

This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Physics and Chemistry of Liquids

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713646857>

### Enthalpie de Formation dans le Système $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

J. Rogez<sup>a</sup>; J. C. Mathieu<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du C.N.R.S. 26, Marseille

**To cite this Article** Rogez, J. and Mathieu, J. C.(1985) 'Enthalpie de Formation dans le Système  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ', *Physics and Chemistry of Liquids*, 14: 4, 259 – 272

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/00319108508080990

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/00319108508080990>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# Enthalpie de Formation dans le Système $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

J. ROGEZ et J.-C. MATHIEU

*Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du C.N.R.S.  
26, rue du 141e R.I.A., 13003 Marseille*

*(Received July 14, 1984)*

L'enthalpimétrie par réaction directe dans les systèmes silicatés n'est pas possible. La méthode de dissolution qu'il faut alors employer engendre une erreur importante vis-à-vis des faibles énergies mises en jeu dans l'effet alcalin mixte ici étudié. Nous montrons cependant que les composés silicatés liquides comportant Na et K présentent une enthalpie de formation par référence aux binaires de sodium et potassium purs négative lorsque la fraction molaire en alcalin reste inférieure à 0,4.

Nos mesures d'enthalpie de formation à 876 K confirment les observations et estimations de la lacune de demixtion pour les composés riches en silice.

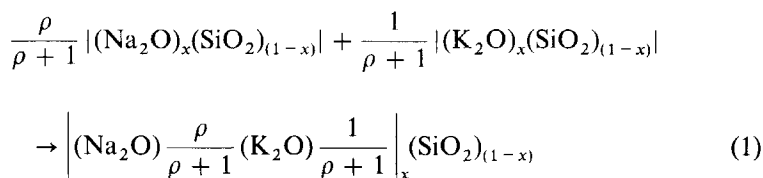
Direct enthalpimetry is not suitable for liquid silicate systems study. Then, dissolution calorimetry becomes a necessity but leads to inaccuracy in the measurements which is great with respect to the weak energy effects observed when studying mixed alkaly effect.

By our measurements at 876 K we show that liquid Na-K silicates exhibit a negative enthalpy of formation referenced to Na and K liquid silicates, for alkaline molar concentration less than 0, 4. We confirm also the evidence of a miscibility gap for rich  $\text{SiO}_2$  compounds.

## I INTRODUCTION

Les composés naturels constitutifs des roches de la croute terrestre peuvent être schématiquement représentés par des systèmes d'oxydes multiples. L'étude géochimique de la stabilité relative de ces phases et leurs transformations éventuelles liées aux contraintes du milieu naturel, nécessite la connaissance de leurs propriétés thermodynamiques. L'étude expérimentale complète d'un système complexe est irréalisable compte tenu du grand nombre de paramètres mis en jeu. Une estimation suivant les modèles thermodynamiques de systèmes polyconstitués à partir de mesures effectuées sur des systèmes simples paraît alors la démarche la plus raisonnable.

Les composés silicatés constituent une grande part des roches naturelles ce qui explique le nombre important d'études rencontrées dans la littérature. Il existe cependant peu de références relatives aux mesures thermodynamiques dans leur état liquide. Dans un précédent travail, les enthalpies de formation de mélanges d'albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) et d'orthose ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) ont été déterminées par référence aux constituants purs.<sup>1</sup> Dans le même ordre d'idée, nous nous intéressons ici à la contribution énergétique de la substitution des alcalins Na et K dans la matrice silicatée liquide. La réaction de formation des composés ternaires à partir des binaires peut s'écrire :



où  $\rho$  désigne le rapport des fractions molaires en alcalin  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$

## II SYNTHÈSE DES ENCHANTILLONS

L'ensemble des compositions synthétisées est représenté sur la Figure 1. Par la méthode devenue maintenant classique décrite par Schaerer et Bowen,<sup>2-3</sup> les silicates binaires sont obtenus par réaction entre le quartz et les carbonates alcalins. Les compositions ternaires *a* et *b* de la figure 1 ( $x = 0,5$ ;  $\rho = 0,5$  et  $\rho = 2$ ) ont été obtenues par réaction entre les métasilicates binaires de teneur en silice  $x = 0,5$ . Par enrichissement progressif en silice des compositions *a* et *b*, sont élaborées deux séries d'échantillons dont le rapport des fractions molaire en alcalin est constant.

