien centré dans un four électrique. Ce bloc est formé de deux parties:

- Une partie inférieure constituée d'une plate-forme supportant deux cylindres symétriques. Ces derniers sont percés suivant l'axe vertical de manière à laisser passer les thermocouples, qui servent également de supports des creusets.

- Une partie supérieure, qui présente deux cavités symétriques où peuvent se loger deux tubes en pyrex placés au dessus des cylindres de la première partie. Ces tubes assurent l'isolation thermique et électrique entre l'échantillon et le témoin.

Ces deux parties sont emboîtées de manière à former un ensemble où échantillon et témoin sont placés au milieu du four symétriquement, par rapport à son axe. L'ensemble est maintenu vertical. Un programmeur régulateur de température du type PRT 540 SETARAM, muni d'une sonde de régulation, permet d'obtenir des vitesses constantes de montée ou de descente en température entre 50 et 500 degrés par heure. Un multimètre digital du type KEITHLEY 191, permet de repérer à tout instant la température de l'échantillon au microvolt près, soit au quarantième de degré.

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.e.m. qui traverse un circuit potentiométrique (AOIP) recevant à son entrée la ddp provenant du thermocouple de l'échantillon. Ceci nous per-

met d'utiliser la plus grande sensibilité de l'enregistreur BD 122 de KIPP et ZONEN à deux pistes (1 mV pleine échelle 200 mm). Nous avons pu ainsi détecter des variations de température pouvant aller jusqu'au huitième 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.

L'autre voie de l'enregistreur sert à tracer la courbe donnant la variation, en fonction du temps, de la différence de température (ΔT) entre l'échantillon et le témoin. Cette courbe permet de mieux localiser les changements de phases à faible effet thermique.

Les thermocouples utilisés sont du type Chromel alumel. Leurs soudures froides plongent continuellement dans un vase de Dewar rempli de glace fondante. L'étalonnage de ces thermocouples est effectué par fusion de métaux. Il est vérifié de temps à autre à l'aide des nitrates de sodium et de potassium. La reproductibilité des mesures est de ± 1 K, et l'erreur sur la détermination expérimentale des températures de changement de phases est estimée à un degré.

Préparation des mélanges

Les nitrates (produits commerciaux pour analyses), ont été utilisés tels quels. Chaque mélange est fondu et agité à l'état liquide dans un récipient en verre pyrex. Afin d'assurer une bonne homogénéité, cette opération a été réalisée plusieurs fois tout en évitant une surchauffe qui provoquerait une décomposition. Le liquide (2 à 3 g) est ensuite transvasé dans un creuset en platine.

Résultats et discussions

Diagramme de phases

Chaque échantillon a nécessité au moins trois essais: Le premier a été réalisé sans traitement thermique préalable et les autres après des recuits à des températures convenablement choisies et pendant des durées variables allant de 24 h jusqu'à une semaine. La vitesse de chauffage d'environ 0.9 K min^{-1} pour les premiers essais. Elle est réduite à 0.4 K min^{-1} pour les essais suivants.

L'exploitation des courbes obtenues par analyses thermiques directe et différentielle, en montée et descente de température, a permis de tracer le diagramme de phases (Fig. 1).

La position du point eutectique a été précisée par le traçage du diagramme de Tammann. Ce point se situe à 46,5% mol (NaNO_3) et à 467 K. Un palier relatif à la transition de phase α/β du nitrate de sodium, apparaît à 550 ± 1 K.

Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs sélectionnées très récemment dans de grandes compilations [1, 15, 16].

