

ENTHALPIES DE FORMATION DES MELANGES LIQUIDES ZrF_4 -MF (M = Li, Na, K, Rb)

G. HATEM, F. TABARIES et M. GAUNE-ESCARD

*Laboratoire de Systèmes Energétiques et Transferts Thermiques, associé au CNRS N° 1168,
Av. Escadrille Normandie Niemen, 13397 Marseille Cedex 13 (France)*

(Reçu le 13 juillet 1988)

ABSTRACT

Using high temperature calorimetry, we measured the enthalpies of formation of the following molten salt mixtures:

$LiF + ZrF_4$ at $T = 1150$ K and with $0 < x_{ZrF_4} < 0.809$

$NaF + ZrF_4$ at $T = 1282$ K and with $0 < x_{ZrF_4} < 0.504$

$KF + ZrF_4$ at $T = 1160$ K and with $0 < x_{ZrF_4} < 0.652$

$RbF + ZrF_4$ at $T = 1090$ K and with $0 < x_{ZrF_4} < 0.701$

Much attention has been paid to limiting ZrF_4 losses by evaporation. The uncertainty of the enthalpies of mixing ranges from 12% ($LiF + ZrF_4$) to 3% ($RbF + ZrF_4$). The enthalpies of formation of the liquid mixtures were calculated using the value of the enthalpy of fusion proposed by McDonald et al. (*J. Chem. Eng. Data*, 7 (1962) 83) assuming that it is not temperature dependent. For all systems, enthalpies of mixing were found to be strongly exothermal and minima shifted towards alkali fluoride-rich compositions.

Moreover, from the same measurements it was possible to check some points of equilibrium phase diagrams and to evaluate the enthalpies of formation and of fusion of $3KF \cdot ZrF_4$ and $3RbF \cdot ZrF_4$.

RESUME

Par calorimétrie haute température nous avons mesuré les enthalpies de formation des mélanges de sels fondus suivants:

$LiF + ZrF_4$ à $T = 1150$ K avec $0 < x_{ZrF_4} < 0,809$

$NaF + ZrF_4$ à $T = 1282$ K avec $0 < x_{ZrF_4} < 0,504$

$KF + ZrF_4$ à $T = 1160$ K avec $0 < x_{ZrF_4} < 0,652$

$RbF + ZrF_4$ à $T = 1090$ K avec $0 < x_{ZrF_4} < 0,701$

Toutes les précautions expérimentales ont été prises pour limiter les pertes de ZrF_4 par évaporation. L'incertitude sur les enthalpies de mélange peut varier de 12% ($LiF + ZrF_4$) à 3% ($RbF + ZrF_4$). Les enthalpies de formation de ces mélanges liquides ont été calculées en prenant comme valeur de l'enthalpie de fusion de ZrF_4 celle proposée par McDonald et al. (*J. Chem. Eng. Data*, 7 (1962) 83) et en supposant qu'elle ne varie pas avec la température. Pour tous ces systèmes les enthalpies de mélange sont fortement exothermiques et les minima sont déplacés vers les régions riches en fluorure alcalin.

De plus ces mêmes mesures nous ont permis de contrôler quelques points des diagrammes d'équilibre des phases et d'évaluer les enthalpies de formation et de fusion des composés $3\text{KF}, \text{ZrF}_4$ et $3\text{RbF}, \text{ZrF}_4$.

INTRODUCTION

L'enthalpie de formation d'un mélange ternaire liquide est une donnée thermodynamique de première importance: elle reflète les modifications énergétiques qui interviennent entre les particules lors de la formation du mélange [1,2]. Depuis de nombreuses années, nous nous sommes intéressés aux mélanges binaires [3,4], ternaires [5] et ternaires réciproques [6,7] dont les ions peuvent présenter des valences identiques ou différentes. En acceptant l'hypothèse que chacun des constituants de ces milieux est totalement dissocié en ions, nous avons pu élaborer des modèles statistiques. Ceux-ci nous ont permis, d'une part, de calculer les fonctions thermodynamiques d'excès de ces différents systèmes sur tout le domaine de concentration à partir des seules grandeurs partielles à dilution infinie, d'autre part, d'améliorer notre connaissance de ces mélanges liquides [3,7].

Aujourd'hui, une nouvelle classe de mélanges liquides dans lesquels les constituants ne sont pas totalement dissociés nous intéresse plus particulièrement du point de vue thermodynamique. Ce sont, par exemple, les systèmes $\text{BiCl}_3\text{-MCl}$ [8,9] ou $\text{ZrF}_4\text{-MF}$, dans lesquels M représente un métal alcalin; en effet, de nombreux travaux ont montré que BiCl_3 ou ZrF_4 à l'état fondu ne sont pas totalement dissociés en ions Bi^{3+} ou Zr^{4+} . Dans ces conditions, l'addition d'un halogénure alcalin totalement dissocié doit entraîner une compétition entre deux types de liaison (ionique ou covalente) et entraîner la formation de nouvelles espèces complexes du type ZrF_x^{x-4} ($x = 4-8$).

