

## **SYSTEME BINAIRE $\text{AgNO}_3\text{--LiNO}_3$ Diagramme de phases et proprietes thermodynamiques des mélanges a l'état liquide**

*M. Hichri, H. Zamali\* et M. Jemal*

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

(Reçu le 5 Mai, 1999, la forme révisée le 12 Juillet, 1999)

### **Abstract**

To study the coherence of thermodynamic data of the  $\text{AgNO}_3\text{--LiNO}_3\text{--RbNO}_3$  ternary system, phase diagram of the binary system  $\text{AgNO}_3\text{--LiNO}_3$  has been obtained between 303 and 550 K by direct and differential thermal analysis technique. This system is characterized by an eutectic point (25% mol.  $\text{LiNO}_3$ ,  $445\pm 1$  K) and a plateau due to the solid-solid transition in  $\text{AgNO}_3$  at  $434\pm 1$  K. In the solid state the solubility of each component in the other seems to be nil or negligible (no more than a few percents). Using other thermodynamic data, the excess properties of the binary liquid ( $\text{AgNO}_3\text{--LiNO}_3$ ) were calculated at 623 K.

**Keywords:** activities, binary system, excess thermodynamic properties, lithium nitrate, phase diagram, silver nitrate

### **Introduction**

Le diagramme de phases du système binaire  $\text{AgNO}_3\text{--LiNO}_3$  a fait l'objet de quelques travaux dont la majorité a été consacrée au liquidus. Ainsi Sinsitri et Franzosini [1], Lobia *et coll.* [2], Vallet [3] et Palkin [4] ont trouvé un liquidus avec un eutectique situé respectivement à 24% en mole de  $\text{LiNO}_3$  et à 446 K [1, 2], 25% et 444,9 K [3] et à 25% et 444,7 K [4]. Dans l'état solide, seul Palkin [4] a signalé que la transition de phases de  $\text{AgNO}_3$  se manifeste jusqu'à une composition de 66,5% (mol.  $\text{LiNO}_3$ ).

Dans le présent travail, nous avons repris le tracé du diagramme de phases  $\text{AgNO}_3\text{--LiNO}_3$  entre l'ambiante et 550 K en utilisant la technique d'analyses thermiques directe et différentielle simultanées. L'établissement de ce diagramme nous a permis de préciser les limites des phases solides et liquides, d'accéder aux températures de changement de phases et par suite, aux activités et coefficients d'activité des constituants le long du liquidus. Ces résultats couplés aux données de la littérature relatives aux

\* Correspondance et tirés à part.

enthalpies de mélange [5] à 623 K, nous ont permis de décrire le comportement des solutions liquides de ces sels à cette température.

Ce travail entre dans le cadre de l'étude de la cohérence entre les diverses grandeurs thermodynamiques du système ternaire AgNO<sub>3</sub>–LiNO<sub>3</sub>–RbNO<sub>3</sub> et de ses binaires limitrophes.

## Techniques expérimentales

Les analyses thermiques directe et différentielle simultanées ont été réalisées à l'aide d'un montage construit au laboratoire. Le dispositif expérimental a été décrit dans des travaux antérieurs [6–8]. Il comporte essentiellement :

- i) un four à réglage automatique (Adamel-Lhomargy) utilisable jusqu'à des températures voisines de 1250°C,
- ii) un bloc métallique muni de deux cavités pour loger deux creusets identiques en platine. Ce bloc permet de limiter les courants de convection autour des creusets tout en améliorant le contact thermique et la répartition homogène du flux thermique,
- iii) un programmateur régulateur de température (du type Microcor III PR) permettant d'obtenir des vitesses constantes en montée et en descente de température dans la gamme 0,5–10 K min<sup>-1</sup>,
- iv) deux thermocouples du type Chromel-Alumel servant également de supports des creusets,
- v) un potentiomètre AOIP et un enregistreur à double voies (Kipp and Zonen),
- vi) et un multimètre digital (Keithley: 181 Nanovoltmeter) permettant de repérer à tout instant la température de l'échantillon.

Les thermocouples ont été étalonnés en utilisant les nitrates de potassium et de sodium de grande pureté. La reproductibilité des mesures est d'un degré. Cette valeur a été prise pour erreur absolue sur la détermination expérimentale des températures des changements de phases.

