

MODELISATION DES NAPPES DE SOLUBILITE DU DIAGRAMME DE PHASES $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{--Al}(\text{NO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$

*S. Mañcour-Billah*¹, *L. Aït Hmaïdouch*¹, *M. El Hadek*¹
*et R. Cohen-Adad*²

¹Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée et Génie des Procédés, Faculté des Sciences
Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc

²Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux Luminescents, Equipe PCM2-UMR CNRS 5620
Université Claude Bernard, Lyon I, France

(Reçu le 18 Février, 2000)

Abstract

A program has been written to describe solubility surfaces of the polythermal ternary phase diagram $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{--Al}(\text{NO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$, using the model proposed by Cohen-Adad *et al.* [2]. In this work we present the calculation of the solubility surface of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in the phase diagram. The calculated isothermal sections are in a good agreement with experimental determinations. Coefficients of the fitting equation that describes the solubility field allow drawing any isothermal section. The monovariant line was also calculated. The chosen model is well adapted to calculations of these solubility surfaces and gives very good results.

Keywords: aluminum nitrates, magnesium nitrates, modelling, phase diagrams

Introduction

La modélisation des diagrammes de phases permet d'établir une corrélation entre les données existantes et d'éliminer celles qui sont aberrantes, de calculer certaines données manquantes ou de déterminer des grandeurs difficilement mesurables. Elle constitue une aide pour le choix des mesures à effectuer.

L'établissement de l'équation générale pour une nappe du diagramme, nous permettra de tracer n'importe quelle isotherme, de calculer la température de cristallisation d'un mélange ou encore de déterminer des coupes isopléthiques dans cette nappe dans des conditions où l'équilibre liquide–solide est réalisé.

C'est dans cet objectif que nous avons entrepris la modélisation partielle du diagramme ternaire Mg^{2+} , $\text{Al}^{3+}/\text{NO}_3^-$ – H_2O qui présente, dans le domaine de température étudié, quatre nappes de solubilité : $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et la nappe de la glace.

Formalisme

Les systèmes eau-sel faisant intervenir des phases stoechiométriques peuvent être décrits à partir d'un modèle semi-empirique. Le modèle doit traduire les conditions générales de l'équilibre entre phases et obéir à un certain nombre de contraintes thermodynamiques et physiques.

Plusieurs modèles existent dans la littérature. Nous avons utilisé celui proposé par Cohen-Adad *et coll.* [1] qui est adapté aux systèmes binaires et d'ordre supérieur et à la modélisation des nappes de combinaisons binaires ou ternaires [2].

Le modèle concerne des solutions aqueuses d'électrolytes forts pour lesquels les phénomènes de solvatation ou d'association n'ont pas été pris en compte, la dissociation des sels étant supposée totale.

L'équation de la nappe dans un système multi-constituant est obtenue à partir des expressions des équilibres de phases

- Deux phases sont en équilibre le long d'une surface de solubilité si

$$d\left(\frac{\mu_i^\alpha}{T}\right) = d\left(\frac{\mu_i^\beta}{T}\right) \quad (1)$$

- Pour chaque constituant d'une phase donnée

$$d\left(\frac{\mu_i^\alpha}{T}\right) = -\left(\frac{h_i^{0\alpha}}{T^2}\right)dT + R d(\ln a_i^\alpha) \quad (2)$$

où μ_i^α : potentiel chimique du constituant i dans la phase α , $h_i^{0\alpha}$: son enthalpie molaire à l'état de référence, a_i^α : son activité.

- Le produit d'activité de la phase solide $A_p B_q \cdot (H_2O)_n$ vérifie

$$d \ln(a_A^p a_B^q a_{H_2O}^n) = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (3)$$

- Après intégration cette relation devient

$$Y - Y_m = Z - Z_m \quad (4)$$

où l'indice m représente les coordonnées d'un point particulier de la nappe de liquidus pris comme limite d'intégration.

$$Y = \ln(a_A^p a_B^q a_{H_2O}^n) = S + \ln \Gamma \quad (5)$$

S est le logarithme du produit de solubilité :

$$S = \ln(x_A^p x_B^q x_{H_2O}^n) \quad (6)$$

Γ est le coefficient d'activité moyen :

$$\Gamma = \gamma_A^p \gamma_B^q \gamma_{H_2O}^n \quad (7)$$

Z est une fonction de la température :

$$Z-Z_m = \int_{T_m}^T \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (8)$$