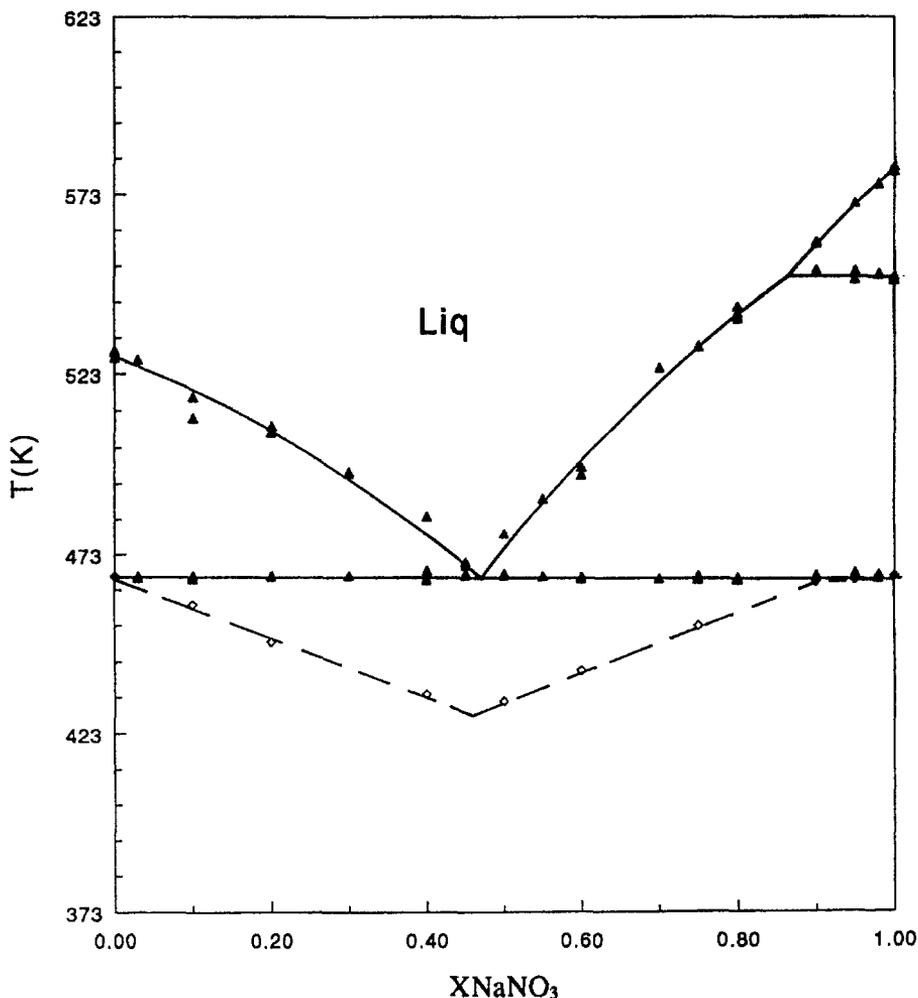


Fig. 1 Diagramme de phases du système LiNO₃-NaNO₃

Le présent diagramme de phases ne présente pas de miscibilité à l'état solide et permet donc de déduire les coefficients d'activité des constituants le long des différentes branches du liquidus.

Calcul des coefficients d'activité le long du liquidus

L'égalité des potentiels chimiques permet de déterminer les coefficients d'activité des nitrates de lithium γ_1 et sodium γ_2 respectivement pour les domaines de compositions molaires de NaNO₃: 0,0-0,465 et 0,465-1,0. Pour mener ces calculs, les données bibliographiques suivantes qui sont les plus récentes, ont été utilisées et exprimées dans le système d'unités S.I. (J, K, mol):

Pour LiNO_3

$$C_p^{\text{sd}} = 40,33 + 150,43 \cdot 10^{-3} T \quad [22]$$

$$C_p^{\text{liq}} = 142 \quad [22]$$

Ces valeurs sont également en bon accord avec ceux de K. Ichikawa (1983) [26], mais s'écartent notablement de ceux de Masayuki (1980) [28].

$$\Delta_f H(T_f) = 25560$$

valeur sélectionnée par Dessurault (1990) [15].

