

# Les systèmes ternaires fondus $ZrF_4$ - $BaF_2$ - $MF$ : détermination calorimétrique de l'enthalpie d'excès. Partie I. $M = Na$

G. Hatem, K. Mahmoud et M. Gaune-Escard

*Laboratoire des Systèmes Energétiques et Transferts Thermiques, associé au CNRS No 1168,  
Av. Escadrille Normandie Niemen, 13397 Marseille Cedex 13 (France)*

(Reçu le 1 octobre 1990)

## Abstract

The enthalpies of formation of liquid  $BaF_2$ - $NaF$ - $ZrF_4$  ternary mixtures and of the limiting  $BaF_2$ - $NaF$  and  $BaF_2$ - $ZrF_4$  binary mixtures were measured by high temperature calorimetry.

The mixing procedures used, the "direct drop" or "indirect drop" methods, were selected in accordance with the physico-chemical properties of the systems. The experimental temperatures are close to 1250 K for the different ternary sections, 1307 K for  $BaF_2$ - $NaF$ , and 1023 K for  $BaF_2$ - $ZrF_4$ . The composition ranges are the widest possible provided that evaporation losses do not exceed 10%.

The results obtained are interpreted in terms of ionic complex formation in melts containing zirconium fluoride.

## Resume

Nous présentons dans ce travail nos résultats relatifs à la détermination par calorimétrie haute-température des enthalpies de formation de mélanges liquides du système ternaire  $BaF_2$ - $NaF$ - $ZrF_4$  et des mélanges binaires limitrophes  $BaF_2$ - $NaF$  et  $BaF_2$ - $ZrF_4$ .

Les méthodes de mélanges utilisées, "chutes directes" ou "chutes indirectes", ont été sélectionnées en fonction des propriétés physico-chimiques des systèmes. Les températures d'étude sont voisines de 1250 K pour les différentes sections du système ternaire, 1307 K pour  $BaF_2$ - $NaF$ , et 1023 K pour  $BaF_2$ - $ZrF_4$ . Les domaines de composition sont le plus large possible mais tels que les pertes par vaporisation n'excèdent pas 10%.

Les résultats obtenus sont interprétés en terme de formation d'espèces ioniques complexes dans les mélanges contenant du fluorure de zirconium.

## 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 élaboré des modèles statistiques qui nous ont permis, d'une part, d'améliorer notre connaissance sur le comportement thermodynamique de ces mélanges liquides, d'autre 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 [3,4].

Aujourd'hui, une nouvelle classe de mélanges liquides dans lesquels les constituants ne sont pas totalement dissociés en leurs ions nous intéresse plus particulièrement du point de vue thermodynamique. Ce sont, par exemple, les systèmes  $\text{BiCl}_3\text{-MCl}$  [8,9] ou  $\text{ZrF}_4\text{-MF}$  [10] dans lesquels M représente un métal alcalin; en effet de nombreux travaux ont montré que  $\text{BiCl}_3$  ou  $\text{ZrF}_4$  à l'état fondu ne sont pas totalement dissociés en ions  $\text{Bi}^{3+}$  ou  $\text{Zr}^{4+}$ . Dans ces conditions, l'addition d'un halogénure alcalin totalement dissocié doit induire une compétition entre deux types de liaison (ionique ou covalente) et entraîner la formation de nouvelles espèces complexes.

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  $\text{ZrF}_4$  notamment) sont à la base de la fabrication de verres spéciaux [11,12]: en effet, les fluorozirconates ont des propriétés optiques remarquables en particulier dans le domaine de l'Infra-Rouge où leur transparence est environ cent fois supérieure à celle des verres silicatés [13].

La structure d'un verre pouvant être assimilée, en première approximation, à celle d'un liquide figé [14], de nombreuses études [15-18], ont eu pour but la mise en évidence de paramètres déterminants dans la formation d'un état métastable à partir du refroidissement du liquide. Ces études nécessitent une bonne connaissance thermodynamique du système étudié: diagramme d'équilibre des phases, enthalpie de formation des mélanges liquides, etc.