Les mélanges ont été préparés à partir des nitrates d'argent (Merck) et de lithium (Aldrich et Co) de pureté 99,8 et 99,99% respectivement. Lors de la préparation et de l'homogénéisation de ces mélanges par fusions répétées, nous avons veillé à éviter toute surchauffe qui risquerait de provoquer la décomposition des nitrates.

Lors du refroidissement de ces nitrates à des vitesses de quelques degrés par minute, des retards aux transformations liquide–solide et solide–solide apparaissent avec une ampleur atteignant parfois plusieurs dizaines de degrés. Afin de réduire ces phénomènes, des recuits à des températures convenablement choisies et pendant des durées allant de 15 h (à l'ambiante) à une semaine (à des températures voisines de 10 K de celles des paliers ou du liquidus) ont été réalisés. Enfin, chaque mélange a nécessité au moins deux essais avec une vitesse de chauffe comprise entre 0,6 et 1 K min<sup>-1</sup>. Nous avons ainsi réussi à faire disparaître ces retards et plus particulièrement le phénomène de surfusion.

Dans le but d'avoir des courbes thermoanalytiques où les changements de phase sont bien nets, nous avons utilisé des échantillons de masse voisine de 2,2 g.

## Résultats et discussion

Les valeurs des températures de fusion des corps purs ( $T_f$ ) et de transition du nitrate d'argent ( $T_{tr}$ ) déterminées au cours de ce travail sont en accord avec la majorité des résultats antérieurs [9–16] :

MNO <sub>3</sub>	$T_f$ /K	$T_{tr}$ /K	Référence
AgNO <sub>3</sub>	483	434	Présent travail
	481–484		[9–12]
LiNO <sub>3</sub>	526		Présent travail
	525–527		[9–12]

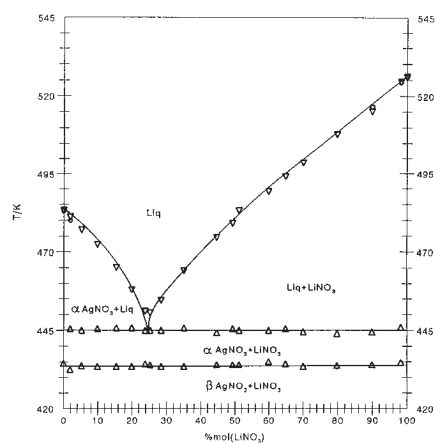


Fig. 1 Diagramme de phases AgNO<sub>3</sub>-LiNO<sub>3</sub>.  $\Delta$  – montée,  $\nabla$  – descente,  $\circ$  – Raoult

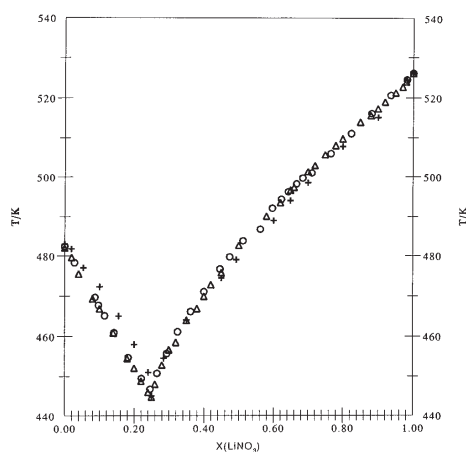


Fig. 2 Diagramme de phases AgNO<sub>3</sub>-LiNO<sub>3</sub> : comparaison.  $\Delta$  – [3];  $\circ$  – [1]; + – Présent travail

L'exploitation des courbes thermoanalytiques nous a permis de tracer le diagramme de phases AgNO<sub>3</sub>–LiNO<sub>3</sub> représenté par la Fig. 1. Les changements de phases solide–solide ont été repérés en montée de température alors que le liquidus a été obtenu en descente.

