

## **CALCUL DES DIAGRAMMES DE PHASES DES SYSTEMES BINAIRES H<sub>2</sub>O–MCl<sub>n</sub> (M=Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>)**

*A. Atbir<sup>1\*</sup>, A. Marrouche<sup>1</sup>, H. Atif<sup>1</sup>, L. Boukbir<sup>1</sup>, M. El Hadek<sup>1</sup> et R. Cohen-Adad<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée et Génie des Procédés, Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, B. P. 28/S, Agadir, Maroc

<sup>2</sup>Physico-chimie Minérale II, Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux Luminescents URA 442, Université Claude Bernard Lyon I, France

(Reçu le 18 Mars 1999)

### **Abstract**

A semi-empirical model consistent with thermodynamical conditions of equilibrium was used and oriented to the calculation of phase diagrams of the binary systems H<sub>2</sub>O–MgCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O–FeCl<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O–FeCl<sub>3</sub>. For each solid phase, the exploitation of the experimental and bibliographical data gives a liquidus curve equation comprising a limited number of parameters. A such equation allows to calculate with precision the solubility of the stoichiometric solid phase in a large range of temperature and composition.

**Keywords:** binary system, liquidus curve equation, phase's diagram, solubility

### **Introduction**

Les systèmes eau-sels faisant intervenir des phases solides stoechiométriques peuvent être décrits en totalité à partir d'un modèle semi-empirique comportant un nombre limité de coefficients ajustables choisis de manière à satisfaire les conditions thermodynamiques de l'équilibre.

Le modèle que nous avons utilisé a été proposé par Cohen-Adad *et coll.* [1], applicable à la fois aux systèmes binaires et d'ordre supérieur. Ce modèle est ajusté en tenant compte des données bibliographiques de solubilité et de l'ensemble des données thermodynamiques des phases du système, puis il est constamment remis en question et affiné au cours de l'étude.

Le modèle considéré a été établi en fonction des objectifs suivants :

- une représentation analytique des diagrammes d'équilibres qui permet :
  - de définir à partir des données expérimentales plus ou moins dispersées une expression des compositions de deux phases dans tout leur domaine de coexistence.

\* Auteur de correspondance et tirés à part.

- l'analyse critique des déterminations expérimentales, car d'une part, elles sont souvent fragmentaires et présentent une grande dispersion par comparaison des résultats de différents auteurs. D'autre part, elles sont exprimées fréquemment dans des unités différentes ce qui nécessite une conversion dans des unités convenables.
- d'alléger le travail de l'expérimentateur en limitant le nombre de mesures.
- une exploitation des diagrammes d'équilibre qui conduit aux grandeurs thermodynamiques des phases en présence.

## Choix du modèle

### *Critère du choix du modèle*

Le modèle utilisé pour la description des systèmes eau-sels doit tenir compte de plusieurs contraintes :

- la solution aqueuse est constituée d'électrolytes forts,
- les phases solides (glace, sels, hydrates) sont stoechiométriques,
- toutes les grandeurs thermodynamiques (enthalpie libre, enthalpie, entropie, volumes molaires...) des phases en équilibre déduites de l'équation traduisant le modèle doivent être cohérentes avec les données expérimentales, ce qui implique que le modèle ne doit jamais être en contradiction avec les lois de la thermodynamique.

### *Equation des nappes de liquidus d'un système d'ordre quelconque*

Le modèle proposé par Cohen-Adad *et coll.* [1–4] repose sur la condition d'équilibre entre deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  le long d'une surface de solubilité. Cette condition est traduite par l'égalité potentiels chimiques de chacun des constituants  $i$  du système :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (1)$$

Pour deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  en équilibre le long d'une surface de solubilité on a :

$$d\mu_i^\alpha = d\mu_i^\beta; \quad d\left(\frac{\mu_i^\alpha}{T}\right) = d\left(\frac{\mu_i^\beta}{T}\right) \quad (2)$$

Chaque phase est en équilibre chimique, et pour une réaction quelconque  $r$  de la phase  $\alpha$  on a :

$$\sum v_i^{(r)} \mu_i^\alpha = 0 \quad (3)$$

où  $v_i^{(r)}$  est le nombre stoechiométrique du constituant  $i$  dans la réaction  $r$ .