Pour NaNO_3

Les capacités calorifiques sous les différentes formes α , β et liquide, et les enthalpies de transition α/β et de fusion de NaNO_3 ont fait l'objet récemment d'une nouvelle détermination [23]:

$$C_p^\alpha = 22,618 + 221,782 \cdot 10^{-3} T$$

$$C_p^\beta = 139,0$$

$$C_p^{\text{liq}} = 138,2$$

$$\Delta_{\text{tr}} H(T_{\text{tr}}) = 3620$$

$$\Delta_f H(T_f) = 14980$$

Ces valeurs font apparaître un ΔC_p de fusion faible mais non nul ($-0,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). La littérature rapporte pour cette grandeur des valeurs qui s'échelonnent entre $-1,3$ et $+6,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ [22, 25-27]. Comme on le verra plus loin, quoique faible, cette grandeur a une influence non négligeable sur le calcul des grandeurs thermodynamiques.

Grandeurs thermodynamiques d'excès

La détermination des activités des constituants dans tout le domaine de composition, a été effectuée par application de la relation de Gibbs-Duhem à température et pression constantes.

Détermination des coefficients d'activité à 618 K

La détermination des coefficients d'activité des sels dissous à une température donnée a été réalisée en se basant sur nos résultats relatifs au liquidus, les travaux de Schurmann [9] et les mesures de Kleppa [19]. En effet, par mesure des capacités calorifiques et des enthalpies de dissolution, Schurmann *et coll.*

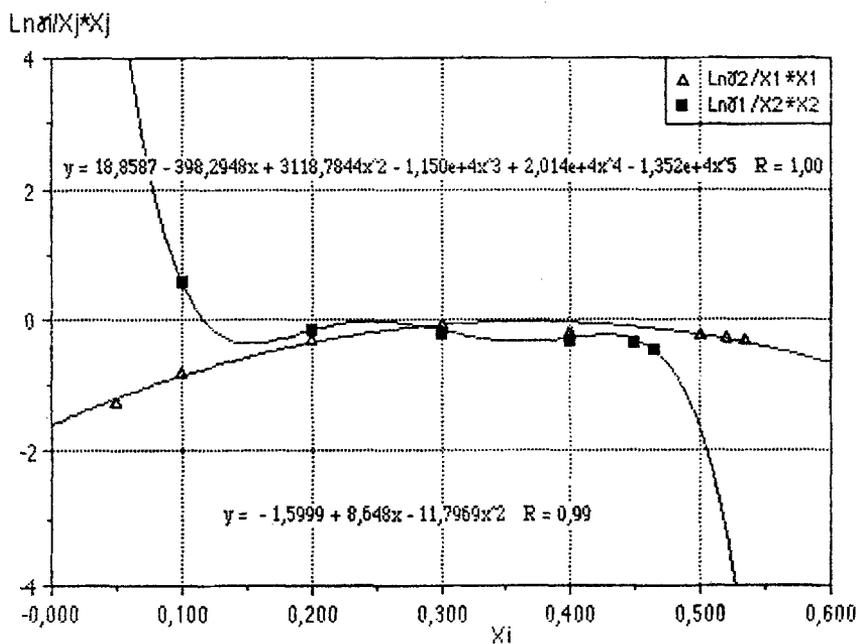


Fig. 2 Courbes représentatives de $\ln\gamma_i/X_j^2$ en fonction de la composition molaire X_j à la température 618 K