Dans ces conditions, l'équation de la nappe de cristallisation devient

$$S-S_m = Z-Z_m - \ln \frac{\Gamma}{\Gamma_m} \quad (9)$$

Z et $\ln \Gamma$ peuvent être présentés sous forme d'un développement en série

$$Z-Z_m = \frac{a}{T} + b \ln T + c + dT + \dots \quad \text{et} \quad \ln \frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \frac{a'}{T} + b' \ln T + c' + d'T + \dots \quad (10)$$

On en déduit l'équation semi-empirique du lissage

$$S-S_m = \frac{A}{T} + B \ln T + C + DT + \dots \quad \text{avec} \quad A = a - a', B = b - b' \dots \quad (11)$$

Les coefficients à ajuster A , B , C et D sont dans le cas des diagrammes binaires de simples constantes. Dans le cas des diagrammes d'ordre supérieur ils sont fonction de la composition du mélange considéré et sont développés en série [2]. Pour le coefficient A on obtient

$$A = \sum_i \sum_j \frac{v_i}{1-x_i} \left(a_{ij} + \frac{v_j}{1-x_j} a_{ij}^* x_i \right) x_j + \sum_i \sum_j \sum_k \frac{v_i}{1-x_i} \left[a_{ijk} + \frac{v_j}{1-x_j} \left(a_{ijk}^* + \frac{v_k}{1-x_k} a_{ijk}^{**} \right) x_i \right] x_j x_k + \dots \quad (12)$$

avec $i \neq j \neq k$, où l'indice i concerne la surface de solubilité impliquant l'espèce i ; v_i est le nombre stoechiométrique de i dans le composé solide. Les coefficients a_{ij} , a_{ij}^* et a_{ijk} , a_{ijk}^* sont respectivement ceux des binaires et du ternaire (pour en savoir plus sur le modèle se reporter aux références citées plus haut).

Modélisation

Nous présentons dans cet article les résultats de modélisation obtenus pour la nappe $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ du diagramme ternaire Mg^{2+} , $\text{Al}^{3+}/\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ [3-5], pour lequel plusieurs isothermes ont été déterminées entre -30 et 70°C (-30 , -20 , -10 , 0 , 15 , 25 , 30 , 40 , 50 et 70°C).

Nappe $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Equation de la nappe

Soit l'équation semi-empirique du lissage :

$$S-S_m = \frac{A}{T} + B \ln T + C + DT + \dots$$

Exprimant les deux membres de l'égalité en fonction des fractions molaires des constituants du diagramme ternaire: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ et H_2O qui ont respectivement pour fractions molaires x_1 , x_2 et x_3 avec $x_3=1-x_1-x_2$.

Expression de $S-S_m$

$$S=\ln([\text{Mg}^{2+}][\text{NO}_3^-]^2[\text{H}_2\text{O}]^6)=\ln\frac{x_1(2x_1+3x_2)^2(1-x_1-x_2)^6}{(1+2x_1+3x_2)^9}$$

S_m est le logarithme du produit de solubilité du composé défini $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pris comme référence. Si

$$x_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{n_{\text{Mg}^{2+}}}{n_{\text{Mg}^{2+}} + n_{\text{NO}_3^-} + n_{\text{H}_2\text{O}}}$$

de même pour $x_{\text{NO}_3^-}$ et $x_{\text{H}_2\text{O}}$ avec $n_{\text{Mg}^{2+}}=1$, $n_{\text{NO}_3^-}=2$ et $n_{\text{H}_2\text{O}}=6$, alors :

$$S_m = \ln \left[\frac{n_{\text{Mg}^{2+}}^{n_{\text{Mg}^{2+}}} n_{\text{NO}_3^-}^{n_{\text{NO}_3^-}} n_{\text{H}_2\text{O}}^{n_{\text{H}_2\text{O}}}}{(n_{\text{Mg}^{2+}} + n_{\text{NO}_3^-} + n_{\text{H}_2\text{O}})^{(n_{\text{Mg}^{2+}} + n_{\text{NO}_3^-} + n_{\text{H}_2\text{O}})}} \right] = \ln \frac{2^8}{3^{12}} \quad (13)$$

$$S-S_m = \ln \frac{3^{12} x_1 (2x_1+3x_2)^2 (1-x_1-x_2)^6}{2^8 (1+2x_1+3x_2)^9}$$