En utilisant l'équation (3), la relation d'équilibre (2) devient :

$$\sum v_i^{(r)} d\left(\frac{\mu_i^\alpha}{T}\right) = \sum v_i^{(r)} d\left(\frac{\mu_i^\beta}{T}\right) \quad (4)$$

A pression constante, le potentiel chimique  $\mu_i^\alpha$  du constituant  $i$  dans la phase  $\alpha$  par exemple, doit s'exprimer en fonction de l'enthalpie molaire  $h_i^{\text{oo}\alpha}$  du constituant  $i$  pur et de l'activité de  $i$ ,  $a_i^\alpha$  par :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^{\text{oo}\alpha} + RT \ln(a_i^\alpha); \quad d\left(\frac{\mu_i^\alpha}{T}\right) = -\frac{h_i^{\text{oo}\alpha}}{T^2} dT + R d \ln(a_i^\alpha) \quad (5)$$

En développant les potentiels chimiques, la relation (4) devient :

$$\sum v_i^{(r)} d \ln\left(\frac{a_i^\beta}{a_i^\alpha}\right) = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (6)$$

où  $\Delta H = \sum v_i^{(r)} (h_i^{\text{ob}\beta} - h_i^{\text{oo}\alpha})$  est l'enthalpie de transition de phase (ou de fusion) de  $\alpha$  en  $\beta$  d'une mole du constituant  $i$ .

Dans le cas d'une phase solide stoechiométrique  $X_p Y_q \cdot nH_2O$  du système où  $X$  et  $Y$  sont, dans notre cas, des ions, la relation (6) s'écrit en utilisant les produits d'activités :

$$d \ln(a_X^p a_Y^q a_{H_2O}^n) = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (7)$$

Après intégration, la relation (7) peut être écrite sous la forme :

$$S - S_m = Z - Z_m - \ln\left(\frac{\Gamma}{\Gamma_m}\right) \quad (8)$$

La quantité  $S$  est le logarithme népérien du produit des fractions molaires.  $\Gamma$  exprime le produit des coefficients d'activités ( $\gamma_i$ ) :

$$S = \ln(x_X^p x_Y^q x_{H_2O}^n); \quad \Gamma = \gamma_X^p \gamma_Y^q \gamma_{H_2O}^n \quad (9)$$

$Z$  est une fonction de la température :

$$Z - Z_m = \int_{T_m}^T \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (10)$$

L'indice  $m$  concerne les coordonnées d'un point particulier du liquidus, pris comme limite d'intégration. Pour chaque nappe de cristallisation le point de fusion congruente, stable ou métastable, du composé pur est pris comme référence des mesures des activités et comme limite d'intégration. Ainsi, pour le sel  $X_p Y_q \cdot nH_2O$  on a :

$$x_{X_m} = \frac{p}{p+q+n}; \quad x_{Y_m} = \frac{q}{p+q+n}; \quad x_{H_2O_m} = \frac{n}{p+q+n}$$

$$S_m = \ln \frac{p^p q^q n^n}{(p+q+n)^{p+q+n}}; \quad Z_m = Z(T_m); \quad \Gamma_m = 1 \quad (11)$$

Pour décrire le diagramme il faut expliciter  $S$ ,  $Z$ , et  $\Gamma$  pour chacune des nappes de liquidus du système.

• Lorsque l'enthalpie de transition de phase (ou de fusion)  $\Delta H$  et des capacités calorifiques du corps en équilibre avec le liquide sont connues (cas de la glace), la quantité  $(Z-Z_m)$  est présentée sous forme d'un développement en série [1-4] :

$$(Z-Z_m) = \frac{A_m}{T} + B_m \ln T + C_m + D_m T + \dots \quad (12)$$

Les coefficients  $A_m$ ,  $B_m$ ,  $C_m$ ,  $D_m$  de la nappe de cristallisation de la glace sont calculés à partir des relations suivantes :

$$C_m = S_o - S_m - \frac{A_m}{T} - B_m \ln T_m - D_m T_m$$

$$\Delta H_m = RT^2 \left( -\frac{A_m}{T_m^2} + \frac{B_m}{T_m} + D_m + \dots \right) \quad (13)$$

$$\Delta C_p = R(B_m + 2D_m T_m + \dots)$$

$$\Delta H_m = 6,008 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta C_p = 38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$A_m = 525,815 \text{ K}; B_m = 4,75; C_m = -27563; D_m = 0$$

$$T = 273,15 \text{ K et } R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Plusieurs modèles ont été proposés pour développer l'expression de  $\Gamma$  [1].

$$\ln(\Gamma) = \frac{1}{T} \left( \left( \frac{x}{1+2x} \right)^{1,5} (E' + FZ' + GZ'^2 + HZ'^3 + \dots) \right) \quad (14)$$

avec :  $Z' = \ln[x/(1+2x)]$  ;  $\Gamma$  et  $x$  expriment respectivement le produit des coefficients d'activités et la fraction molaire du sel.