De plus, la connaissance de la thermodynamique de ces mélanges n'est pas sans importance du point de vue pratique puisque certains d'entre eux (avec ZrF_4) sont à la base de la fabrication de verres spéciaux: en effet, les fluorozirconates ont des propriétés optiques remarquables notamment dans le domaine de l'Infra-Rouge où leur transparence est environ cent fois supérieure à celle des verres silicatés [10,11]. La structure d'un verre pouvant être assimilée, en première approximation à celle d'un liquide figé [12], il nous a paru intéressant de connaître avec précision les enthalpies de formation de ces mélanges.

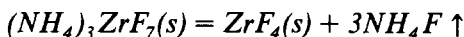
PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation et traitement des sels

Le tétrafluorure de zirconium a été élaboré à partir de l'oxyde suivant la méthode de Decroly et al. [13]. Nous en rappelons brièvement les trois étapes principales de la préparation:



L'oxyde de zirconium (produit Koch Light) a une pureté supérieure à 99,8% et sa teneur en hafnium est faible. Le fluorure acide d'ammonium est en excès (~ 3%). Les constituants de départ sont placés dans un creuset en graphite puis chauffés jusqu'à une température comprise entre 405 K et 475 K pendant huit heures sous atmosphère d'argon.



Pour obtenir cette décomposition, la température est élevée lentement jusqu'à 773 K (cette opération dure environ huit heures), l'opération s'effectue sous vide dynamique (10^{-3} atm.).

Le tétrafluorure de zirconium est ensuite purifié par trois sublimations successives réalisées à 973 K

Les fluorures alcalins sont de haute pureté (produits Merck Suprapur). Avant de les utiliser ils sont déshydratés par chauffage sous vide jusqu'à 500 K pendant 48 h.

Tous les sels sont ensuite conservés en boîte à gants sous atmosphère d'argon purifié.

Appareillage et méthode

Le calorimètre

L'appareil utilisé est une version modifiée du calorimètre très haute température commercialisé par la Société Setaram. Les adaptations et améliorations nécessaires pour son emploi dans les études de mélanges liquides à haute température (méthode de la chute directe ou indirecte, introduction automatique d'échantillons, traitement immédiat des données, ...) ont été décrites en détail dans les publications précédentes [7,14].

Le dispositif de mélange

La méthode de mélange mise en œuvre nous a été imposée par les propriétés physico-chimiques des sels constituant le mélange (température de fusion, réactivité chimique, tension de vapeur, ...). En effet, après analyse de diagrammes d'équilibre des phases de chaque système, pour obtenir des résultats sur un domaine de concentration le plus large, il est nécessaire de fixer la température d'étude à une valeur comprise entre 1100 K et 1270 K. Compte tenu de la sublimation de ZrF_4 à ces températures, la méthode de la chute directe nous a donc paru la mieux adaptée à cette étude: les échantillons de ZrF_4 se réchauffent puis se dissolvent dans le bain liquide. De plus l'existence de composé définis dans ces mélanges entraîne une diminution de l'activité donc de la pression partielle du sel ajouté.

Le dispositif expérimental est identique à celui décrit précédemment [7]. Pour plus de clarté nous rappelons brièvement ici les différentes relations permettant le calcul de l'enthalpie de mélange.

Lors du mélange de n_A moles de ZrF_4 à la température ambiante T_0 , avec n_B moles de MF liquide à la température, T , ($T < T_{\text{fus}}\{ZrF_4\}$), l'enthalpie de formation du mélange liquide $\Delta_{\text{mix}} H(x_A)$ est reliée à l'effet thermique mesuré Q_p par la relation

$$\Delta_{\text{mix}} H(x_A) = Q_p / (n_A + n_B) - x_A [H(ZrF_4, T, l) - H(ZrF_4, T_0, s)] \quad (1)$$

où $x_A = n_A / (n_A + n_B)$ avec $x_A = x_{ZrF_4}$ et $H(ZrF_4, T, l) - H(ZrF_4, T_0, s) = H(ZrF_4, T, s) - H(ZrF_4, T_0, s) + \Delta_{\text{fus}} H(ZrF_4, T)$. La relation (1) montre que le calcul de l'enthalpie d'excès nécessite la connaissance de l'incrément enthalpique du fluorure de zirconium solide entre les températures T et T_0 et de son enthalpie de fusion à la température expérimentale T . Ces données sont généralement disponibles dans les tables thermochimiques.

L'étalonnage

L'étalonnage du calorimètre est réalisé, pour chaque expérience, par chutes d'échantillons de platine dans le creuset. La masse de ces échantillons est d'environ 300 mg et l'incrément enthalpique de ce métal entre les températures T_0 et T est calculé à partir de la relation donnée dans la réf. 15.

RESULTATS

Pour simplifier la présentation de nos résultats, nous les avons regroupés par système d'une manière très schématique en précisant chaque fois les conditions expérimentales. Par ailleurs, nous avons aussi reporté quelques valeurs de l'enthalpie de fusion des composés définis obtenues par analyse enthalpique différentielle en utilisant le même appareillage.