D'autre part, nous avons calculé les branches du liquidus situées du côté riche en l'un ou l'autre des composés purs. L'enthalpie de fusion du nitrate d'argent, 12300 J mol<sup>-1</sup>, déterminée récemment par Zamali [17] et celle du nitrate de lithium, 25563 J mol<sup>-1</sup>, sélectionnée par Dessureault [18] ont été utilisées. Les valeurs des températures calculées par application de la loi de Raoult sont en accord avec le tracé du diagramme (Fig. 1). Cette concordance corrobore le fait qu'à l'état solide la solubilité, de chaque nitrate dans l'autre, est nulle ou très faible (ne dépasse pas quelques pourcents). A titre de comparaison, nous avons aussi porté sur une même Fig. 2 l'ensemble des résultats des travaux relatifs aux mesures du liquidus.

**Tableau 1** Coefficients d'activité et activités des nitrates d'argent et de lithium le long du liquidus

$x_2$	$T/K$	$\gamma_1(T)$	$\gamma_2(T)$	$a_1(T)$	$a_2(T)$
0	483,0	1,000		1,000	
0,053	477,0	1,016		0,962	
0,100	472,3	1,037		0,933	
0,155	465,0	1,052		0,889	
0,200	458,0	1,060		0,848	
0,239	451,0	1,062		0,808	
0,250	445,0	1,033	1,447	0,775	0,362
0,285	454,6		1,448		0,413
0,351	464,0		1,339		0,470
0,447	474,5		1,207		0,539
0,493	479,0		1,158		0,571
0,599	489,0		1,081		0,648
0,649	494,0		1,062		0,689
0,701	498,5		1,038		0,727
0,798	507,8		1,018		0,812
0,899	515,0		0,983		0,883
1,000	526,0		1,000		1,000

Le diagramme de phases AgNO<sub>3</sub>–LiNO<sub>3</sub> obtenu montre donc que les nitrates d'argent et de lithium forment un eutectique situé à 25% en mole de LiNO<sub>3</sub>. Le palier correspondant s'étend sur tout le domaine de composition pour la température (445±1) K. Ces résultats sont en accord avec la plupart des données expérimentales publiées [1–4]. Mais, contrairement aux résultats de Palkin [4], ce diagramme fait apparaître à (434±1) K un palier relatif à la transition de phases  $\alpha/\beta$  du nitrate d'argent s'étendant sur tout le

domaine de composition. Ce résultat exclut la possibilité de formation de solution solide continue entre le nitrate d'argent et le nitrate de lithium. Cette hypothèse a été avancée par Murgulescu [19] pour expliquer la discordance entre les valeurs des grandeurs thermodynamiques déduites à partir des mesures électrochimiques et celles déduites à partir de la courbe du liquidus. Les observations de Retgers [20] concernant l'existence de cristaux mixtes 'hexaédriques' du côté riche en lithium et 'rhomboïdaux' du côté riche en argent n'ont pu être confirmées.

#### *Calcul des coefficients d'activité le long du liquidus*

On peut admettre en première approximation que les points appartenant aux deux branches du liquidus donnent lieu aux équilibres entre l'un des deux solides purs et le liquide binaire. En désignant par les indices 1 et 2 respectivement le nitrate d'argent et le nitrate de lithium, l'égalité des potentiels chimiques écrite pour une température du liquidus, permet d'accéder aux coefficients d'activité  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  et aux activités  $a_1$  et  $a_2$ . Les données thermodynamiques relatives aux corps purs, puisées dans la littérature [15, 17, 18] sont les suivantes :

$$\Delta_f H_1(T_n) = 12300 \text{ J mol}^{-1} [17]; \quad \Delta_f C_{p1} = 15,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} [17]$$

$$\Delta_f H_2(T_{f2}) = 25563 \text{ J mol}^{-1} [18]$$

$$C_{p2sd} = 40,33 + 150,43 \cdot 10^{-3} T \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} [15]; \quad C_{p2liq} = 142 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} [15]$$

Les résultats du calcul sont rassemblés dans le Tableau 1.