Coefficients du modèle

Dans le cas d'une combinaison binaire dans un diagramme de phase ternaire l'expression des coefficients de l'équation (2) se réduit à

$$A = \frac{x_2 a_{12} + x_3 a_{13} + x_2 x_3 a_{123}}{x_2 + x_3} + \frac{6x_1 x_3 a_{13}^*}{(x_1 + x_2)(x_2 + x_3)} \quad (14)$$

$$B = \frac{x_2 b_{12} + x_3 b_{13} + x_2 x_3 b_{123}}{x_2 + x_3} + \frac{6x_1 x_3 b_{13}^*}{(x_1 + x_2)(x_2 + x_3)}$$

et de même pour C et D .

Le coefficient a_{123} correspond au ternaire, a_{13}^* à l'hexahydrate $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ du binaire $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$, a_{12} et a_{13} n'interviennent pas dans l'équation de la nappe, le premier correspond au binaire $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2-\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, le second à l'anhydre du binaire $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$.

Coefficients des sections isothermes

En introduisant l'expression (14) pour les différents paramètres A , B , C ... dans l'expression $A/T+B\ln(T)+C+DT$ et en regroupant les paramètres de même type on obtient

$$\frac{A}{T} + B \ln T + C + DT = U_{13}^* \frac{6x_1x_3}{(x_1+x_2)(x_2+x_3)} + U_{123} \frac{x_2x_3}{x_2+x_3} \quad (15)$$

avec

$$U_{ijk} = \frac{a_{ijk}}{T} + b_{ijk} \ln T + c_{ijk} + d_{ijk} T$$

Equation de lissage

Les équations (13) et (15) donnent

$$\ln \frac{3^{12} x_1 (2x_1 + 3x_2)^2 (1 - x_1 - x_2)^6}{2^8 (1 + 2x_1 + 3x_2)^9} = U_{13}^* \frac{6x_1x_3}{(x_1+x_2)(x_2+x_3)} + U_{123} \frac{x_2x_3}{x_2+x_3} \quad (16)$$

L'équation (16) est l'équation de lissage pour une section isotherme de la nappe de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec deux coefficients isothermes U_{13}^* et U_{123} . La variation de U_{123} avec la température permet de déterminer par régression linéaire les coefficients a_{123} , b_{123} , c_{123} , d_{123} ...

Nappe $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

La même procédure a été suivie pour établir les équations de la nappe $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Expression de $S-S_m$

$$S = \ln([\text{Al}^{3+}][\text{NO}_3^-]^3[\text{H}_2\text{O}]^9) \text{ et } S_m = \frac{3^{21}}{13^{13}} \quad (17)$$

$$S - S_m = \ln \frac{13^{13} x_2 (2x_1 + 3x_2)^3 (1 - x_1 - x_2)^9}{3^{21} (1 + 2x_1 + 3x_2)^{13}} = \frac{A}{T} + B \ln T + C + DT$$

Coefficients du modèle

$$A = \frac{x_1 a_{21} + x_3 a_{23} + x_1 x_3 a_{213}}{x_1 + x_3} + \frac{9x_2 x_3 a_{23}^*}{(x_1 + x_2)(x_1 + x_3)} \quad (18)$$

Coefficients des sections isothermes

$$\ln \frac{13^{13} x_2 (2x_1 + 3x_2)^3 (1 - x_1 - x_2)^9}{3^{21} (1 + 2x_1 + 3x_2)^{13}} = U_{23}^* \frac{9x_2 x_3}{(x_1 + x_2)(x_1 + x_3)} + U_{213} \frac{x_1 x_3}{x_1 + x_3} \quad (19)$$

Les coefficients isothermes : U_{23}^* et U_{213} de l'équation de lissage de la nappe de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sont respectivement relatifs à la branche du nonhydrate $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et à la nappe du ternaire.