Le quartz et les carbonates (produits Merck) traités au préalable respectivement à 1273 et 573 K, sont pesés puis broyés sous alcool en mortier d'agate. La décarbonatation est menée par chauffage progressif pour atténuer l'effet de rochage jusqu'à environ 50 K au-delà du liquidus. L'échantillon est maintenu à cette température pendant 1,5 heure. Comparés aux aluminosilicates, les silicates alcalins sont relativement aisés à homogénéiser. Dans notre cas, après décarbonatation, trois cycles de broyage et maintien en phase liquide pendant 1,5 heure sont suffisants. Tous les traitements thermiques sont réalisés à l'air et en creuset de platine. Pour les compositions les plus riches en alcalins et donc hygroscopiques, une pesée en boîte à gants desséchée au pentoxyde de phosphore est nécessaire. Cette précaution est indispensable lors de la manipulation des disilicates et métasilicates de potassium.<sup>4</sup>

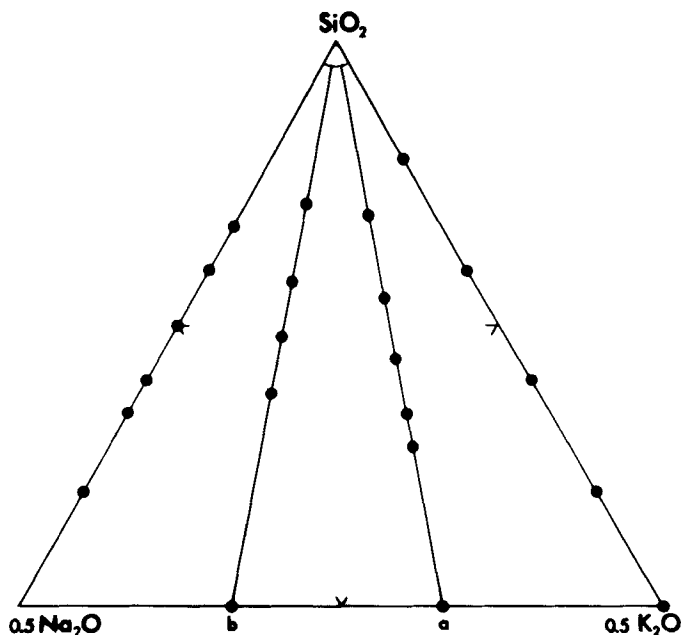


FIGURE 1 Composition des verres étudiés: a)  $((\text{Na}_2\text{O})1/3(\text{K}_2\text{O})2/3)_{0,5}(\text{SiO}_2)_{0,5}$ ;  $\rho = 0,5$ .  
 b)  $((\text{Na}_2\text{O})2/3(\text{K}_2\text{O})1/3)_{0,5}(\text{SiO}_2)_{0,5}$ ;  $\rho = 2$ .

Pour chaque composition la spectrographie d'émission n'a décelé la présence d'aucun élément étranger en quantité notable. La teneur en silice a été dosée par gravimétrie. Les valeurs mesurées correspondent aux compositions visées et ne s'en écartent au maximum que de 0,015 en fraction molaire. Pour les échantillons correspondant au rapport  $\rho = 2$ , une erreur systématique de la teneur en silice de +0,01 a été détectée. Celle-ci résulte d'une perte en alcalin lors de l'élaboration du composé *b* (Figure 1). Les fractions molaires reportées sur les Tableaux II, III et IV sont celles calculées à partir des pesées, sauf dans le cas de la série mentionnée plus haut où sont prises en compte les valeurs obtenues après analyse. Les rapports en alcalin ( $\rho$ ) ont été vérifiés par absorption atomique.

### III METHODE DE MESURE

Dans beaucoup de systèmes métalliques, l'enthalpie de formation est directement mesurable en effectuant la réaction dans le calorimètre. Dans ces cas favorables, la vitesse de la réaction est relativement importante. En ce qui concerne les réactions entre oxydes qui nous intéressent, la mesure directe

n'est pas réalisable même aux températures maximales atteintes par les calorimètres actuels. La viscosité et la faible réactivité entre eux des silicates à 1400 K sont telles que deux composés mis en présence ne se mélangent pas. L'enthalpie de la réaction sera alors obtenue par une méthode indirecte, la calorimétrie de dissolution. Dans un précédent travail, la méthode et le dispositif expérimental ont déjà été décrits.<sup>7</sup> Nous ne mentionnerons ici que quelques points particuliers spécifiques à cette étude.