Calorimétrie isopéribolique

ZrF₄

L'incrément enthalpique de ce sel solide entre les températures T_0 et T a été mesuré par plusieurs auteurs [16–19]. Leurs résultats sont différents. D'après l'analyse faite dans les tables thermochimiques JANAF [20], les valeurs de McDonald et al. [17] jointes à celles de Westrum [19], obtenues à basse température, sont les plus cohérentes. Nous avons cependant estimé nécessaire une vérification et réalisé quelques déterminations entre $T_0 = 294$ K et $T = 1054$ K. La mesure nous conduit à $H(ZrF_4, s, 1054 \text{ K}) - H(ZrF_4, s, 294 \text{ K}) = 94,68 \text{ kJ mol}^{-1}$, valeur qui doit être comparée à celle déjà publiée [20]: $93,64 \text{ kJ mol}^{-1}$.

L'enthalpie de fusion de ZrF_4 à une température T inférieure à son point de fusion peut être obtenue par deux méthodes. (1) A partir d'un cycle thermodynamique mais la connaissance de la capacité calorifique du liquide à pression constante est nécessaire; or cette grandeur n'est pas disponible

dans la littérature car difficile à obtenir du fait de la sublimation du sel. (2) A partir des valeurs expérimentales, suivant la méthode décrite par Hong et Kleppa [21]. En effet, d'après la relation (1), $\Delta H_{\text{fus}}(\text{ZrF}_4, T)$ et la limite lorsque x_A tend vers 1 de la fonction

$$f(x_A) = \frac{Q_p}{n_A} - \int_{T_0}^T C_p(\text{ZrF}_4, s) dT = \frac{\Delta_{\text{mix}} H(x_A)(s-1)}{x_A} \quad (2)$$

La valeur de cette limite peut être obtenue soit par extrapolation graphique de la fonction $f(x_A)$ soit par détermination de sa forme analytique par la méthode des moindres carrés. Mais, en général les résultats ainsi déduits, ne nous ont pas paru probants puisqu'ils dépendent soit du tracé manuel ("by eye") de la courbe, soit du choix de la forme analytique.

En définitive en attendant que soient disponibles des données de $C_p(\text{ZrF}_4, l)$ nous avons admis que, dans le domaine de température étudié, l'enthalpie de fusion reste constante et égale à celle mesurée par McDonald et al. [17] au point de fusion. $\Delta H_{\text{fus}}(\text{ZrF}_4, 1205 \text{ K}) = 64 \pm 0,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Dans la suite de cet article, pour permettre un calcul ultérieur de $\Delta_{\text{mix}} H(x_A)$ à l'aide de nouvelles valeurs de C_p , nous présentons, pour les systèmes $\text{ZrF}_4\text{-MF}$ ($M = \text{Li, K, Rb}$), les valeurs de $\Delta_{\text{mix}}(H(x_A)(s-1))$ sous forme de tableaux et celles de $\Delta_{\text{mix}} H(x_A)$ sous forme de graphes.

Pour les mélanges $\text{ZrF}_4\text{-NaF}$, nous n'avons pas tenu compte du terme correspondant au réchauffement de ZrF_4 liquide et $\Delta_{\text{mix}} H(x_A)$ est donnée à la fois sous forme de tableau et de graphe.

LiF + ZrF₄

Conditions expérimentales A la température expérimentale (1150 K) LiF est liquide ($T_{\text{fus}}(\text{LiF}) = 1121 \text{ K}$). Le diagramme d'équilibre des phases [22] indique que, pour l'isotherme considérée, les mélanges sont monophasés liquides tant que la concentration molaire du fluorure de zirconium n'excède pas 0,5.

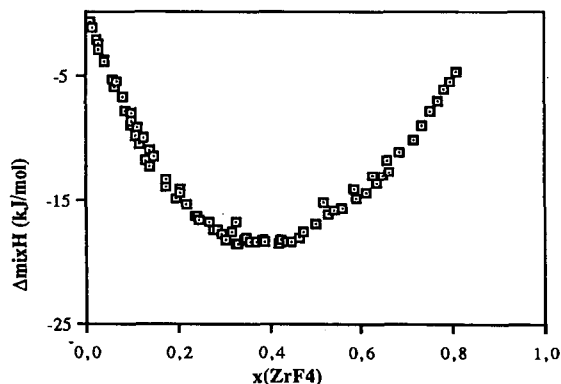


Fig. 1. Enthalpie d'excès du système $x\text{ZrF}_4(l) + (1-x)\text{LiF}$.

TABLEAU 1

Enthalpie d'excès du système $x\text{ZrF}_4(\text{s}) + (1-x)\text{LiF}$, $T = 1150 \text{ K}$