Affinement

Nous avons rédigé un programme pour modéliser les nappes de n'importe quel diagramme de phase binaire ou ternaire, pourvu qu'il fasse intervenir des phases stoechiométriques.

Le programme est indépendant des données expérimentales, il permet le choix de la nappe à étudier (sels limites, combinaisons binaires ou ternaires), le choix d'une isotherme au sein de la nappe ou le choix d'une ou de plusieurs séries de points selon leur référence. Plusieurs représentations sont possibles : triangle droit, isocèle ou représentation de Jänecke, fraction et pourcentage massiques ou molaires.

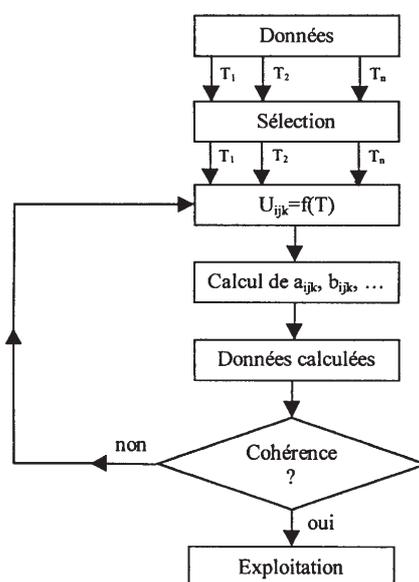


Fig. 1 Organigramme de la détermination des coefficients de la nappe

L'affinement des isothermes se fait selon l'organigramme de la Fig. 1.

Le lissage des points se fait en utilisant la méthode des moindres carrés. Le nombre de coefficients à calculer dépend de la nappe et des données disponibles.

Les paramètres de la nappe de cristallisation sont déterminés en considérant l'ensemble des isothermes expérimentales et en affinant sur les valeurs des constantes isothermes U_{ijk} , les isothermes non cohérentes sont éliminées.

Les paramètres calculés permettent le calcul d'une section isotherme quelconque de la nappe. Par comparaison avec les isothermes expérimentales on peut estimer la qualité d'un affinement. Ils permettent aussi de calculer et de tracer la ligne monovariante entre les différentes nappes du diagramme.

Résultats

Nappe de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Coefficients du binaire $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Les paramètres $a_{13}^*, b_{13}^*, c_{13}^* \dots$ relatifs à la constante isotherme U_{13}^* sont ceux de l'hydrate $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ du binaire $Mg(NO_3)_2 - H_2O$ qui a été largement étudié [6–10] : Les différents liquidus ont été déjà modélisés [11], mais nous avons repris le calcul de la branche de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ avec 4 paramètres vu le nombre de points de la branche (67 points). L'équation du liquidus a été obtenue en fixant les points correspondant à l'eutectique et au péritectique de la branche et en retenant les points dont $\Delta x/x$ et $\Delta T/T < 0,04$ (80% des points). Le Tableau 1 donne la valeur des coefficients calculés pour cette branche.

Tableau 1 Coefficients du binaire $Mg(NO_3)_2 - H_2O$ branche de l'hydrate $6H_2O$

$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	a_{13}^*	b_{13}^*	c_{13}^*	d_{13}^*	$\sum \Delta S^2$	$\frac{\Delta x}{x}, \frac{\Delta T}{T}$
	5 980,725 309	40,611 947	-233,285 218	-0,062 179	0,009917	<0,04

Coefficients des sections isothermes

Huit sections isothermes ($-10, 0, 15, 25, 30, 40, 50$ et $70^\circ C$) ont été utilisées pour modéliser la nappe de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Après affinement de chaque isotherme, les valeurs des constantes des sections isothermes retenues sont mentionnées dans le Tableau 2.

La figure 2 montre quelques isothermes calculées ($-10, 0, 15, 30$ et $50^\circ C$) avec leurs points expérimentaux. Nous constatons qu'il y a bon accord entre les isothermes calculées et expérimentales.