#### *Propriétés thermodynamiques des mélanges fondus AgNO<sub>3</sub>-LiNO<sub>3</sub>*

A composition et à pression constantes, la loi de variation du coefficient d'activité  $\gamma_i(T)$  en fonction de la température est donnée par la relation (1) :

$$\left[ \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial (1/T)} \right]_{p,x_i} = \frac{\Delta_{ex} H_{i,m}}{R} \quad (1)$$

En supposant  $\Delta_{ex} H_{i,m}$  indépendant de la température [21], l'intégration de cette relation, permet d'aboutir à l'expression suivante :

$$\ln \gamma_i(T_o) = \ln \gamma_i(T) + \frac{\Delta_{ex} H_{i,m}}{R} \frac{T - T_o}{TT_o} \quad (2)$$

$\gamma_i(T)$  étant le coefficient d'activité du constituant 'i' à une température  $T$  et  $\Delta_{ex} H_{i,m}$  l'enthalpie molaire partielle de mélange du constituant 'i'.  $T_o$ , égale à 623 K, est la température à laquelle Meschel [5] a mesuré l'enthalpie molaire de mélange,  $\Delta_{ex} H_{i,m}$ , des nitrates d'argent et de lithium. Dans le cas d'un binaire  $\Delta_{ex} H_{i,m}$  est déduit de  $\Delta_{ex} H_m$  selon l'expression suivante :

$$\Delta_{\text{ex}} H_{i,m} = \Delta_{\text{ex}} H_m + (1-x_i) \left( \frac{\partial \Delta_{\text{ex}} H_m}{\partial x_i} \right)_{T,P}$$

Pour le présent système, ces grandeurs sont données (en J mol<sup>-1</sup>) par :

$$\Delta_{\text{ex}} H_m = x(1-x)(2552,2 + 389,1x) \quad [5] \quad (3)$$

$$\Delta_{\text{ex}} H_{1,m} = x^2(2163,1 + 778,2x) \quad (3a)$$

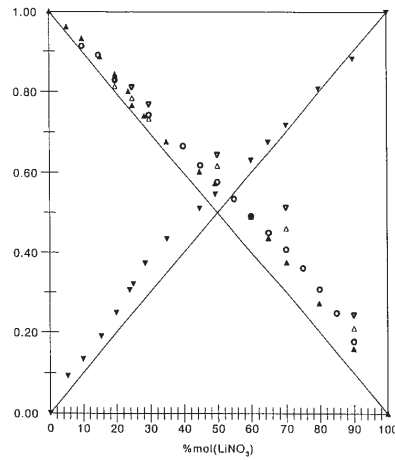
$$\Delta_{\text{ex}} H_{2,m} = (1-x)^2(2552,2 + 778,2x) \quad (3b)$$

$x$  est la fraction molaire du nitrate de lithium.

Les valeurs de  $\gamma_1(T_0)$ ,  $a_1(T_0)$  et  $\gamma_2(T_0)$ ,  $a_2(T_0)$  ont été calculées respectivement dans les intervalles de composition 0,0–0,25 et 0,25–1,0 en utilisant la relation (2). Afin d'avoir ces grandeurs dans tout le domaine de composition, nous avons cherché les expressions analytiques donnant  $\ln\gamma_i(T_0)/(1-x_i)^2$  en fonction de  $(1-x_i)$  pour les intervalles de composition 0,0–0,25 et 0,25–1,0. Ces expressions ont permis de calculer  $\gamma_i(T_0)$  et  $a_i(T_0)$ , par intégration analytique de la relation de Gibbs-Duhem  $x_1 d\ln\gamma_1 + x_2 d\ln\gamma_2 = 0$ , dans les domaines de compositions complémentaires (0,25–1,0 et 0,0–0,25). L'ensemble des résultats de ce calcul est regroupé dans le Tableau 2. Les détails de tels calculs ont fait l'objet d'un travail antérieur [22].

**Tableau 2** Coefficients d'activité et activités des nitrates d'argent et de lithium à  $T_0=623$  K

$x_2$	$\gamma_1(T_0)$	$a_1(T_0)$	$\gamma_2(T_0)$	$a_2(T_0)$
0	1,000	1,000	0,000	0,000
0,053	1,015	0,962	1,762	0,093
0,100	1,035	0,932	1,351	0,134
0,155	1,048	0,886	1,231	0,190
0,200	1,053	0,843	1,247	0,249
0,239	1,052	0,800	1,279	0,306
0,250	1,021	0,766	1,285	0,321
0,285	1,035	0,740	1,308	0,373
0,351	1,042	0,677	1,238	0,434
0,447	1,088	0,602	1,144	0,511
0,493	1,131	0,573	1,109	0,547
0,599	1,222	0,490	1,053	0,631
0,649	1,241	0,436	1,042	0,676
0,701	1,253	0,375	1,024	0,718
0,798	1,349	0,272	1,012	0,808
0,899	1,575	0,160	0,981	0,882
1,000	0,000	0,000	1,000	1,000