| $x(\text{ZrF}_4)$ | $\Delta_{\text{mix}}H(\text{s-l})$ (kJ mol ⁻¹) | $x(\text{ZrF}_4)$ | $\Delta_{\text{mix}}H(\text{s-l})$ (kJ mol ⁻¹) | $x(\text{ZrF}_4)$ | $\Delta_{\text{mix}}H(\text{s-l})$ (kJ mol ⁻¹) | $x(\text{ZrF}_4)$ | $\Delta_{\text{mix}}H(\text{s-l})$ (kJ mol ⁻¹) |
|-------------------|---|-------------------|---|-------------------|---|-------------------|---|
| 0,007 | -0,39 | 0,126 | -1,93 | 0,319 | 2,83 | 0,540 | 18,78 |
| 0,013 | -0,50 | 0,131 | -3,29 | 0,325 | 4,02 | 0,558 | 20,10 |
| 0,023 | -0,83 | 0,138 | -3,34 | 0,327 | 2,47 | 0,585 | 23,32 |
| 0,026 | -0,87 | 0,139 | -2,07 | 0,332 | 2,72 | 0,590 | 22,90 |
| 0,028 | -1,21 | 0,149 | -1,89 | 0,343 | 3,81 | 0,614 | 24,88 |
| 0,040 | -1,25 | 0,172 | -2,87 | 0,347 | 4,21 | 0,626 | 27,04 |
| 0,041 | -1,36 | 0,173 | -2,22 | 0,359 | 4,69 | 0,634 | 27,05 |
| 0,056 | -1,74 | 0,195 | -2,32 | 0,372 | 5,48 | 0,649 | 28,62 |
| 0,065 | -1,92 | 0,204 | -0,95 | 0,383 | 6,38 | 0,658 | 30,48 |
| 0,066 | -1,38 | 0,204 | -1,35 | 0,390 | 6,56 | 0,659 | 29,50 |
| 0,080 | -1,68 | 0,220 | -1,29 | 0,420 | 8,35 | 0,684 | 32,75 |
| 0,086 | -2,39 | 0,238 | -1,04 | 0,424 | 8,93 | 0,713 | 35,58 |
| 0,097 | -1,88 | 0,241 | -0,83 | 0,435 | 9,56 | 0,733 | 37,95 |
| 0,098 | -1,78 | 0,247 | -0,87 | 0,446 | 10,21 | 0,749 | 39,95 |
| 0,099 | -2,70 | 0,268 | 0,39 | 0,466 | 11,77 | 0,766 | 41,94 |
| 0,099 | -2,39 | 0,275 | 0,20 | 0,473 | 12,75 | 0,782 | 43,91 |
| 0,109 | -2,88 | 0,287 | 0,91 | 0,499 | 14,99 | 0,795 | 45,29 |
| 0,112 | -2,05 | 0,296 | 1,22 | 0,520 | 18,07 | 0,809 | 47,07 |
| 0,115 | -3,00 | 0,303 | 1,29 | 0,525 | 17,46 | | |

Résultats L'enthalpie d'excès est négative, sur tout le domaine de concentration étudié (Tableau 1) et la courbe représentant $\Delta_{\text{mix}}H(x_A)$ en fonction de x_A (Fig. 1) présente un minimum pour la valeur 0,4.

TABLEAU 2

Enthalpie d'excès du système $x\text{ZrF}_4(\text{l}) + (1-x)\text{NaF}(\text{l})$, $T = 1282 \text{ K}$

| $x(\text{ZrF}_4)$ | $\Delta_{\text{mix}}H$ (kJ mol ⁻¹) | $x(\text{ZrF}_4)$ | $\Delta_{\text{mix}}H$ (kJ mol ⁻¹) | $x(\text{ZrF}_4)$ | $\Delta_{\text{mix}}H$ (kJ mol ⁻¹) | $x(\text{ZrF}_4)$ | $\Delta_{\text{mix}}H$ (kJ mol ⁻¹) |
|-------------------|---|-------------------|---|-------------------|---|-------------------|---|
| 0,023 | -3,62 | 0,155 | -23,65 | 0,266 | -36,10 | 0,395 | -39,29 |
| 0,038 | -6,09 | 0,163 | -24,94 | 0,274 | -37,11 | 0,407 | -37,16 |
| 0,046 | -7,32 | 0,164 | -24,92 | 0,295 | -37,95 | 0,408 | -37,86 |
| 0,061 | -9,76 | 0,177 | -26,74 | 0,306 | -38,57 | 0,425 | -38,25 |
| 0,066 | -10,81 | 0,193 | -28,58 | 0,308 | -39,23 | 0,426 | -37,21 |
| 0,070 | -11,13 | 0,195 | -28,82 | 0,326 | -39,16 | 0,437 | -35,39 |
| 0,074 | -11,80 | 0,208 | -30,75 | 0,335 | -40,13 | 0,452 | -37,04 |
| 0,102 | -16,15 | 0,223 | -32,22 | 0,342 | -39,23 | 0,465 | -33,59 |
| 0,111 | -17,49 | 0,226 | -32,38 | 0,357 | -39,28 | 0,476 | -35,73 |
| 0,116 | -18,16 | 0,234 | -33,36 | 0,360 | -40,20 | 0,504 | -34,24 |
| 0,124 | -19,59 | 0,243 | -34,36 | 0,375 | -38,56 | | |
| 0,134 | -20,80 | 0,262 | -35,66 | 0,384 | -38,77 | | |

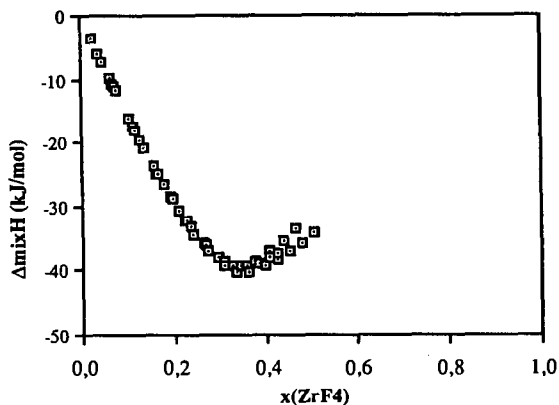


Fig. 2. Enthalpie d'excès du système $x\text{ZrF}_4(l) + (1-x)\text{NaF}(l)$.