### A Choix de la Temperature de Dissolution

Le bain utilisé est le métaborate de plomb  $2\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ . Ses propriétés acide-base le rendent particulièrement bien adapté à la dissolution d'oxydes.<sup>5</sup> Son point de fusion à 800 K et la grande viscosité de sa phase liquide au voisinage du point de fusion limitent à environ 850 K les températures où la dissolution est possible. Notons que, généralement, l'emploi de solvants à des températures proches du liquidus est évité à cause du risque de précipitation de phases stables lors de l'addition du soluté. La technique suivie pour élaborer le solvant a été décrite précédemment.<sup>7</sup>

Dans les systèmes  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  et  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ , les températures de transition vitreuse restent inférieures à 750 K pour les compositions molaires en oxyde alcalin supérieures à 0,1.<sup>6</sup> Lorsque le verre s'enrichit en silice cette température caractéristique augmente jusqu'à environ 1400 K. De plus, la substitution d'un cation alcalin par l'autre dans la matrice silicatée a pour effet de diminuer de manière continue le Tg. Compte tenu de la limite inférieure de la température d'emploi du solvant, les dissolutions s'effectuent pour tous les échantillons dans le domaine du liquide surfondu, sauf pour la silice pure où l'échantillon est à l'état vitreux.

Avant dissolution, l'échantillon est disposé sur une nacelle maintenue quelques millimètres au-dessus de la surface du bain dans la zone isotherme du calorimètre. L'échantillon initialement vitreux et pulvérulent passe à l'état liquide surfondu et se compacte partiellement. La cinétique de dissolution qui est sensible à la granulométrie est légèrement ralentie; le temps de mise en solution garde cependant une grandeur raisonnable. Pendant la stabilisation du calorimètre, l'échantillon est susceptible d'évoluer. En effet, les verres  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  aux plus fortes concentrations en alcalin envisagées ( $x_{\text{Na}_2\text{O}} > 0,5$ ) recristallisent rapidement à des températures de l'ordre de 1000 K. Ce phénomène n'est pas observé pour les silicates de potassium. Une étude détaillée de ces recristallisations a montré qu'à 973 K, les silicates de concentration molaire en silice supérieure à 0,5 restaient dans l'état liquide surfondu lors du maintien isotherme. Un critère expérimental permet de détecter ce phénomène parasite. Une éventuelle recristallisation complète de l'échantillon se traduira par une enthalpie de dissolution que

nous avons par ailleurs mesurée, beaucoup plus endothermique que celle attendue pour le liquidus. Le cas plus délicat d'une recristallisation partielle (à un taux par exemple variable avec le temps de maintien isotherme préliminaire à la dissolution) sera caractérisé par une dispersion anormale des mesures d'enthalpie.

Le choix de la température de dissolution est donc un compromis. D'une part, plus elle est élevée et plus la recristallisation se manifeste sur les échantillons les moins concentrés en silice. De plus, aux températures élevées, la précision des mesures se détériore. En particulier, la dispersion d'environ  $\pm 0,5$  J à 973 K passe à  $\pm 1$  J à 1173 K. D'autre part, plus la température du bain est basse, plus sa viscosité est grande.

La température de 876 K a été finalement retenue.

## B Conditions Experimentales

La température du calorimètre est mesurée à  $\pm 2$  K (étalonnage au point de fusion de l'or) mais reste stable à moins d'un degré près pendant toutes les expériences. Une erreur de 1 K sur la valeur absolue de la température induit une incertitude d'environ 1‰ sur la valeur de l'enthalpie mesurée (erreur introduite lors de l'étalonnage du calorimètre). Les enthalpies de formation déduites de différences entre enthalpies de dissolution seront, elles aussi, affectées par cette erreur.

L'étalonnage est effectué périodiquement. Par une dizaine de chutes successives de billes de platine pur dans le bain de la cellule de mesure, un coefficient d'étalonnage moyen est déterminé. Les variations d'enthalpie du platine sont celles données par Hultgren *et al.*<sup>7</sup> L'évolution du coefficient d'étalonnage dans le temps ainsi repéré, présente une variation lente et continue. Cet étalonnage périodique moyen sur un nombre important de chutes est plus représentatif de la valeur réelle du coefficient d'étalonnage qu'un étalonnage par un nombre restreint de chutes après chaque dissolution. Typiquement, l'écart type sur une regression linéaire dans le temps des valeurs moyennes d'étalonnage est de  $5 \cdot 10^{-3}$  alors que l'écart type pour chaque série d'étalonnages est de l'ordre de  $4 \cdot 10^{-2}$ .

Nous avons vérifié que les enthalpies de dissolution ne variaient pas avec la concentration en soluté dans le bain. Une série de quatre à cinq dissolutions est effectuée dans le même bain pour une concentration molaire finale de  $5 \cdot 10^{-3}$ .

L'immersion de l'échantillon dans le bain et l'agitation sont assurées par un mouvement de translation vertical d'une palette de platine qui apporte une perturbation thermique principalement due au gradient de température environnant la partie supérieure des éléments sensibles du calorimètre. Un réglage judicieux du système différentiel minimise ce phénomène qui

représente une part non négligeable de l'effet mesuré (typiquement +3 J). Chaque dissolution est suivie d'une mesure sans échantillon effectuée dans les mêmes conditions de translation qui servira de correction au thermogramme de mesure. Une mesure dure au total six heures.