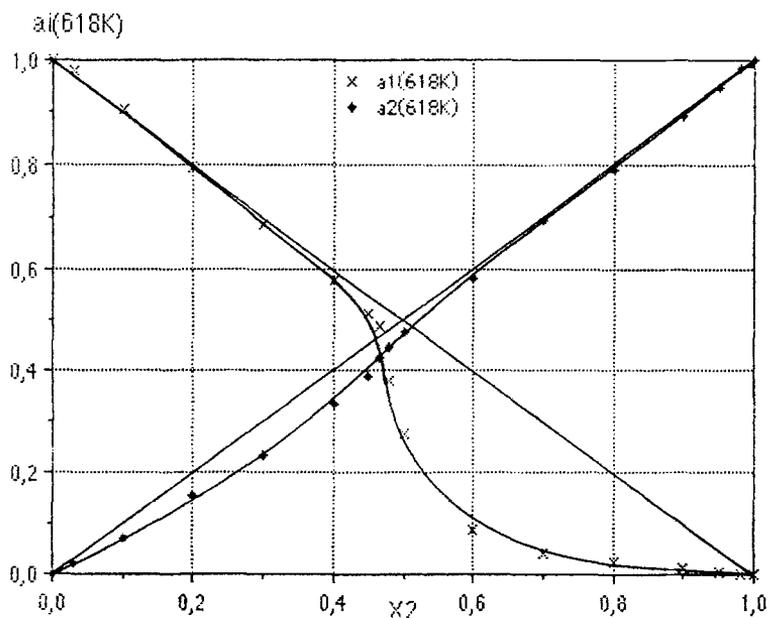


Fig. 3 Variations des activités a_1 et a_2 des constituants à 618 K, en fonction de la fraction molaire de NaNO_3 pour ΔC_p de fusion de $\text{NaNO}_3 = -0,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

ont remarqué que les enthalpies de mélange calculées pour différentes températures, présentent en fonction de T une variation insignifiante et s'identifient aux valeurs trouvées en 1961 par Kleppa à 618 K.

A composition constante, la variation en fonction de T , du coefficient d'activité γ_i est donnée par la relation différentielle suivante:

$$\frac{[\partial(\ln\gamma_i)]}{[\partial(1/T)]_P} = \frac{\Delta_{ex}H_i}{R} \quad (1)$$

$\Delta_{ex}H_i$ est l'enthalpie molaire partielle d'excès du constituant i (1 ou 2) déduite des mesures de Kleppa à 618 K: (1 = LiNO_3)

$$\Delta_{ex}H_1 = -464 + 905 X_1 - 418 X_1^2 - 23 X_1^3 \quad (a)$$

$$\Delta_{ex}H_2 = -475,5 + 974 X_2 - 521,5 X_2^2 + 23 X_2^3 \quad (b)$$

$\Delta_m H_i$ étant indépendant de T , l'intégration de la relation (1) à composition constante conduit à la relation (2):

$$\ln\gamma_i(T_0) = \frac{\Delta_{ex}H_i}{R} \frac{T - T_0}{T_0 T} + \ln\gamma_i(T) \quad (2)$$

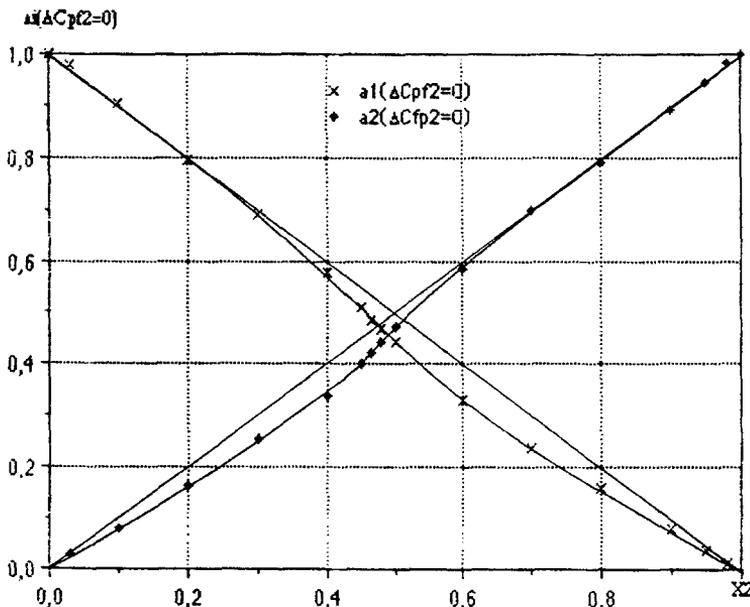


Fig. 4 Variation des activités a_1 et a_2 des constituants à 618 K, en fonction de la fraction molaire de NaNO_3 pour ΔC_p de fusion de NaNO_3 nul

$\ln \gamma_i(T)$ est le logarithme du coefficient d'activité du constituant i déterminé à la température T du liquidus pour une composition donnée.

R. Vilcu en 1974 [14] a déterminé les activités de ces deux constituants à 873 K. Pandey 1989 [24], les a déterminées à 573 K. Nous reportons dans le tableau 1 ces résultats à titre de comparaison.