$\text{NaF} + \text{ZrF}_4$

Conditions expérimentales La température expérimentale (1282 K) est supérieure de quelques degrés à celle du point de fusion du fluorure de sodium (1265 K). D'après le diagramme de phase (P, x) [23], à cette température, la pression de vapeur au-dessus du bain liquide étant élevée, nous avons dû limiter notre étude au domaine de concentration $0 < x_A < 0,5$. Dans ce domaine les mélanges sont monophasés liquides [24].

Résultats L'enthalpie de mélange est négative sur tout le domaine de concentration (Tableau 2) et présente un minimum pour une concentration molaire en fluorure de zirconium voisine de 0,33 (Fig. 2).

$\text{KF} + \text{ZrF}_4$

Conditions expérimentales A la température expérimentale (1160 K) le fluorure de potassium est liquide ($T_{\text{fus}}(\text{KF}) = 1131 \text{ K}$) et le diagramme de phase [22,25] indique la présence d'un domaine biphasé ($0,2 < x_A < 0,3$) où

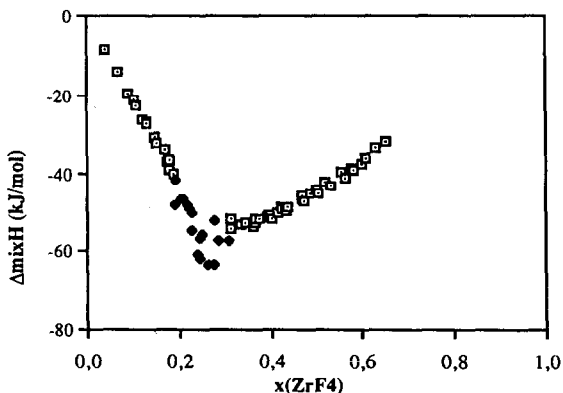


Fig. 3. Enthalpie d'excès du système $x\text{ZrF}_4(l) + (1-x)\text{KF}(l)$ (mélanges disphasés).

TABLEAU 3

Enthalpie d'excès du système $x\text{ZrF}_4(\text{s}) + (1-x)\text{KF}(\text{l})$, $T = 1160 \text{ K}$

| $x(\text{ZrF}_4)$ | $\Delta_{\text{mix}}H(\text{s-l})$ (kJ mol^{-1}) | $x(\text{ZrF}_4)$ | $\Delta_{\text{mix}}H(\text{s-l})$ (kJ mol^{-1}) | $x(\text{ZrF}_4)$ | $\Delta_{\text{mix}}H(\text{s-l})$ (kJ mol^{-1}) | $x(\text{ZrF}_4)$ | $\Delta_{\text{mix}}H(\text{s-l})$ (kJ mol^{-1}) |
|-------------------|--|-------------------|--|-------------------|--|-------------------|--|
| 0,040 | -6,17 | 0,194 | -29,16 | 0,311 | -31,94 | 0,467 | -16,69 |
| 0,065 | -10,13 | 0,203 | -33,75 | 0,313 | -34,29 | 0,471 | -15,54 |
| 0,090 | -13,85 | 0,212 | -32,82 | 0,336 | -31,78 | 0,472 | -16,87 |
| 0,102 | -14,51 | 0,217 | -34,27 | 0,344 | -30,59 | 0,486 | -13,96 |
| 0,109 | -15,96 | 0,223 | -35,09 | 0,360 | -30,40 | 0,500 | -12,01 |
| 0,122 | -18,36 | 0,227 | -40,07 | 0,366 | -29,12 | 0,504 | -12,58 |
| 0,129 | -18,54 | 0,228 | -35,77 | 0,367 | -28,40 | 0,516 | -9,18 |
| 0,131 | -19,15 | 0,241 | -45,23 | 0,377 | -27,60 | 0,532 | -9,06 |
| 0,149 | -21,30 | 0,244 | -45,93 | 0,393 | -26,22 | 0,556 | -3,88 |
| 0,153 | -22,62 | 0,246 | -41,08 | 0,397 | -25,35 | 0,561 | -4,96 |
| 0,169 | -22,95 | 0,249 | -39,85 | 0,401 | -25,86 | 0,577 | -1,33 |
| 0,172 | -25,78 | 0,264 | -46,42 | 0,415 | -23,76 | 0,581 | -2,00 |
| 0,177 | -25,32 | 0,277 | -45,79 | 0,424 | -21,55 | 0,599 | 0,62 |
| 0,180 | -27,23 | 0,278 | -34,56 | 0,424 | -22,20 | 0,606 | 2,99 |
| 0,186 | -28,22 | 0,287 | -38,77 | 0,434 | -21,79 | 0,630 | 6,68 |
| 0,193 | -35,87 | 0,309 | -37,63 | 0,435 | -20,94 | 0,653 | 10,08 |

le liquide est en équilibre avec le composé solide $3\text{KF} \cdot \text{ZrF}_4$. Dans les domaines $0 < x_A < 0,2$ et $0,3 < x_A < 0,95$ les mélanges sont monophasés liquides.