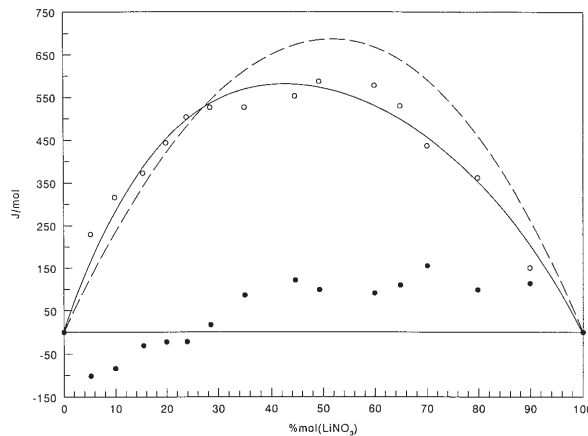
**Fig. 3** Activités de AgNO<sub>3</sub> et LiNO<sub>3</sub>; – cas idéal; ▼ – a<sub>2</sub> (623 K) présent travail; ▲ – a<sub>1</sub> (623 K) présent travail; o – a<sub>1</sub> (583 K) [22]; ▼ – a<sub>1</sub> (573 K) [17]; ▲ – a<sub>1</sub> (673 K) [17]

A titre de comparaison, nous avons représenté sur le même graphique (Fig. 3), les valeurs des activités du nitrate d'argent calculées (à 623 K) ainsi que celles déterminées par Richter (à 583 K) [21] et Murgulescu (à 573 et 673 K) [19]. Concernant le nitrate d'argent, nos valeurs sont en accord avec leurs mesures.

Le tracé des courbes  $a_1=f(x_2)$ , montre des variations vérifiant la loi de Raoult et présentant une faible déviation positive par rapport à l'idéalité.

#### Grandeurs d'excès

Les grandeurs molaires d'excès  $\Delta_{\text{ex}}H_m$ ,  $\Delta_{\text{ex}}G_m$  et  $\Delta_{\text{ex}}S_m$  ont été calculées pour différentes compositions à partir des relations (3), (4) et (5).



**Fig. 4** Grandeurs d'excès à 623 K dans les mélanges fondus ---  $-\Delta_{\text{ex}}H_m$ ; o –  $-\Delta_{\text{ex}}G_m$ ; ● –  $-T\Delta_{\text{ex}}S_m$

$$\Delta_{\text{ex}} G_{\text{m}} = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \quad (4)$$

$$\Delta_{\text{ex}} S_{\text{m}} = \frac{\Delta_{\text{ex}} H_{\text{m}} - \Delta_{\text{ex}} G_{\text{m}}}{T} \quad (5)$$

Les incertitudes relatives de ces grandeurs thermodynamiques (Tableau 3) ont été estimées respectivement à moins de 2% [5], 6,5 et 7,5%.

**Tableau 3** Grandeurs d'excès dans des mélanges fondus (Ag-Li)NO<sub>3</sub> à T<sub>0</sub>=623 K

$x_2$	$\Delta_{\text{ex}} H_{\text{m}} / \text{J mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{ex}} G_{\text{m}} / \text{J mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{ex}} S_{\text{m}} / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta_{\text{ex}} S_{\text{m}} / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
0	0	0	0	0
0,0526	128,2	229,31	-101,10	-0,162
0,0995	232,1	316,00	-83,85	-0,135
0,1546	341,4	372,65	-31,21	-0,050
0,1997	420,3	443,16	-22,85	-0,037
0,2390	481,1	503,33	-22,21	-0,036
0,2500	496,8	406,41	90,38	0,145
0,2852	542,9	526,05	16,87	0,027
0,3507	612,2	526,25	85,99	0,138
0,4467	673,8	552,98	120,79	0,194
0,4932	685,9	587,50	98,41	0,158
0,5993	668,9	577,99	90,91	0,146
0,6488	639,1	529,76	109,31	0,175
0,7007	592,4	437,04	155,39	0,249
0,7983	461,0	362,21	98,76	0,159
0,8988	264,0	150,33	113,63	0,182
1	0	0	0	0