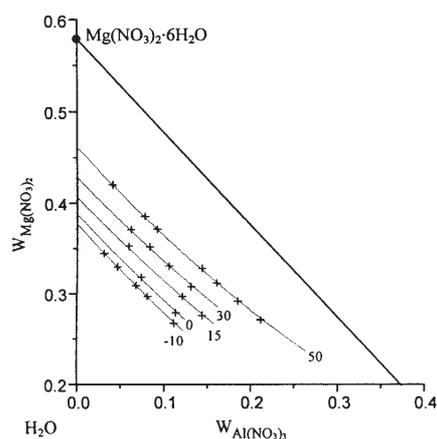


Fig. 2 Isothermes expérimentales et calculées

Tableau 2 Coefficients des sections isothermes de la nappe Mg(NO₃)₂·6H₂O

<i>T</i> /°C	-10	0	15	30	50	70
<i>U</i> ₁₃ [*]	-0,100 167	-0,090 024	-0,073 584	-0,056 711	-0,035 036	-0,015 615
<i>U</i> ₁₂₃	-29,396 191	-25,421 548	-20,672 891	-17,583 932	-14,455 417	-15,515 074
Σ(Δ <i>S</i>) ²	0,000 117	0,000 283	0,000 402	0,000 299	0,000 394	0,001 143
<i>R</i> ²	0,999 683	0,998 539	0,998 632	0,998 683	0,999 435	0,998 375

Σ(Δ*S*)² est la somme des carrés de l'erreur sur la solubilité d'un point (Δ*S*_{*i*}=*S*_{*i*}^{calculée}-*S*_{*i*}^{expérimentale}). Le coefficient de corrélation *R*² est très proche de l'unité pour la majorité des isothermes.

Paramètres de la nappe

Les paramètres a , b , c , d ... des coefficients U_{ij}^* et U_{ijk} de l'équation de lissage (16), sont obtenus par la méthode des moindres carrés en utilisant les isothermes -10 , 0 , 15 , 30 , 50 et 70°C . Les isothermes 25 et 40°C n'étant pas cohérentes avec l'ensemble des isothermes sont éliminées lors du lissage comme le montre la Fig. 3 pour la constante U_{123} . Après affinement on obtient U_{123} en fonction de la température.

Pour pouvoir établir et tracer des sections isothermes qui décrivent au mieux la

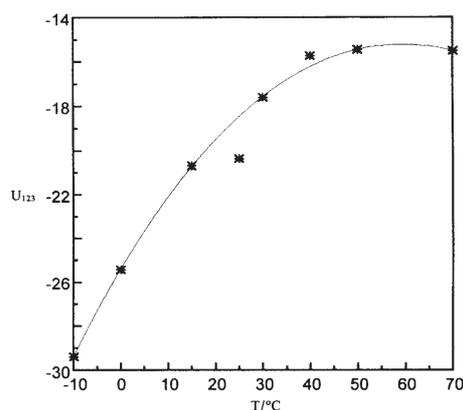


Fig. 3 Tracé de $U_{123}=f(T)$ de la nappe $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

nappe, quatre paramètres ont été nécessaires pour définir la constante U_{123}

$$U_{123} = \frac{a_{123}}{T} + b_{123} \ln T + c_{123} + d_{123} T$$

Le Tableau 3 donne ces paramètres pour la constante isotherme U_{123} .

Tableau 3 Paramètres de la constante isotherme U_{123} de la nappe $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

U_{123}	a_{123}	b_{123}	c_{123}	d_{123}	$\sum(\Delta S)^2$	R^2
	8 952,697 363	617,912 740	-3 039,155 532	-1,777 439	0,004 234	0,999 998

Erreurs de modélisation

On évalue l'erreur commise sur la constante isotherme U_{123} en comparant $U_{123}^{(\text{iso})}$ calculée à partir des points expérimentaux de l'isotherme étudiée avec $U_{123}^{(\text{nap})}$ obtenue à l'aide des paramètres de la nappe a_{123} , b_{123} , c_{123} et d_{123} , calculés par régression linéaire en utilisant l'ensemble des isothermes. Ces erreurs sont mentionnées dans le Tableau 4 ci-dessous pour les isothermes retenues pour le calcul de la nappe.