Résultats Sur la Fig. 3, les carrés blancs représentent les points du domaine liquide et les losanges noirs ceux du domaine biphasé. L'enthalpie de formation des mélanges liquides (Tableau 3) est négative et présente un minimum au voisinage de $x_A = 0,33$.

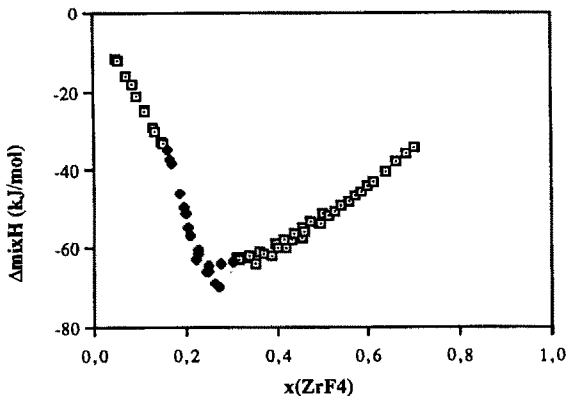
Fig. 4. Enthalpie d'excès du système $x\text{ZrF}_4(\text{l}) + (1-x)\text{RbF}(\text{l})$ (mélanges diphasés).

TABLEAU 4

Enthalpie d'excès du système $x\text{ZrF}_4(\text{s}) + (1-x)\text{RbF}(\text{l})$, $T = 1090 \text{ K}$

| $x(\text{ZrF}_4)$ | $(\Delta_{\text{mix}}H(\text{s-l}))$ (kJ mol ⁻¹) | $x(\text{ZrF}_4)$ | $(\Delta_{\text{mix}}H(\text{s-l}))$ (kJ mol ⁻¹) | $x(\text{ZrF}_4)$ | $(\Delta_{\text{mix}}H(\text{s-l}))$ (kJ mol ⁻¹) | $x(\text{ZrF}_4)$ | $(\Delta_{\text{mix}}H(\text{s-l}))$ (kJ mol ⁻¹) |
|-------------------|---|-------------------|---|-------------------|---|-------------------|---|
| 0,050 | -8,45 | 0,364 | -37,54 | 0,432 | -30,14 | 0,274 | -52,34 |
| 0,094 | -15,29 | 0,397 | -33,54 | 0,460 | -26,41 | 0,315 | -42,85 |
| 0,135 | -21,87 | 0,415 | -31,23 | 0,490 | -22,19 | 0,352 | -41,13 |
| 0,170 | -27,46 | 0,436 | -28,43 | 0,514 | -18,67 | 0,386 | -37,20 |
| 0,200 | -38,10 | 0,455 | -25,57 | 0,542 | -14,38 | 0,421 | -32,88 |
| 0,228 | -46,77 | 0,474 | -22,96 | 0,571 | -9,87 | 0,458 | -27,78 |
| 0,250 | -49,90 | 0,501 | -18,82 | 0,597 | -5,99 | 0,494 | -22,15 |
| 0,054 | -8,70 | 0,072 | -11,57 | 0,050 | -8,30 | 0,528 | -17,12 |
| 0,113 | -17,95 | 0,149 | -23,35 | 0,110 | -17,69 | 0,558 | -12,25 |
| 0,130 | -21,00 | 0,186 | -34,08 | 0,151 | -23,86 | 0,585 | -7,92 |
| 0,166 | -26,69 | 0,224 | -48,56 | 0,197 | -36,93 | 0,610 | -3,93 |
| 0,208 | -43,22 | 0,264 | -51,99 | 0,225 | -45,79 | 0,637 | 0,34 |
| 0,247 | -49,97 | 0,302 | -44,17 | 0,250 | -48,19 | 0,660 | 4,03 |
| 0,275 | -46,36 | 0,335 | -41,01 | 0,083 | -13,00 | 0,681 | 7,45 |
| 0,314 | -41,99 | 0,370 | -37,52 | 0,160 | -24,43 | 0,701 | 10,48 |
| 0,340 | -39,90 | 0,402 | -33,76 | 0,206 | -41,57 | | |

RbF + ZrF₄

Conditions expérimentales A la température expérimentale (1090 K) le fluorure de rubidium est liquide ($T_{\text{fus}}(\text{RbF}) = 1048 \text{ K}$). Comme pour le système précédent, le diagramme d'équilibre des phases [22] indique l'existence d'un domaine biphasé dans le domaine de concentration $0,17 < x_A < 0,31$ où le solide $3\text{RbF} \cdot \text{ZrF}_4$ est en équilibre avec le liquide. Le reste du domaine étudié $0 < x_A < 0,7$ est monophasé liquide.

Résultats Sur la Fig. 4, les carrés blancs représentent comme pour le système précédent, les points du domaine liquide et les losanges noirs ceux du domaine biphasé.

L'enthalpie d'excès, négative sur tout le domaine de concentration étudié, présente un minimum au voisinage de $x_A = 0,33$ (Tableau 4).