Dans le cas de la glace, le calcul revient à déterminer les coefficients  $E'$ ,  $F$ ,  $G$  et  $H$  de l'équation précédente. Pour plus de détail sur la description du modèle nous renvoyons le lecteur à l'article original [1].

• Dans le cas général où l'enthalpie de fusion et les capacités calorifiques d'un hydrate ne sont pas connues ( $Z-Z_m$ ) et  $\ln(\Gamma)$  sont développés en utilisant le même type de série :

$$Z-Z_m = \frac{a_1}{T} + b_1 \ln T + c_1 + d_1 T + e_1 T^2 + \dots \quad (15)$$

$$\ln(\Gamma) = \frac{a_2}{T} + b_2 \ln T + c_2 + d_2 T + e_2 T^2 + \dots \quad (16)$$

On en déduit :

$$S-S_m = \frac{A}{T} + B \ln T + C + DT + ET^2 + \dots \quad (17)$$

Où  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ... sont des constantes indépendantes de la composition dans le cas d'un système binaire.

Exemple de calcul de l'expression de ( $S-S_m$ ) ; cas de l'hydrate FeCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O du système binaire H<sub>2</sub>O-FeCl<sub>2</sub>

Soit  $x$  la fraction molaire du sel,  $(1-x)$  celle de l'eau.

$$X_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{x}{x+2x+(1-x)} = \frac{x}{1+2x}; X_{\text{Cl}^-} = \frac{2x}{1+2x}; X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1-x}{1+2x}$$

L'équation (9) permet de calculer la quantité  $S$  ; logarithme népérien du produit des fractions molaires :

$$S = \ln(X_{\text{Fe}^{2+}})^1 (X_{\text{Cl}^-})^2 (X_{\text{H}_2\text{O}})^6 = \ln \left[ \frac{4x^3(1-x)^6}{(1+2x)^9} \right]$$

L'équation (11) permet de calculer  $S_m = \ln[p^p q^q n^n / (p+q+n)^{p+q+n}] = \ln[1^1 2^2 6^6 / (1+2+6)^9] = \ln(2^2 6^6 / 9^9)$ . Les expressions de ( $S-S_m$ ) des autres sels sont rassemblées dans les tableaux correspondants.

#### Traitement et sélection des données

D'une manière générale, l'utilisateur dispose d'un lot de données plus ou moins cohérentes qui proviennent de différents auteurs utilisant deux techniques d'analyse différentes. La première consiste à analyser la solution saturée dans des conditions isothermes. Dans ce cas, la température est plus précise que la composition. La seconde méthode consiste à déterminer la température de saturation pour une composition connue et fixée d'avance.

Le plus souvent, un certain nombre de mesures grossièrement erronées sont susceptibles de déplacer les courbes de liquidus calculées si la totalité des valeurs expérimentales est prise en compte.

Pour pallier cette difficulté, il est nécessaire d'écarter certaines déterminations. Ce tri ne peut être effectué d'une façon subjective. Il doit reposer sur des critères précis qui conduisent aux résultats indépendants de l'opérateur.

Le traitement appliqué est résumé par l'organigramme représenté dans la Fig. 1. Il consiste à une conversion des données en % massique, une sélection graphique des données afin d'éliminer les valeurs aberrantes ensuite les coefficients ajustables sont calculés.

Les points expérimentaux font alors l'objet d'une première sélection par rejet des valeurs ne satisfaisant pas aux conditions suivantes :

$$\frac{\Delta X_j}{X_j} < \rho \quad \text{et} \quad \frac{\Delta T_j}{T_j} < \beta \quad (18)$$

Où  $\Delta Y_j = |Y_j - Y(T_j)|$  est l'écart entre les résultats calculé et expérimental sur les valeurs de la composition et de la température.  $Y(T_j)$  est calculé à partir de la coordonnée  $T_j$  du point  $j$  considéré.  $\rho$  et  $\beta$  représentent les écarts relatifs tolérés ; ils sont fixés par l'utilisateur de façon à sélectionner au minimum 80% des données expérimentales.