Tableau 1 Activités des constituants du système $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3$ en fonction de la température et de la composition

LiNO_3				NaNO_3			
X	Température/K			X	Température/K		
	573	618	873		573	618	873
	[24]	présent travail	[14]		[24]	présent travail	[14]
1	1	1	1	1	1	1	1
0,970		0,978		0,98		0,984	
0,900	0,91	0,905	0,922	0,95		0,947	
0,800	0,76	0,793	0,769	0,90	0,89	0,892	0,897
0,700	0,67	0,683	0,663	0,80	0,81	0,790	0,811
0,600	0,54	0,568	0,557	0,70	0,72	0,693	0,720
0,550		0,499		0,60	0,63	0,577	0,624
0,535		0,474		0,50	0,52	0,462	0,543
				0,48		0,431	
				0,465		0,410	

Détermination des activités a_1 et a_2 :

L'intégration de la relation de Gibbs-Duhem à T et P constantes, réalisée à partir de la connaissance de l'expression analytique donnant $\ln \gamma_i/X_j^2$ en fonction de X_j (Fig. 2), a permis de calculer les activités des nitrates de lithium (a_1) et de sodium (a_2) en fonction de la fraction molaire de NaNO_3 (Fig. 3).

Les courbes obtenues vérifient la loi de Raoult d'une part, et montrent d'autre part des écarts à l'idéalité négatifs pour a_1 et a_2 .

Le même calcul effectué en négligeant ΔC_p de fusion de NaNO_3 conduit à des résultats analogues à ceux de Schurmann [9], (Fig. 4).

Grandeurs thermodynamiques d'excès à 618 K:

Les grandeurs thermodynamiques d'excès ont été calculées à partir des relations suivantes:

- l'enthalpie libre molaire d'excès

$$\Delta_{\text{ex}}G = X_1RT \ln\gamma_1 + X_2RT \ln\gamma_2 \quad (4)$$

– l'enthalpie molaire d'excès

$$\Delta_{\text{ex}}H = -X(1 - X)(464 + 11,5 X_1) \quad [19] \quad (5)$$

– l'entropie molaire d'excès

$$\Delta_{\text{ex}}S = \frac{\Delta_{\text{ex}}H - \Delta_{\text{ex}}G}{T} \quad (6)$$

Les courbes donnant ces grandeurs molaires d'excès en fonction de la composition du nitrate de sodium X_2 sont représentées sur la figure 5.

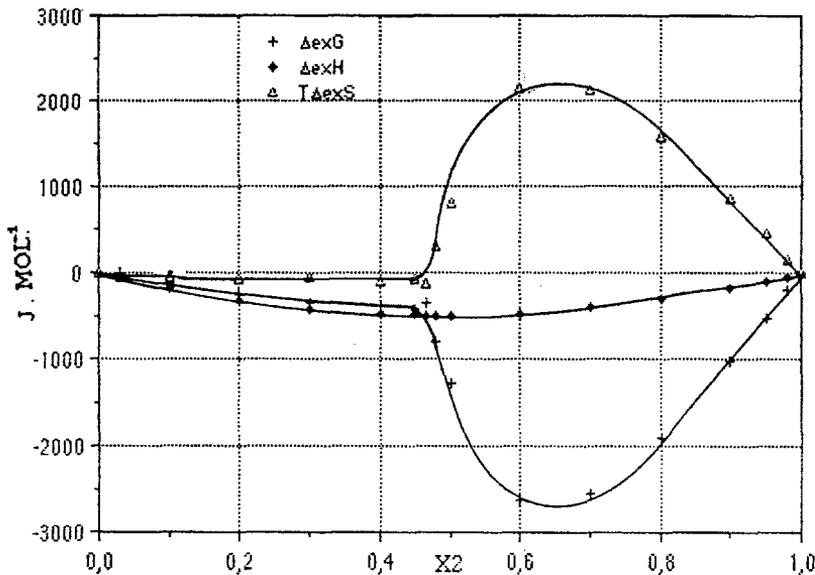


Fig. 5 Variation des grandeurs thermodynamiques d'excès à 618 K avec la composition molaire de NaNO_3

L'ensemble de ces résultats (Fig. 5) montre que l'entropie d'excès est très faible pour les mélanges riches en LiNO_3 . De plus, contrairement aux résultats précédemment trouvés par Sinistri [6], par Doucet [8] et par Schurmann [9], les constituants ne semblent pas jouer un rôle similaire dans la solution liquide. Le comportement de la solution liquide riche en LiNO_3 se rapproche de celui des solutions régulières.