Précision

L'erreur expérimentale sur les mesures enthalpiques est calculée en utilisant la relation établie précédemment [26]. Elle est évaluée en supposant que le minimum de la courbe représentant l'enthalpie d'excès en fonction de la concentration en ZrF_4 est obtenue après 10 chutes. Sa valeur dépend donc de celle du paramètre θ [26]

$$\theta = \frac{\Delta_{\text{mix}}H(x_A)}{x_A(H(A, 1, T) - H(A, s, T_0))} \quad (3)$$

et doit être calculée pour chaque système. En tenant compte d'une erreur de $\pm 3\%$ sur le terme $H(A, 1, T) - H(A, s, T_0)$ [17] et d'une erreur de $\pm 3\%$ sur

la constante d'étalonnage, nous obtenons les erreurs relative suivantes: 12% (LiF-ZrF₄), 5% (NaF-ZrF₄), 4% (KF-ZrF₄ et RbF-ZrF₄).

Dans ce calcul, nous n'avons pris en considération que les erreurs aléatoires or à celles ci, pour ces systèmes, vient s'ajouter l'erreur systématique liée à l'évaporation du liquide. Il est possible de mesurer la quantité totale de sel évaporé mais difficile de corriger nos résultats puisque, d'une part les enthalpies de vaporisation ne sont pas connues, d'autre part, la quantité de sel évaporé ne peut être déterminée après chaque ajout de ZrF₄. Au cours de nos expériences, nous avons constaté que, pour chaque système, l'évaporation est négligeable (< 1% en poids) lorsque la concentration molaire du fluorure de zirconium n'excède pas 0,4. Au-delà de cette valeur, les expériences sont rejetées dès lors que la perte par évaporation dépasse 5% de la masse totale de sel. Ce critère nous a donc fixé, pour chaque système les limites du domaine de concentration.

Analyse enthalpique différentielle (AED)

Dans le domaine biphasé, l'enthalpie de formation des mélanges binaires varie linéairement avec la concentration de part et d'autre du composé. L'abscisse du point d'intersection de ces deux droites correspond à la stoechiométrie du composé; à cette composition, l'enthalpie de fusion du composé défini est donnée par la différence entre l'ordonnée de ce point d'intersection et celle du point de même composition trouvé sur la courbe interpolée de $\Delta_{\text{mix}} H(x_A)$. Les deux valeurs ainsi calculées pour les composés 3KF·ZrF₄ et 3RbF·ZrF₄ sont présentées dans le Tableau 5. Il nous a paru intéressant de les comparer avec celles obtenues directement par AED.

Pour réaliser ces expériences, nous avons utilisé le même calorimètre. L'appareil a été étalonné par chutes d'échantillons de platine à quelques degrés au-dessus du point de fusion. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5 et comparés, d'une part, à ceux obtenus par la méthode décrite ci-dessus, d'autre part, à ceux trouvés dans la littérature. Les températures de fusion sont identiques à celles déjà publiées [27,28] (voir Tableau 5). Les valeurs de l'enthalpie de fusion fournies par AED sont en bon accord avec celles déduites de nos mesures calorimétriques et, pour le composé

TABLEAU 5

Températures de fusion et enthalpies de fusion pour 3KF·ZrF₄ et 3RbF·ZrF₄

| Composés | T_{fus} (K) | | | $\Delta_{\text{fus}} H$ (kJ mol ⁻¹) | | | |
|-----------------------|----------------------|---------|------|---|--------|---------|------|
| | Nos valeurs | Biblio. | Réf. | Nos valeurs | | Biblio. | Réf. |
| | | | | Calo. | AED | | |
| 3KF·ZrF ₄ | 1183 | 1184 | 28 | 81 ± 3 | 85 ± 3 | 71 ± 12 | 28 |
| 3RbF·ZrF ₄ | 1170 | 1170 | 29 | 68 ± 2 | 70 ± 2 | 67 ± 10 | 29 |

$3\text{RbF} \cdot \text{ZrF}_4$, avec celle présentée dans la réf. 27 (obtenue également par AED). Par contre, pour le composé $3\text{KF} \cdot \text{ZrF}_4$, la valeur 71 kJ mol^{-1} [28] est différente de nos déterminations expérimentales, cependant les intervalles d'erreurs se recouvrant la vraie valeur doit être comprise entre 78 kJ mol^{-1} et 83 kJ mol^{-1} .

DISCUSSION

L'enthalpie de mélange du système $\text{NaF}-\text{ZrF}_4$ a été mesurée par calorimétrie de dissolution par Fontana et Winand [29]. Les valeurs présentées sont différentes des nôtres mais pour ramener leurs résultats expérimentaux à un état de référence liquide, les auteurs ont utilisé des valeurs du terme $H(\text{ZrF}_4, 1, T) - H(\text{ZrF}_4, s, T_0)$ déduites de leurs expériences [16] qui sont différentes de celles utilisées dans cette étude. Afin de pouvoir réellement comparer les deux séries de valeurs nous avons ramené les résultats de Fontana et Winand à un état de référence liquide en prenant en compte des termes identiques aux nôtres. Les deux séries de valeurs sont alors en bon accord.