#### IV RESULTATS ET DISCUSSION

Les enthalpies de dissolution sont reportées sur les Figures 2-5 illustrant les Tableaux I et II. L'incertitude moyenne des mesures de dissolution est estimée à  $\pm 1$  kJ/mole. Elle correspond à l'écart type d'un petit nombre de mesures très dispersées: par exemple,  $x = 0,1$ ;  $\rho = 0$ ; enthalpie de dissolution  $11,38 \pm 1,09$  kJ/mole (5 mesures). Pour un nombre plus grand de mesures l'écart type est du même ordre de grandeur:  $x = 0$ ; enthalpie de dissolution  $17,56 \pm 0,77$  kJ/mole (11 mesures). Il est illusoire de tenir compte d'un écart type sur un nombre restreint de mesures où il peut devenir très faible: par exemple  $x = 0,5$ ;  $\rho = 0$ ; enthalpie de dissolution  $-1,32 \pm 0,03$  kJ/mole (3 mesures). Les courbes d'enthalpies de dissolution sont lissées par un polynôme du second degré. Compte tenu de la dispersion des mesures

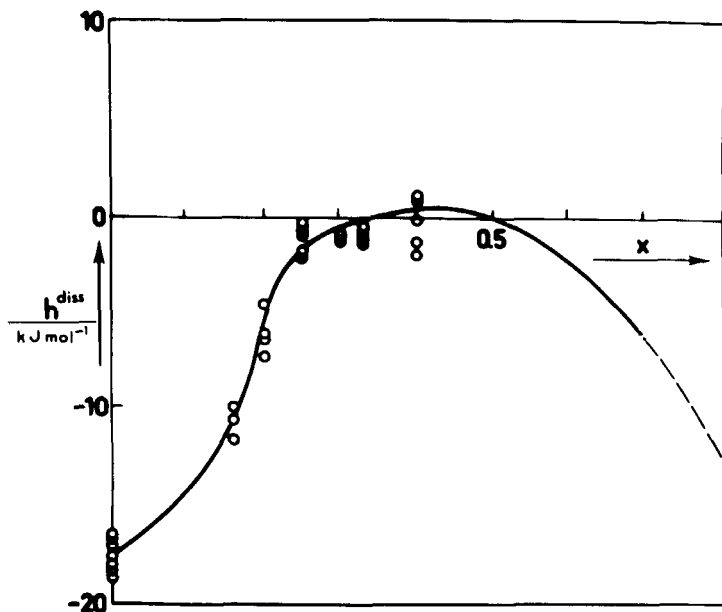


FIGURE 2 Enthalpie de dissolution des composés  $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{SiO}_2)_{(1-x)}$  liquides dans  $2\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  à 876 K;  $\rho = \infty$ .

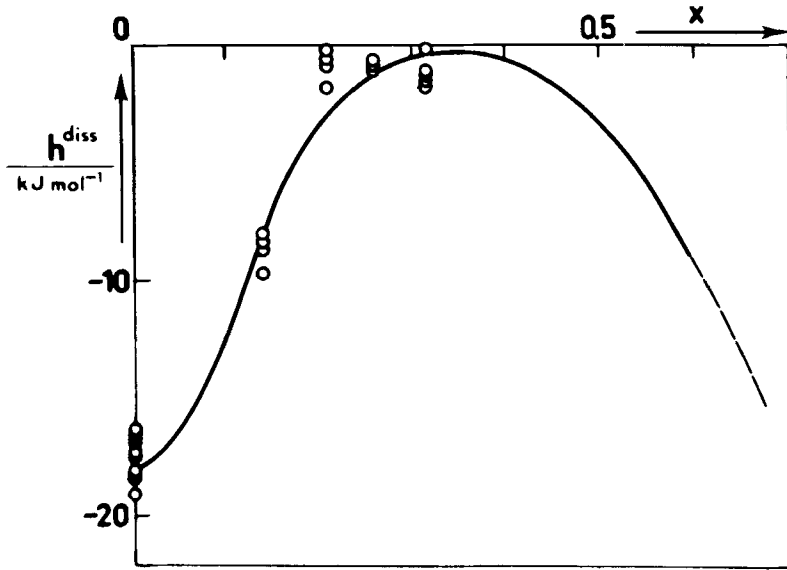


FIGURE 3 Enthalpie de dissolution des composés  $((\text{Na}_2\text{O})^\rho/\rho + 1(\text{K}_2\text{O})1/\rho + 1)_x(\text{SiO}_2)_{(1-x)}$  liquides dans  $2\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  à 876 K;  $\hat{a} = 2$ .