Une nouvelle équation du liquidus est obtenu à partir des points retenus et une sélection identique à la précédente est effectuée en se basant sur les nouvelles données expérimentales.

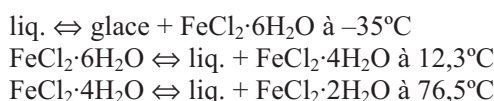
Le calcul est repris jusqu'à l'obtention d'une courbe reproductible définie par un jeu de paramètres constant.

## Application du modèle aux systèmes binaires

Pour les différents systèmes binaires considérés le long de ce travail, les données bibliographiques sont généralement abondantes pour les liquidus des espèces hydratées et fragmentaires pour le liquidus de la glace et des sels anhydres.

### Modélisation du système binaire H<sub>2</sub>O-FeCl<sub>2</sub>

Le système binaire H<sub>2</sub>O-FeCl<sub>2</sub> avait fait l'objet de déterminations abondantes [5, 6, 9-22]. Il présente trois hydrates stoechiométriques : FeCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O et FeCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Les différents équilibres invariants sont :



Les données bibliographiques concernant la branche de la glace présentent une lacune dans le domaine température situé entre 0 et -12°C, représentant le tiers du domaine d'étude. Ce manque de données n'a pas permis de modéliser correctement cette branche, ce qui nous a amenés à combler cette lacune par trois déterminations expérimentales, couvrant ce domaine.

Dans le cas du liquidus du chlorure ferreux dihydraté, les déterminations expérimentales sont rares. Cinq valeurs de solubilités bibliographiques ont été à la base du calcul de l'équation représentative du liquidus.

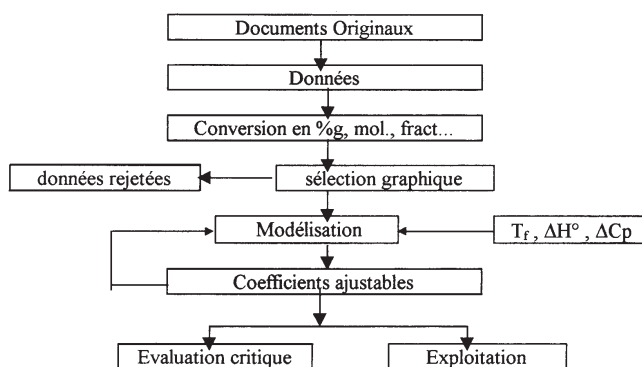


Fig. 1 Organigramme de traitement et sélection des données

Les résultats du binaire sont regroupés dans les tableaux 1 et 2. La Figure 2 représente les courbes calculées et les points expérimentaux.

**Table 1** Paramètres de l'équation du liquidus de la glace du système H<sub>2</sub>O-FeCl<sub>2</sub>

<i>E'</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>H</i>	<i>S-S<sub>m</sub></i>
-12811,57	-3595,53	-163,74	3,247	$\ln[(1-x)/(1+2x)]$

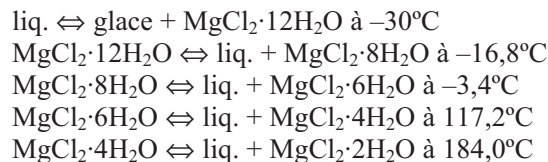
**Table 2** Paramètres de l'équation du liquidus des hydrates du système H<sub>2</sub>O-FeCl<sub>2</sub>

<i>A/K</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D/K<sup>-1</sup></i>	<i>S-S<sub>m</sub></i>
	Paramètres de l'équation du liquidus de FeCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O			
-77491,13	-628,5	3460,25	1,277	$\ln[(4x^3(1-x)^6)/((1+2x)^9)] - \ln(2^2 6^6/9^9)$
	Paramètres de l'équation du liquidus de FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O			
2577,69	10,796	-10,968	0	$\ln[(4x^3(1-x)^4)/((1+2x)^7)] - \ln(2^2 4^4/7^7)$
	Paramètres de l'équation du liquidus de FeCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O			
7684,72	22,490	-154,83	0	$\ln[(4x^3(1-x)^2)/((1+2x)^5)] - \ln(2^2 2^2/5^5)$

#### Modélisation du système binaire H<sub>2</sub>O-MgCl<sub>2</sub>

La synthèse des résultats bibliographiques et expérimentaux donne cinq phases stoechiométriques : MgCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O ; MgCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O ; MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O ; MgCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O et le MgCl<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O [8, 10, 16, 23-42]. Seul l'hydrate MgCl<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O présente une fusion congruente.