Pour les quatre systèmes étudiés, l'enthalpie de mélange est fortement négative. Cela ne peut être expliqué, comme dans le cas des systèmes du type $\text{NaCl}-\text{KCl}$, par un simple réarrangement des ions autour d'un ion central mais plutôt par la formation d'ions complexes comme dans le cas des mélanges du type MgCl_2-MCl [30]. Des études faites par spectrométrie Raman [31] dans l'eutectique fondu (0.31 LiF ; 0.36 NaF ; 0.33 ZrF_4) à 773 K montrent l'existence des espèces ioniques ZrF_x^{4-x} ($x = 4-8$). L'une ou l'autre des espèces apparaît suivant la concentration en fluorure de zirconium. Des résultats identiques ont été obtenus avec des mélanges semblables où le zirconium est remplacé par le thorium [32] ou l'uranium [33]. L'existence de ces ions complexes qui se traduit aussi par une augmentation de la viscosité du liquide serait responsable de leur tendance à former des verres [10].

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient le Professeur A. Bogacz (Ecole Polytechnique de Wroclaw, Pologne) pour ses nombreux conseils et pour la synthèse du fluorure de zirconium.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 T. Forland, Discuss. Faraday Soc., 32 (1961) 122.
- 2 J. Lumsden, dans Thermodynamics of molten salts mixtures, Academic Press, London 1966.

- 3 M. Gaune-Escard, J.C. Mathieu, P. Desre et Y. Doucet, *J. Chim. Phys.*, 11-12 (1973) 1666.
- 4 G. Hatem, et M. Gaune-Escard, *J. Chim Phys.*, 77 (10) (1980) 925.
- 5 P. Sem, G. Hatem, J.P. Bros, et M. Gaune-Escard, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 80 (1984) 297.
- 6 M. Gaune-Escard, J.C. Mathieu, P. Desre et Y. Doucet, *J. Chim. Phys.*, 7-8, (1973) 1033.
- 7 G. Hatem, B. de Gasquet et M. Gaune-Escard, *J. Chem. Thermodyn.*, 11 (1979) 927.
- 8 N. Lukas, M. Gaune-Escard et J.P. Bros, *J. Chem. Thermodyn.*, 19 (1987) 717.
- 9 Z. Benkaldoun, G. Hatem et M. Gaune-Escard, *J. Cal. Anal. Therm.*, XVII (1986) 134.
- 10 J. Lucas, communication personnelle, 1988.
- 11 M. Poulain et J. Lucas, *Verres Réfract.*, 32(4) (1978) 505.
- 12 J. Zarzycki, dans *Les verres et l'état vitreux*, Masson, Paris 1982.
- 13 C. Decroly, D. Tytgat et J. Gerard, *Energie Nucléaire*, 1 (1957) 155.
- 14 G. Hatem, P. Gaune, J.P. Bros, F. Gehringer et E. Hayer, *Rev. Sci. Inst.*, 52 (1981) 535.
- 15 K.K. Kelley, *Bull. U.S. Bur. Mines*, (1949) 476.
- 16 A. Fontana et R. Winand, *J. Nucl. Mater.*, 44 (1972) 295.
- 17 R.A. McDonald, G.C. Sinke et D.R. Stull, *J. Chem. Eng. Data*, 7 (1962) 83.
- 18 D.F. Smith, W.C. Miller et A.R. Taylor, *U.S. Bur. Mines, RI* (1962) 5964.
- 19 E.F. Westrum, *J. Chem. Eng. Data*, 10 (1965) 140.
- 20 JANAF Thermochemical tables, 2ème édition, NSRDS-NBS37, 1971.
- 21 K.C. Hong et O.J. Kleppa, *J. Phys. Chem.*, 83 (20) (1979) 2589.
- 22 R.E. Moore, F.F. Blankenship, W.R. Grimes, H.A. Friedman, C.J. Barton et R.E. Thoma, dans R.E. Thoma (Ed.), *Phase diagrams of Nuclear Reactor Materials*, Oak Ridge National Laboratory, ORNL-2548, 1959.
- 23 K.A. Sense, C.A. Alexander, R.E. Bowman et R.B. Filbert, *J. Phys. Chem.*, 61 (1957) 337.
- 24 C.J. Barton, W.R. Grimes, H.E. Insley, R.E. Moore et R.E. Thoma, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 666.
- 25 A.V. Novoselova et Yu.M. Korenev, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 139(4) (1961) 892.
- 26 G. Hatem, *J. Chim. Phys.*, 83(3) (1986) 197.
- 27 N.M. Karasev, Thèse, Dis. NA Soiskaie UC. Kand. Khim. Nauk, Moscow 1977.
- 28 L.N. Sidorov, O.V. Pozdyshkina, L.V. Zuravleva et Yu.M. Korenev, Deposited doc., VINITI 58-82 Moscou, 1982.
- 29 A. Fontana et R. Winand, *J. Nucl. Mater.*, 44 (1972) 305.
- 30 T. Ostvold, *High Temp. Science*, 4(1) (1972) 51.
- 31 L.M. Toth, A.S. Quist et G.E. Boyd, *J. Phys. Chem.*, 77(11), (1973) 1384.
- 32 L.M. Toth et G.E. Boyd, *J. Phys. Chem.*, 77 (22) (1973) 2654.
- 33 L.M. Toth, *J. Phys. Chem.*, 75(5) (1971) 631.