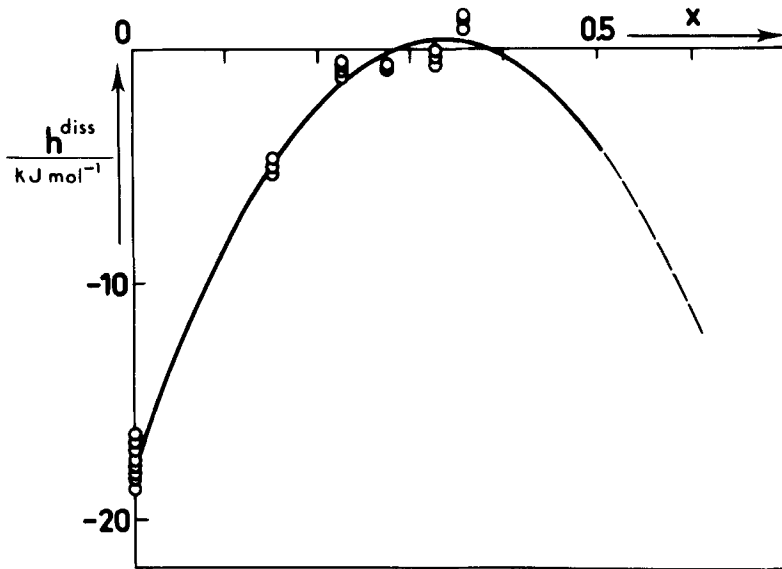


FIGURE 4 Enthalpie de dissolution des composés  $((\text{Na}_2\text{O})^\rho/\rho + 1(\text{K}_2\text{O})1/\rho + 1)_x(\text{SiO}_2)_{(-x)}$  liquides dans  $2\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  à 876 K;  $\rho = 0,5$ .



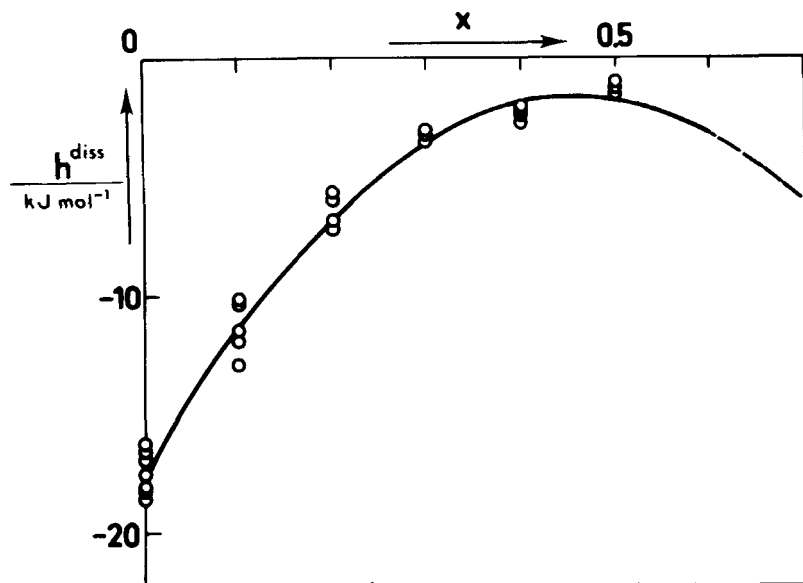


FIGURE 5 Enthalpie de dissolution des composés  $(\text{K}_2\text{O})_x(\text{SiO}_2)_{(1-x)}$  liquides dans  $2\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  à 876 K;  $\rho = 0$ .

TABLEAU I

Chaleur de dissolution à 876 K dans  $2\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  de la silice pure vitreuse en kJ/mole

-18,03;	-18,31;	-18,53;	-17,42;	-16,79;	-18,33;
-16,79;	-17,56;	-18,23;	-16,3;	-16,92;	

un lissage par un polynôme de degré supérieur n'est pas justifié avec ces seules informations. Pour les rapports  $\rho = \infty$  et  $\rho = 2$ , la partie de la courbe présentant des changements de courbure est représentée par un polynôme de degré trois. Les extrapolations aux oxydes alcalins vitreux purs ainsi que les valeurs lissées sont données dans le Tableau III.