Références bibliographiques

- 1 M. Gaune-Escard, Y. Fouque, G. Hatem, N. Mossarello et H. L. Lukas, S. E. E. T. Marseille, *Compilation Thermosalt*, 6 (1986).

- 2 A. N. Campbell et A. J. R. Campbell, *Canadian J. Research*, 25 (1947)
- 3 G. G. Diogenov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 89 (1953) 305.
- 4 N. M. Tsindrik et N. M. Sokolov, *Zh. Obsh. Khim.*, 28 (1958) 1728.
- 5 P. Franzosini et C. Sinistri, *Rendicontia*, 3 (1963) 411.
- 6 L. Sinistri et P. Franzosini, *Ric. Sci. Rend. Chim.*, 3 (1963) 419.
- 7 R. P. Shisholina et P. I. Protsenko, *Zh. Inorg. Khim.*, 8 (1963) 1436.
- 8 Y. Doucet, C. Vallet et H. Taulemesse, *C. R. Acad. Sc. Paris, Serie C, t.*, 266 (1968) 1189.
- 9 E. Schurmann et Lj. Nedeljkovic, *Ber. Bunsen-Gesellschaft*, 74 (1970) 462.
- 10 A. V. Storonkin, I. V. Vasil'kova, V. I. Shamko et T. M. Gel'fand, *Russ. J. Phys. Chem.*, 45 (1971) 2359.
- 11 C. Vallet, *J. Chem. Thermodynamics*, 4 (1972) 105.
- 12 A. V. Storonkin, I. V. Vasil'kova, I. I. Kozkina et V. I. Shamko, *Russ. J. Phys. Chem.*, 46 11 (1972) 1578, Anglais; 2764, Russe.
- 13 A. V. Storonkin, I. V. Vasil'kova et I. Shamkov, *Vestn. Lenin Univ. Fiz. Khim.*, 2 (1973) 67.
- 14 R. Vilcu, F. Irinei et E. Tatu, *Rev. Roumaine Chim.*, 21 (1976) 491.
- 15 Y. Dessureault, J. Sangster et A. D. Pelton, *J. Chim. Phys.*, 87 (1990) 407.
- 16 Y. Dessureault, J. Sangster et A. D. Pelton, *J. Chim. Phys.*, 19 (1990).
- 17 H. Zamali et M. Jemal, *Journées de Montpellier, AFCAT. 20-22 Mai, 1985, Vol. 16, p.* 298-304.
- 18 H. Zamali et M. Jemal, *J. Thermal Anal.*, 41 (1994) 1.
- 19 O. J. Kleppa et L. S. Hersh, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 351.
- 20 H. Zamali, *Thèse de Doctorat de Spécialité Option Chimie, Fac. Sc. Tunis, 1982.*
- 22 Y. Takahashi, R. Sakamoto et M. Kamimoto, *Int. J. Thermophys.*, 9 (1988)
- 23 H. Zamali, *Communication privée 1993.*
- 24 J. D. Pandey, D. M. Alec, N. Pant et A. Jain, *J. Indian Chem. Soc.*, 67 (1990) 374.
- 25 R. W. Carling, *Thermochim. Acta*, 60 (1983) 265.
- 26 I. Kozuhika et M. Toshiyuki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 56 (1983) 2093.
- 27 I. Barin et O. Knacke, *Thermochim. Inorg. Subst.*, Springer-Verlag, Berlin 1973.
- 28 K. Mazayuki, *Thermochim. Acta*, 41 (1980) 361.