Tableau 4 Erreurs relatives sur U_{123}

$T/^\circ\text{C}$	-10	0	15	30	50	70
$(\Delta U/U)/\%$	0,05	-0,15	0,22	-0,14	0,02	0,00

Nappe de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Coefficients du binaire $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

a_{23}^* , b_{23}^* , c_{23}^* et d_{23}^* sont les paramètres de lissage de la branche du nonahydrate $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Les points expérimentaux de cette branche qui proviennent de plusieurs auteurs [12–16] sont plus au moins cohérents. Une seule analyse du liquidus de la branche a été effectuée [17] mais en considérant les points d'un seul auteur [12]. Nous avons repris la modélisation de la branche $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en y ajoutant nos points expérimentaux. Le Tableau 5 donne la valeur des coefficients calculés pour cette branche.

Tableau 5 Coefficients de la branche de l'hydrate $9\text{H}_2\text{O}$ du binaire $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	a_{23}^*	b_{23}^*	c_{23}^*	d_{23}^*	$\sum(\Delta S)^2$	$\frac{\Delta x}{x}, \frac{\Delta T}{T}$
	229,799 188	1,825 238	-10,593 844	-0,002 158	0,004 262	$\leq 0,02$

Coefficients des sections isothermes

Dix sections isothermes (-30, -20, -10, 0, 15, 25, 30, 40, 50 et 70°C) ont été utilisées pour modéliser la nappe de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Après affinement de chaque isotherme, les valeurs des constantes des sections isothermes retenues sont mentionnées dans le Tableau 6.

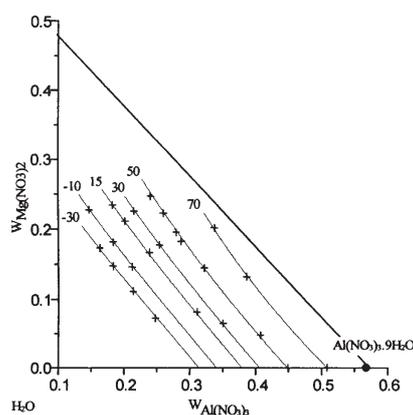
**Fig. 4** Isothermes expérimentales et calculées

Tableau 6 Coefficients des sections isothermes de la nappe $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

$T/^\circ\text{C}$	-30	-10	0	15	30	40	50	70
U_{23}^*	-0,146 092	-0,116 795	-0,102 265	-0,080 845	-0,060 045	-0,046 590	-0,033 990	-0,008 489
U_{213}	-50,186 098	-39,151 230	-34,541 367	-27,992 861	-23,431 968	-20,216 213	-18,148 780	-13,324 770
$\Sigma(\Delta S)^2$	0,002 226	0,000 061	0,000 144	0,001 096	0,000 508	0,000 659	0,001 315	0,000 050
R^2	0,999 551	0,999 988	0,999 944	0,999 694	0,999 707	0,999 585	0,999 741	0,999 904

La Fig. 4 montre les isothermes -30 , -10 , 15 , 30 , 50 et 70°C calculées avec leurs points expérimentaux. Les isothermes calculées coïncident bien avec les isothermes expérimentales retenues pour le calcul de la nappe.

Paramètres de la nappe

Les paramètres de l'équation de lissage (19) sont obtenus par la méthode des moindres carrés. L'isotherme qui n'est pas cohérente avec l'ensemble est éliminée lors du lissage. Après affinement on obtient U en fonction de la température comme le montre la Fig. 5 pour la constante U_{213} .

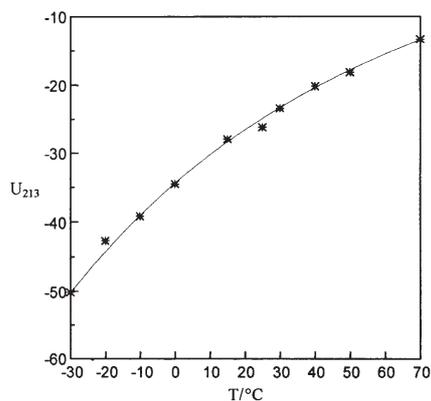


Fig. 5 Tracé de $U_{213}=f(T)$ de la nappe $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Trois paramètres suffisent pour retrouver les isothermes dans le domaine de température étudié car les isothermes sont plus au moins bien cohérentes, mais pour pouvoir extrapoler la plage étudiée et tracer n'importe quelle section isotherme, quatre paramètres donnent de meilleurs résultats. Le Tableau 7 donne ces paramètres pour la constante isotherme U_{213} .