### A Enthalpie de Formation des Composés Binaires

$(\text{Na}_2\text{O})_x-(\text{SiO}_2)_{(1-x)}$  Et  $(\text{K}_2\text{O})_x-(\text{SiO}_2)_{(1-x)}$

De nos mesures seules il n'est pas possible d'extraire l'enthalpie de formation des verres silicatés alcalins par référence aux oxydes liquides purs car le pole oxyde alcalin pur fait défaut. Eliezer *et al.* ont établi une compilation de grandeurs thermodynamiques de formation de silicates de sodium et de potassium liquides et vitreux.<sup>8-9</sup> Dans ces systèmes, la forte interaction acide

TABLEAU II

Chaleur de dissolution à 876 K dans  $2\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}$  des liquides silicatés alcalins.  
 $\rho$  = rapport des fractions molaires en alcalin  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ ;  $x$  = fraction molaire en alcalin. Lissage par  $H^d = A_0 + A_1x + A_2x^2$

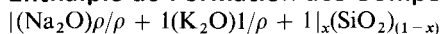
$\rho = 0$						
$x = 0,1$	-12,9	-11,46	-10,37	-11,89	-10,27	
$x = 0,2$	-5,98	-5,65	-7,10	-6,86		
$x = 0,3$	-3,32	-3,2	-3,5	-3,56		
$x = 0,4$	-2,12	-2,43	-2,75	-2,23		
$x = 0,5$	-1,34	-1,28	-1,33			
$A_0 = -17,537$	$A_1 = 69,366$		$A_2 = -75,280$			
$\rho = 0,5$						
$x = 0,15$	-4,67	-5,33	-5,12			
$x = 0,225$	-1,11	-1,1	-0,66	-0,73		
$x = 0,28$	-0,79	-0,94	-0,9	-0,92		
$x = 0,33$	-0,32	-0,57	-0,57			
$x = 0,36$	1,29	1,14	0,66			
$A_0 = -17,542$	$A_1 = 107,317$		$A_2 = -161,323$			
$\rho = 2$						
$x = 0,14$	-9,71	-8,61	-8	-8,47		
$x = 0,21$	-0,79	-1,88	-0,67	-0,39		
$x = 0,26$	-0,77	-0,8	-0,88	-0,77		
$x = 0,314$	-1,62	-1,55	-0,92	-1,31	-0,12	
$A_0 = -17,720$	$A_1 = 100,108$		$A_2 = -143,146$			
$\rho = \infty$						
$x = 0,16$	-11,49	-10,4	-9,8			
$x = 0,2$	-6,27	-4,49	-6,09	-7,14		
$x = 0,25$	-0,81	-0,42	-0,87	-0,65	-2,01	-1,94
	-0,74	-0,73	-0,16			
$x = 0,3$	-1,05	-0,94				
$x = 0,33$	-0,64	-0,59	-1,3	-1,37	-1,3	
$x = 0,4$	1,1	1,04	-1,94	-1,34		
$A_0 = -17,816$	$A_1 = 84,051$		$A_2 = -96,510$			

base se traduit par une grande enthalpie de formation des composés définis cristallisés et ce comportement se retrouve dans les phases liquides et vitreuses. En accord avec les mesures de Hummel et Schwiete dans le système sodique,<sup>10</sup> le minimum de l'enthalpie de formation se situe pour la composition du métasilicate. Nos mesures montrent le même phénomène dans le système potassique.

Dans le système  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ , en utilisant des mesures d'activité<sup>11-12</sup> menant à des estimations de l'enthalpie partielle de formation, la courbe complète de l'enthalpie de formation peut être bâtie en fonction de la composition. Le minimum apparaît pour la composition du métasilicate à  $-240$  kJ/mole.<sup>9</sup> Neudorff et Elliott à partir de mesure d'activité avancent pour cette même grandeur:  $-48$  kJ/mole à  $x_{\text{Na}_2\text{O}} = 0,39$ .

L'extrapolation de nos courbes lissées ont tendance à donner une valeur absolue beaucoup plus faible pour ce minimum (de l'ordre de  $-20$  kJ/mole pour les deux systèmes binaires). Nous n'accorderons cependant pas un grand poids à ces valeurs compte tenu de l'imprécision de l'extrapolation des courbes vers les oxydes alcalins purs.

### B Enthalpie de Formation des Composés Ternaires



L'effet alcalin mixte, c'est-à-dire l'interaction entre atomes alcalins de natures différentes, a suscité de nombreuses tentatives théoriques sans cependant qu'aucune d'elles n'efface les autres. Afin de faire apparaître un paramètre d'interaction Na-K dans nos résultats, nous avons calculé l'enthalpie de formation d'un composé ternaire par référence aux binaires de composition en silice équivalente selon la réaction (1). Pour cela, les enthalpies de dissolution correspondantes aux rapports  $\rho = 2$  et  $\rho = 0,5$  sont lissées par une équation du second degré (Tableau III, colonnes 2 à 5). L'enthalpie de formation est obtenue par différence entre ces valeurs lissées et l'interpolation linéaire selon  $\rho/\rho + 1$  entre  $\rho = 0$  et  $\rho = \infty$  (Tableau III, colonnes 6 et 7). La Figure 6 qui illustre le Tableau III colonnes 8 et 9 représente les enthalpies de formation le long des axes à rapport en alcalin constant.