Le calcul a été effectué systématiquement sur les différentes courbes de liquidus à l'exception de celle de l'anhydre. En effet, les données relatives à ce sel sont rares et incertaines. Les équilibres invariants de ce système sont :



Dans le cas de l'octahydrate du chlorure de magnésium (MgCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O), cinq valeurs bibliographiques très dispersées ont été à la base du calcul de l'équation représentative du liquidus [10, 30-31].

Nous avons imposé à la courbe calculée de passer par les invariants eutectique MgCl<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O-MgCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O et péritectique MgCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O-MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O respectivement -16,8 et -3,4°C. Ce sont les seuls points certains de ce domaine très restreint.

Dans le cas du liquidus de MgCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, certaines données bibliographiques s'écartent nettement de l'ensemble des valeurs.

Les résultats du binaire sont regroupés dans les tableaux 3 et 4. La Figure 3 représente les courbes calculées et expérimentales.

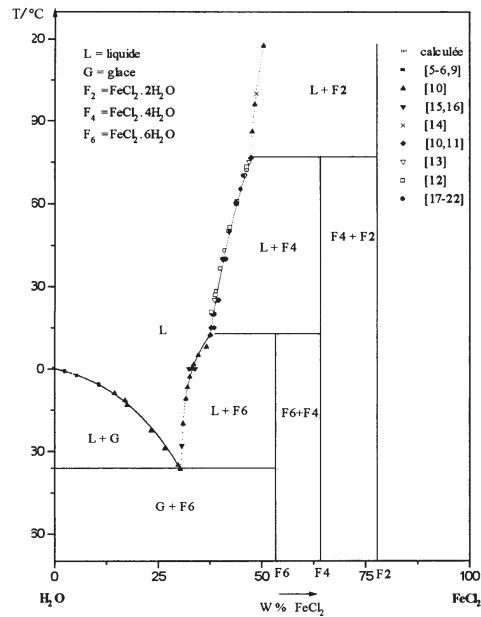


Fig. 2 Diagramme de phases du système binaire FeCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Table 3 Paramètres de l'équation du liquidus de la glace du système H<sub>2</sub>O-MgCl<sub>2</sub>

$E'$	$F$	$G$	$H$	$S-S_m$
-122832,7	-8920,01	-1132,67	-56,17	$\ln[(1-x)/(1+2x)]$

Table 4 Paramètres de l'équation du liquidus des hydrates du système MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

$A/K$	$B$	$C$	$D/K^{-1}$	$S-S_m$
Paramètres de l'équation du liquidus de MgCl <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O				
-9152,4	-32,91	218,24	0	$\ln[(4x^3(1-x)^{12})/((1+2x)^{15})]-\ln(2^2 12^{12}/15^{15})$
Paramètres de l'équation du liquidus de MgCl <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O				
-6201,73	-21,321	142,28	0	$\ln[(4x^3(1-x)^8)/((1+2x)^{11})]-\ln(2^2 8^8/11^{11})$
Paramètres de l'équation du liquidus de MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O				
425,99	1,999	-13,018	0	$\ln[(4x^3(1-x)^6)/((1+2x)^9)]-\ln(2^2 6^6/9^9)$
Paramètres de l'équation du liquidus de MgCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O				
2422,41	6,648	-164,02	0	$\ln[(4x^3(1-x)^4)/((1+2x)^7)]-\ln(2^2 4^4/7^7)$
Paramètres de l'équation du liquidus de MgCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O				
157,34	1,645	-10,753	0	$\ln[(4x^3(1-x)^2)/((1+2x)^5)]-\ln(2^2 2^2/5^5)$