Tableau 7 Paramètres de la constante U_{213} de la nappe $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

U_{213}	a_{213}	b_{213}	c_{213}	d_{213}	$\sum(\Delta S)^2$	R^2
	-88 514,846 862	-257,128 564	1 679,443 689	0,193 018	0,352 334	0,999 953

Erreurs de modélisation

L'ensemble des isothermes est bien cohérent comme le montre l'allure des tracés sur la Fig. 5 ainsi que les valeurs des erreurs relatives calculées pour la constante U_{213} dans le Tableau 8.

Tableau 8 Erreurs relatives sur la constante U_{213}

T/°C	-30	-10	0	15	30	40	50	70
$(\Delta U/U)\%$	0,11	-0,29	-0,46	1,33	-0,49	0,95	-1,84	0,79

Applications

En exploitant les équations déterminées pour chaque nappe, on peut vérifier la cohérence entre les isothermes expérimentales, calculer et tracer d'autres isothermes, exemple: isothermes 10, 20 et 60°C (voir Fig. 6), calculer la température de cristallisation ou la solubilité pour un point (x_1, x_2) de la nappe, établir les projections d'une coupe isopléthique ou suivre un cheminement dans la nappe etc.

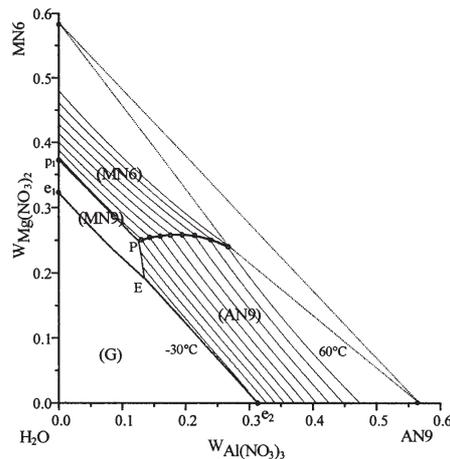


Fig. 6 Isothermes calculées et ligne monovariante entre les deux nappes $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

Les équations des deux nappes permettent aussi de calculer la ligne monovariante.

Calcul de la ligne monovariante

A une température donnée, les isothermes de deux nappes adjacentes se coupent en un point invariant. L'ensemble de ces points, sur le diagramme polythermique, nous donne la ligne monovariante qui sépare les surfaces des deux nappes.

Un point de coordonnées (x_1, x_2) d'une isotherme T fait partie de cette ligne monovariante s'il satisfait, à la fois, aux deux équations ci-dessous, issues des relations (16) et (19)

$$F_{Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}(x_1, x_2, T) = 0 \text{ et } F_{Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}(x_1, x_2, T) = 0$$

avec

$$F_{Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}(x_1, x_2, T) = \ln \frac{3^{12} x_1 (2x_1 + 3x_2)^2 (1 - x_1 - x_2)^6}{2^8 (1 + 2x_1 + 3x_2)^9} - U_{13}^* \frac{6x_1 x_3}{(x_1 + x_2)(x_2 + x_3)} - U_{123} \frac{x_2 x_3}{x_2 + x_3}$$

et

$$F_{\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}(x_1, x_2, T) = \ln \frac{13^{13} x_2 (2x_1 + 3x_2)^3 (1 - x_1 - x_2)^9}{3^{21} (1 + 2x_1 + 3x_2)^{13}} - U_{23}^* \frac{9x_2 x_3}{(x_1 + x_2)(x_1 + x_3)} - U_{213} \frac{x_1 x_3}{x_1 + x_3}$$

Les constantes U_{ij} et U_{ijk} étant fonction de la température. Mathématiquement l'équation de cette ligne monovariante est donnée par

$$|F_{\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}(x_1, x_2, T)| - |F_{\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}(x_1, x_2, T)| = 0 \quad (20)$$

Les points de la ligne monovariante sont donnés par l'ensemble des couples (x_1, x_2, T) qui annulent l'équation (20), en faisant varier T le long de l'intervalle de température étudié. Sur la Fig. 6 on donne une projection, sur le plan des compositions $(W_{\text{Al(NO}_3)_3}, W_{\text{Mg(NO}_3)_2})$ de la ligne monovariante et des isothermes calculées pour les deux nappes modélisées du diagramme polythermique $\text{Mg(NO}_3)_2\text{-Al(NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$.