La contribution de  $T\Delta_{\text{ex}} S_{\text{m}}$  étant très faible (Fig. 4), l'enthalpie libre d'excès prend le signe (positif) de  $\Delta_{\text{ex}} H_{\text{m}}$ . Ce signe a été attribué à la présence simultanée des cations Ag<sup>+</sup> et Li<sup>+</sup> [23]. En effet, la chaleur de transport des ions dans les mélanges (Ag, Li)NO<sub>3</sub> étant positive [23], la perturbation de l'état de résonance établi entre les liaisons covalentes et les liaisons ioniques dans le nitrate d'argent pur [24], provoquée par l'addition de Li<sup>+</sup> (cation à champ fort), ainsi que l'ionisation incomplète du nitrate d'argent et l'énergie de van der Waals [25] contribuent positivement à l'enthalpie de mélange dans les liquides binaires.

En conclusion, l'ensemble des résultats montre que les mélanges fondus des nitrates d'argent et de lithium peuvent être considérés en première approximation comme strictement réguliers [17].



## Références

- 1 C. Sinistri and P. Franzosini, *Ric. Sci.*, 3 (1963) 419.
- 2 G. G. Lobbia and A. Cingolani, *Z. Naturforsch.*, 28 (1973) 1228.
- 3 C. Vallet, *J. Chem. Thermodynamics*, 4 (1972) 105.
- 4 A. P. Palkin, *J. Russ. Phys. Chem. Ges.*, 58 (1926) 1334.
- 5 S. V. Meschel and O. J. Kleppa, *J. Chem. Phys.*, 48 (1968) 5146.
- 6 H. Zamali, Thèse de Doctorat de spécialité, option chimie, Fac. Sc. Tunis, 1982.
- 7 H. Zamali et M. Jemal, *J. Thermal Anal.*, 41 (1994) 1.
- 8 H. Zamali et M. Jemal, *J. Phase Equilibria*, 16 (1995) 235.
- 9 H. Zamali, J. Roger and J.-C. Mathieu, *Thermochim. Acta*, 311 (1998) 37.
- 10 V. C. Reinsborough and F. E. W. Wetmore, *Aust. J. Chem.*, 20 (1967) 1.
- 11 G. J. Janz and F. J. Kelly, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 2848.
- 12 M. Guinchant, *C. R. Acad. Sci.*, 145 (1907) 320.
- 13 O. J. Kleppa and F. G. McCarty, *J. Chem. and Eng. Data*, 8 (1963) 311.
- 14 P. Franzosini and C. Sinistri, *Ric. Sci. Rend., Ser. A*, 3 (1963) 439.
- 15 Y. Takahashi, R. Sakamoto and M. Kamimoto, *Int. J. Thermophys.*, 9 (1988) 1081.
- 16 M. Kamimoto, *Thermochim. Acta*, 41 (1980) 361.
- 17 H. Zamali, Thèse d'Etat N° D194, Université de Tunis II, 1996.
- 18 Y. Dessureault, J. Sangster and A. D. Pelton, *J. Chim. Phys.*, 87 (1990) 407.
- 19 I. G. Murgulescu et D. I. Marchidan, *Rev. Chim. Acad. Rep. Pop. Rom.*, 5 (1960) 17.
- 20 I. W. Retgers, *Z. Phys. Chem.*, 4 (1989) 617.
- 21 J. Richter and S. Sehm, *Z. Naturforsch. A*, 27 (1972) 141.
- 22 N. Belaid-Drira, H. Zamali et M. Jemal, *J. Thermal Anal.*, 46 (1996) 1949.
- 23 R. Connan, *J. Chim. Phys.*, 70 (1973) 888.
- 24 O. J. Kleppa, R. B. Clarke and L. S. Hersh, *J. Chem. Phys.*, 35 (1961) 175.
- 25 J. A. A. Ketelaar, *J. Chim. Phys.*, 61 (1964) 44.