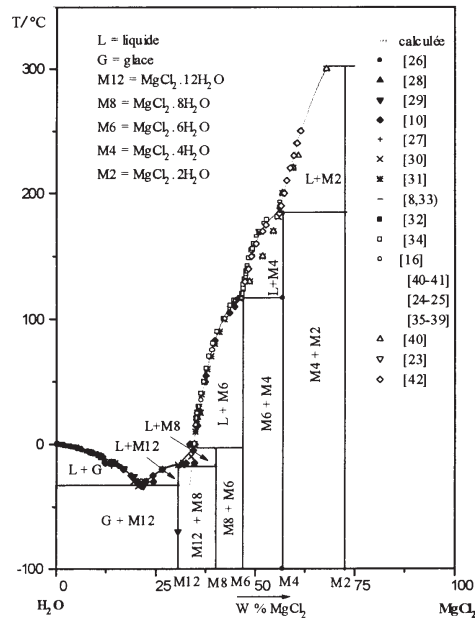
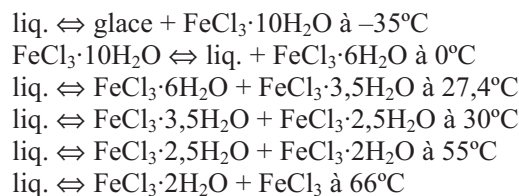


Fig. 3 Diagramme de phases du système binaire MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

#### Modélisation du système binaire H<sub>2</sub>O-FeCl<sub>3</sub>

Cinq espèces intermédiaires sont observées dans ce système : FeCl<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>·3,5H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>·2,5H<sub>2</sub>O et FeCl<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O [9-10, 43]. Ces hydrates présentent tous une fusion congruente sauf le décahydrate qui a une fusion non congruente à 0°C. Ce dernier hydrate n'est d'ailleurs mentionné que par Linke [10] en précisant qu'il présente une solubilité métastable. Les différents équilibres invariants sont :



La branche de la glace a fait l'objet d'une seule étude [10]. Afin de déterminer le liquidus de la glace en totalité, nous avons effectué d'autres mesures de solubilité dans cette branche. L'hexahydrate ferrique (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) est l'hydrate le plus étudié du binaire H<sub>2</sub>O-FeCl<sub>3</sub>. Sa température de fusion congruente est 36,5°C mentionnée par le Nouveau Traité de Chimie Minérale de Pascal [42] et 37°C mentionnée par Linke [10]. La température de fusion calculée (36,75°C) est une valeur moyenne des deux températures susmentionnées.

Après avoir étudié l'hexahydrate ferrique, le modèle utilisé a permis de remarquer que FeCl<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O présente des équilibres métastables entre (0°C, 42,66%) et (-55°C,

33,12%). En effet, l'eutectique glace-FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O se trouve à l'intersection des prolongements des deux branches correspondantes. L'hydrate FeCl<sub>3</sub>·3,5H<sub>2</sub>O présente un domaine d'existence très étroit. Le calcul des coefficients de l'équation représentative du liquidus de cette phase a été effectué en imposant à la branche calculée de passer par les deux points eutectiques à 27,4 et 30°C.

**Table 5** Paramètres de l'équation du liquidus de la glace du système H<sub>2</sub>O-FeCl<sub>3</sub>

<i>E'</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>H</i>	<i>S-S<sub>m</sub></i>
-51322,5	-20677,9	-1908,3	48,1	$\ln[(1-x)/(1+3x)]$

**Table 6** Paramètres de l'équation du liquidus des hydrates du système H<sub>2</sub>O-FeCl<sub>3</sub>

<i>A/K</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D/K<sup>-1</sup></i>	<i>S-S<sub>m</sub></i>
Paramètres de l'équation du liquidus de FeCl <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O				
7500,8	34,95	-223,6	0	$\ln[(3^3x^4(1-x)^{10})/((1+3x)^{14})]-\ln(3^310^{10}/14^{14})$
Paramètres de l'équation du liquidus de FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O				
1892,4	10,029	-69,38	0	$\ln[(3^3x^4(1-x)^6)/((1+3x)^{10})]-\ln(3^36^6/10^{10})$
Paramètres de l'équation du liquidus de FeCl <sub>3</sub> ·3,5H <sub>2</sub> O				
-4841,63	-14,226	97,249	0	$\ln[(3^3x^4(1-x)^{3,5})/((1+3x)^{7,5})]-\ln(3^33,5^{3,5}/7,5^{7,5})$
Paramètres de l'équation du liquidus de FeCl <sub>3</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O				
-119,64	-0,3941	-1,919	0	$\ln[(3^3x^4(1-x)^{2,5})/((1+3x)^{6,5})]-\ln(3^32,5^{2,5}/6,5^{6,5})$
Paramètres de l'équation du liquidus de FeCl <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O				
2762,9	8,742	-59,095	0	$\ln[(3^3x^4(1-x)^2)/((1+3x)^6)]-\ln(3^32^2/6^6)$
Paramètres de l'équation du liquidus de FeCl <sub>3</sub>				
112680,9	804,96	-4464,5	-1,9034	$\ln[(3^3x^4)/((1+3x)^4)]$

Les résultats du binaire FeCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O sont regroupés dans les tableaux 5 et 6. La Figure 4 représente les courbes calculées et expérimentales.