Conclusions

Le modèle choisi est bien adapté au type de nappes étudiées. Les isothermes calculées pour les deux nappes coïncident très bien avec les isothermes expérimentales. Les nappes $\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ont été calculées en utilisant respectivement 6 et 8 isothermes. Les coefficients de l'équation qui décrit la surface de chaque nappe, nous permettent de vérifier et de compléter les données expérimentales en traçant des isothermes autres que celles déterminées expérimentalement. La modélisation des nappes $\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a permis aussi de calculer et de tracer la ligne monovariante entre les deux nappes.

Notations et symbols

$a, b, c, d \dots$	Coefficients ajustables
$A, B, C, D \dots$	Coefficients ajustables du modèle
a_i^α	Activité du constituant i dans la phase α
h_i^{ref}	Enthalpie molaire à l'état de référence
n_i	Nombre de constituant i (ion ou molécule) dans un composé
R	Constante des gaz parfaits
R^2	Coefficient de corrélation
S	Logarithme du produit de solubilité
T	Température thermodynamique/K
U_{ijk}	Coefficients des sections isothermes
w_i	Fraction massique
x_i	Fraction molaire
ΔH	Enthalpie molaire de changement de phase
γ_i	Coefficient d'activité du constituant i dans la solution

Γ	Coefficient d'activité moyen
μ_i^α	Potentiel chimique du constituant i dans la phase α
ν_i	Coefficient stoechiométrique du constituant i

Bibliographie

- 1 R. Cohen-Adad, M. T. Cohen-Adad, R. Ouäni and F. Getzen, *J. Chim. Phys.*, 87 (1990) 1441.
- 2 R. Cohen-Adad, M. T. Cohen-Adad, D. Chehimi and A. Marrouche, *Thermodynamic Modeling and Materials Data Engineering*, J. P. Calliste, A. Truyol and J. Westbrooke eds., Springer, 1998, p. 95.
- 3 N. V. Bunyakina, A. G. Dryuchko, D. A. Storozhenko and V. G. Shevchuk, *Russian Journal of Inorganique Chemistry*, 8 (1985) 30.
- 4 L. Aït Hmaïdouch, S. Mançour Billah, M. El Hadek and G. Coffy, *J. Therm. Anal. Cal.*, 61 (2000) 165.
- 5 L. Aït Hmaïdouch, S. Mançour Billah and M. El Hadek, (acceptée au *J. Therm. Anal. Cal.*)
- 6 W. W. Ewing, J. D. Brandner, C. Byron Slichter and W. K. Griesinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933) 4822.
- 7 A. Sieverts and W. Petzold, *Z. anorg. allg. Chem.*, 205 (1932) 113.
- 8 R. Funk, *Z. anorg. allg. Chem.*, 20 (1899) 393; *Ber.* 32 (1899) 99.
- 9 H. Stephen and T. Stephen, *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*, Pergamon Press, 1963.
- 10 W. Schröder, *Z. anorg. allg. Chem.*, 184 (1929) 63.
- 11 L. Aït Hmaïdouch, Thèse de 3^{ème} cycle, Agadir Maroc, no. d19/95, 1995, p. 41.
- 12 G. Malquori, *Atti. Accad. Lincei*, (6), 892-6, 451-2, et (6), 9, 801-2, (1927), 569-72, (1929), *Gazz. Chim. Ital.*, 58 (1928) 781.
- 13 Zaslavskij and Ravdine, *Zhur. Obsch. Khim.*, 9 (1939) 1473.
- 14 H. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc. Jap.*, Suppl., 33 (1930) 4883.
- 15 Milligan, *J. Am. Chem. Soc.*, 44 (1922) 567.
- 16 Zaslavsky, Ettinger, *Z. Anorg. Chem.*, 223 (1935) 277.
- 17 M. Kaddami, Thèse de 3^{ème} cycle, Lyon I, no. 57-86, 1986, p. 45.