L'enthalpie de formation est faiblement négative (au minimum:  $-5$  kJ/mole pour  $\rho = 0,5$ ;  $-2$  kJ/mole pour  $\rho = 2$ ). Rappelons que l'erreur est ici importante ( $\pm 3$  kJ/mole): lorsque la fraction molaire en alcalin atteint

TABLEAU III

Valeurs lissées des enthalpies de dissolution et enthalpies de formation des silicates liquides ternaires par référence aux silicates liquides binaires de même concentration en silice en kJ/mole

x	$H^d$ lissées (polynome degré 2 et 3)				interpolation		$H^f$	
	$\rho = 0$	$\rho = 0,5$	$\rho = 2$	$\rho = \infty$	$\rho = 0,5$	$\rho = 2$	$\rho = 0,5$	$\rho = 2$
0	-17,6	-17,6	-17,6	-17,6	-17,6	-17,6	0	0
0,05	-4,26	-12,58	-16,09	-16	-14,85	-15,43	-2,27	-0,66
0,1	-11,35	-8,42	-12,20	-14	-12,25	-13,13	-3,83	-0,93
0,15	-8,83	-5,07	-7,29	-11,4	-9,70	-10,55	-4,63	-3,26
0,2	-6,68	-2,53	-3,42	-5,5	-6,28	-5,89	-3,75	-2,47
0,25	-4,90	-0,8	-1,64	-1,8	-3,85	-2,82	-3,05	-1,18
0,3	-3,50	+0,13	-0,57	-0,08	-2,33	-1,20	-2,2	-0,63
0,35	-2,48	+0,26	-0,22	-0,01	-1,64	-0,83	-1,38	-0,61
0,4	-1,84	-0,43	-0,58	-0,02	-1,22	-0,62	-0,79	-0,04
0,45	-1,57	-1,92	-1,66	-0,09	-1,07	-0,58	+0,85	+1,08
0,5	-1,67	-4,21	-3,45	-2	-1,78	-1,89	+2,43	+1,56
1	-23,5	-71	-61	-30				

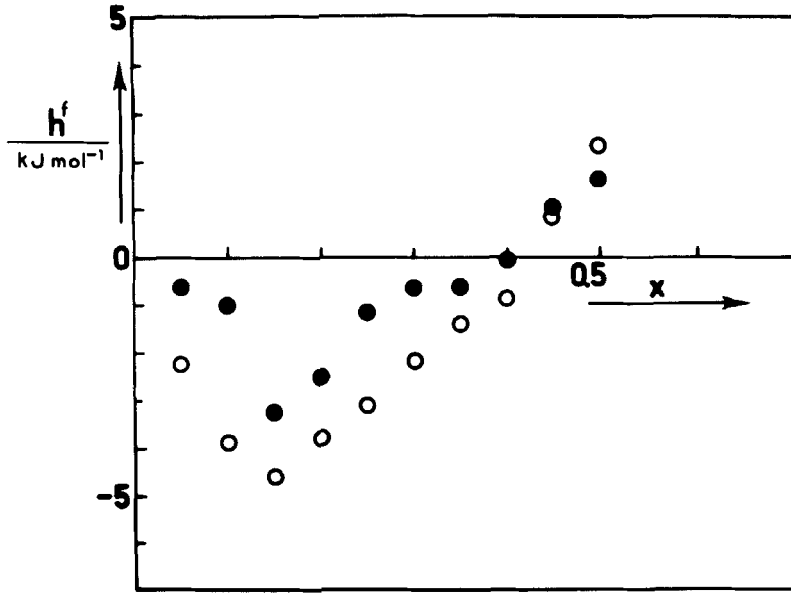


FIGURE 6 Enthalpie de formation des silicates liquides ternaires par référence aux liquides binaires de même concentration en silice.

0,4, l'enthalpie de formation a tendance à s'annuler (système idéal) pour devenir positive pour la composition du métasilicate. Selon Kone *et al.*,<sup>13</sup> le modèle de solution régulière est plus adapté que le modèle quasichimique pour représenter l'effet alcalin mixte. Nous avons calculé les paramètres d'interaction réguliers en fonction de la fraction molaire en alcalin (Tableau IV).