## Conclusion générale

Une équation semi-empirique représentative du liquidus de chaque phase a été déterminée pour les systèmes binaires H<sub>2</sub>O-FeCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O-MgCl<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O-FeCl<sub>3</sub>.

Chaque branche du liquidus nécessite l'ajustement de trois paramètres dans tout le domaine de température et de composition considéré.

La branche de la glace et celles des différentes phases hydratées calculées, montre une excellente cohérence entre les valeurs expérimentales et calculées.

Le modèle proposé permet d'une part de calculer avec précision la solubilité d'une espèce dans le domaine expérimental considéré et d'autre part, de prévoir certains équilibres métastables.

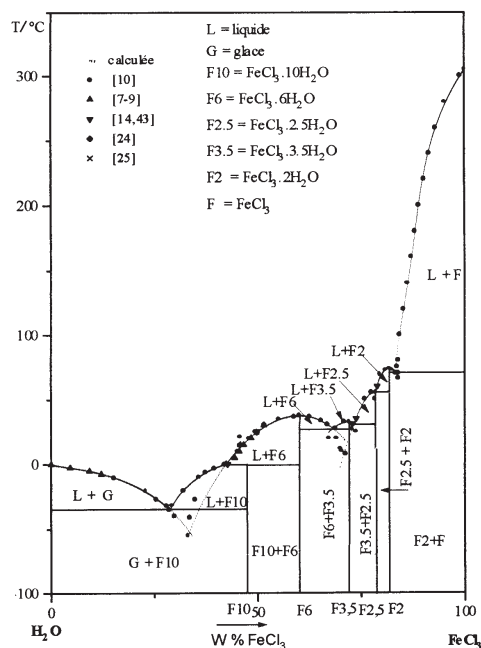


Fig. 4 Diagramme de phases du système binaire FeCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O

## Références

- 1 R. Cohen-Adad, M.-Th. Cohen-Adad, R. Ouân et F. Getzen, *J. Chim. Phys.*, 87 (1990) 1441.
- 2 R. Cohen-Adad et M.-Th. Cohen-Adad, *Entropie*, 160 (1991) 47.
- 3 R. Cohen-Adad and J. W. Lorimer, I.U.P.A.C., *Solubility Data-Series, Alkali Metal and Ammonium Chlorides in Water and D<sub>2</sub>O*, Vol. 47, Pergamon Press, Oxford 1991.
- 4 R. Cohen-Adad, M.-Th. Cohen-Adad, D. Chehimi and A. Marrouche, *Model for the Critical Evaluation of Solubility in Salt Systems*, CODATA, Chambéry 1994.
- 5 A. Atbir, L. Aneflous, M. El Hadek, R. Cohen-Adad et M.-Th. Cohen-Adad, *Ann. Chim. Fr., Sciences des Matériaux*, 21 (1996) 239.
- 6 A. Atbir, L. Aneflous, M. El Hadek, R. Cohen-Adad et M.-Th. Cohen-Adad, *Ann. Chim. Fr., Sciences des Matériaux*, 21 (1996) 347.
- 7 A. Atbir, A. Marrouche, M. El Hadek, R. Cohen-Adad and M.-Th. Cohen-Adad, *J. Chim. Phys.*, 94 (1997) 1274.
- 8 A. Atbir, Thèse d'Etat Es-Sciences, Agadir, n°39/97, 1997.
- 9 A. Atbir, A. Marrouche, L. Aneflous, M. El Hadek, R. Cohen-Adad et M. Th. Cohen-Adad, *J. Therm. Anal. Cal.*, (accepté, ref. JTAC 30-03/98), 1998.
- 10 W. F. Linke, *Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compound*, 4th ed., Vols 1 and 2; Amer. Chem. Soc., Van Nostrand, 1965.
- 11 O. V. Afonichkin and T. I. Gaidukova, *Zh. Khim.*, 74 (1976) 30.
- 12 I. M. Chou and L. D. Phan, *J. Chem. Eng. Data*, 30 (1985) 216.
- 13 I. M. Chou and L. D. Phan, *J. Chem. Eng. Data*, 31 (1986) 145.