TABLEAU IV

Paramètre d'interaction en solution régulière  $H^f = \lambda x(1-x)$   
kJ/mole<sup>3</sup>

$x$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$\lambda$	-10,71	-14,00	-6,37	-1,87	+8,98

Cette tendance à l'idéalité se retrouve dans le travail de Takahashi et Yoshio<sup>14</sup> qui ont opéré par une méthode de dissolution à 298 K dans un bain d'acide fluorhydrique. Ces auteurs ayant comparé les systèmes comportant les alcalins Na, K et Li ont conclu que c'est l'effet énergétique entre ions de nature différente qui prévaut sur un effet de volume. Les paramètres d'interaction calculés ici dans une matrice silicatée pure sont très semblables

à celui calculé dans le système albite-orthose où dans la matrice un atome de silicium sur quatre est remplacé par un atome d'aluminium ( $\lambda = -14,45$  kJ/mole).<sup>1</sup>

Les courbes d'enthalpie de dissolution des composés ternaires ( $\rho = 2$  et  $\rho = 0,5$ ) présentent une courbure plus importante à la composition du métasilicate que celles relatives aux composés binaires ( $\rho = 0$  et  $\rho = \infty$ ). Ceci se traduit par une valeur extrapolée dans le système des oxydes alcalins purs plus négative. Dans ce binaire hypothétique, l'interaction aurait donc tendance à être positive.

### C Lacune de Miscibilité

La démixtion entre liquides silicatés est longue et délicate à obtenir. Néanmoins, certains auteurs ont mis en évidence par diffraction  $X$  aux petits angles une lacune de démixtion dans le système  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  qui s'étend dans le domaine ternaire  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  sans pour cela atteindre le binaire  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ .<sup>11, 15, 16</sup> Par ailleurs, l'étude comparative des systèmes  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  et  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  met en évidence l'anomalie du système potassique qui ne présente pas de lacune de démixtion.

Pour nos mesures, la différence de comportement entre silicates de sodium et de potassium est confirmée. La limite de la lacune à 873 K se situe vers la fraction molaire 0,2 en alcalin dans  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  en accord avec les mesures de Porai Koshits et Hamel rapportées par Tomozawa et alii.<sup>15, 16</sup> De même pour un rapport en alcalin  $\rho$  inférieur à 0,5, la lacune n'est pas observée. L'accord entre notre courbe d'enthalpie et les limites calculées de la lacune implique que l'entropie ne modifie pas la position des points singuliers sur la courbe d'enthalpie libre par rapport à la courbe d'enthalpie.

### Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier M. R. Depeyre pour l'aide technique dans les mesures calorimétrique qu'il leur a apportée.

Cette étude a été effectuée grâce à une subvention du Programme Interdisciplinaire de Recherche pour la Prévision et la Surveillance des Eruptions Volcaniques (PIRPSV-CNRS).

### Bibliographie

1. J. Rogez, R. Chastel, C. Bergman, C. Brousse, R. Castanet, and J. C. Mathieu, *Bull. Mineral* **106**, 119-28 (1983).
2. J. F. Schaerer and N. L. Bowen, *Amer. J. of Sci.*, **254**, 129 (1956).
3. J. F. Schaerer and N. L. Bowen, *Amer. J. of Sci.*, **253**, 681 (1955).
4. F. C. Kracek, N. L. Bowen and G. W. Morey, *J. Phys. Chem.* **41**, **9**, 1188 (1937).
5. J. L. Holm and O. J. Kleppa, *Inorg. Chem.*, **6**, 645 (1967).
6. J. E. Shelby, *J. Appl. Phys.*, **47**, **10**, 4489 (1976).

7. R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley, and D. D. Wagman, Selected values of thermodynamic properties of the elements, *Amer. Soc. Met., Metals Park, Ohio* (1973).
8. N. Eliezer, R. A. Howald, M. Marinkovic, M. and I. Eliezer, *J. Phys. Chem.*, **82**, 9, 1021 (1978).
9. I. Eliezer, N. Eliezer, R. A. Howald, M. C. Verwolf, and P. Viswanadham Calphad, **3**, 1, 1 (1979).
10. C. Hummel and H. E. Schwiete, *Glastechn. Ber.*, **8**, 327 (1959) **10**, 413 (1959).
11. R. J. Charles, *J. Amer. Ceramics Soc.*, **50**, 12, 631 (1967).
12. D. A. Neudorff and J. F. Elliott, *Metall. Trans. B.*, **11B**, 607 (1980).
13. A. Kone, J.-C. Reggiani and J.-L. Souquet, *Solid State Ionics 9 et 10*, 709-16 (1983).
14. K. Takahashi and T. Yoshio, *J. Soc. Mat. Sci Japan*, **26**, 785 (1977).
15. Y. Kawamoto and M. Tomozawa, *Phys. Chem. Glasses*, **23**, 2, 72 (1982).
16. M. Tomozawa, H. Herman and R. K. MacCrone, Rep. Roy. Inst. for Tech., Stockholm, session I, 6 (1968).