- 14 F. Schimmel, J. Amer. Chem. Soc., 54 (1952) 4689.
- 15 A. Atbir, S. Mançour Billah, A. Marrouche, M. El Hadek, R. Cohen-Adad et M. Th. Cohen-Adad, J. Therm. Anal. Cal., (accepté, ref. JTAC 41-09/98).
- 16 M. Mazghouni, R. Rokbani, M. Trabelsi, A. Sebaoun et N. Kbir-Ariguib, Bul. Soc. Chim., Fr., 7-8 (1981) 247.
- 17 K. H. Balarev and D. Spasov, Russ. J. Inorg. Chem., 25 (1980) 1551.
- 18 A. P. Shchedrina and L. I. Krasnova, Russ. J. Inorg. Chem., 14 (1969) 138.
- 19 A. P. Shchedrina, M. I. Ozerova and L. I. Krasnova, Russ. J. Inorg. Chem., 14 (1969) 1151.
- 20 A. P. Shchedrina, L. I. Krasnova and L. M. Mel'nichenko, Russ. J. Inorg. Chem., 15 (1970) 991.
- 21 A. P. Shchedrina and L. I. Krasnova, Russ. J. Inorg. Chem., 17 (1972) 122.
- 22 A. P. Shchedrina and L. M. Mel'nichenko, Russ. J. Inorg. Chem., 19 (1974) 897.
- 23 V. W. Voigt, Th. Farghänel and H.-H. Emons, Z. Phys. Chem., 26 (1985) 522.
- 24 K. Majima, K. Katsuki et al., Nippon Kaisui Gakkai-Shi., 27 (1974) 321.
- 25 W. J. Light Foot and C. F. Pruton, J. Am. Chem. Soc., 69 (1947) 2098.
- 26 H. F. Gibbart and A. F. Gossmann Jr., J. Sol. Chem., 3 (1974) 385.
- 27 Handbook of Chemistry and Physics, 66th ed. VCRC Press, Bocaaton, Florida 1985-1986.
- 28 A. I. Mun and R. S. Darrer, Russ. J. Inorg. Chem., 2 (1957) 658.
- 29 W. H. Rodebush, J. Amer. Chem. Soc., 40 (1918) 1204.
- 30 H. Stephan, T. Stephan and A. Seidell, Solub. of Inorg. and Org. Comp. 3<sup>o</sup> ed., New York, 584 (1940) 234.
- 31 C. F. Pruton and O. F. Tower, J. Amer. Chem. Soc., 54 (1932) 3040.
- 32 B. J. Damilano and S. J. Baabor, Bol. Soc. Chil. Quim., 11 (1961) 3.
- 33 N. A. Osokoriva, M. A. Opuikhtina et al., Trans. Inst. State. Applied Chem., USSR, 16 (1932) 24.
- 34 H. Dietzel and F. Serow, Frei. Fors., 132(A) (1959) 5.
- 35 I. Igelsrud and T. G. Thompson, J. Amer. Chem. Soc., 58 (1936) 318.
- 36 W. J. Light Foot and C. F. Pruton, J. Amer. Chem. Soc., 68 (1946) 1.
- 37 W. B. Lee and A. C. Egerton, 122 (1923) 706.
- 38 K. Majima, K. Katsuki et al., Nippon Kaisui Gakkai-Shi, 26 (1972) 199.
- 39 K. Majima, K. Katsuki et al., Nippon Kaisui Gakkai-Shi, 27 (1974) 315.
- 40 G. Malquori, Gazz. Chem. Ital., 58 (1928) 891.
- 41 E. I. Akhunov and B. B. Wassilyew, Zh. Obshch. Khim., 2 (1932) 271.
- 42 K. Majima, K. Katsuki et al., Nippon Kaisui, 27 (1973) 164.
- 43 P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Masson, Paris 1960.
- 44 I. A. Belov, G. I. Novikov and P. K. Rud'ko, Russ. J. Inorg. Chem., 30 (1985) 135.