Nous présentons dans cet article nos mesures calorimétriques de l'enthalpie de formation du système ternaire fondu  $\text{BaF}_2\text{-NaF-ZrF}_4$ , en effet ce système constitue l'élément de base de certains verres fluorés et, lui même, dans un domaine de concentration très limité, mis en évidence par Poulain et Lucas [19], peut vitrifier.

## SYSTEMES BINAIRES

Nous verrons dans la suite de ce travail que les enthalpies de formation mesurées pour différents mélanges ternaires, sont obtenues en ajoutant l'un des trois constituants au mélange binaire formé par les deux autres. Ainsi la connaissance des enthalpies de formation des trois mélanges binaires  $\text{BaF}_2\text{-NaF}$ ,  $\text{BaF}_2\text{-ZrF}_4$  et  $\text{NaF-ZrF}_4$  sont nécessaires à la fois pour calculer à partir de nos valeurs expérimentales l'enthalpie de formation du mélange

ternaire, mais aussi pour calculer cette grandeur à partir de différents modèles de solution [20].

### *BaF<sub>2</sub>-NaF*

L'enthalpie de mélange a été mesurée par Hong et Kleppa [21], à la température de 1354 K et sur le domaine de concentration  $0 < x(\text{BaF}_2) < 0,6$ .

Leurs résultats expérimentaux sont bien représentés par l'équation

$$\Delta_{\text{mix}}H = x_2(1 - x_2)(-2,673 - 0,105x_2 - 1,159x_2^2) \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)};$$

$$x_2 = x(\text{BaF}_2)$$

Afin de tester notre dispositif expérimental nous avons réalisé quelques mesures de cette grandeur. Nos résultats seront présentés dans la suite de ce travail.

### *BaF<sub>2</sub>-ZrF<sub>4</sub>*

Compte tenu de la différence entre les températures de fusion des deux sels (1641 K [22] et 1205 K [23] respectivement, pour BaF<sub>2</sub> et ZrF<sub>4</sub>) et de la pression de vapeur élevée de ZrF<sub>4</sub> (la température de sublimation de ce sel est égale à 1169 K [23]), la mesure de l'enthalpie d'excès n'a jamais été réalisée.

Dans la suite nous présenterons quelques résultats obtenus sur un domaine très étroit de concentration.

### *NaF-ZrF<sub>4</sub>*

Trois auteurs [10,24,25] ont mesuré l'enthalpie d'excès de ce système par calorimétrie.

Nous l'avons déterminée nous même [10] à 1282 K dans le domaine de concentration  $0 < x(\text{ZrF}_4) \leq 0,6$ . Elle est très négative et, la courbe représentant  $\Delta_{\text{mix}}H$  en fonction de  $x(\text{ZrF}_4)$  montre un minimum dont les coordonnées sont (0,375;  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Des mesures d'enthalpies partielles de ZrF<sub>4</sub> et de NaF dans des mélanges liquides  $\{x\text{ZrF}_4, (1-x)\text{NaF}\}$  à  $T = 1303 \text{ K}$  ont été réalisées par Fontana et Winand [24]. Les enthalpies intégrales de mélange déduites de leurs mesures sont différentes de celles trouvées au laboratoire. Cependant, l'écart est facilement explicable par le fait que ces auteurs ont utilisé, pour référer leurs résultats expérimentaux à l'état liquide, des valeurs de l'incrément enthalpique de ZrF<sub>4</sub> différentes des nôtres. Ces auteurs [26] ont en effet mesuré cette variation d'enthalpie à différentes températures et obtiennent des résultats en désaccord avec ceux proposés par McDonald [27]. Les résultats

de Fontana et Winand [24] ont donc été corrigés et les valeurs de l'enthalpie intégrale de mélange ainsi obtenues sont en bon accord avec celles mesurées au laboratoire.

Plus récemment, des mesures d'enthalpie partielles de  $ZrF_4$  dans des mélanges binaires fondus de concentration en fluorure de zirconium supérieures à 0,5, ont été réalisées à plusieurs températures par Grande et Julsrud [25]. A partir de ses résultats, l'auteur déduit la formation dans le bain liquide d'ions complexes, d'une part parce que les courbes représentant l'enthalpie partielle de  $ZrF_4$  en fonction de la concentration présentent des points anguleux, d'autre part parce que cette même grandeur varie fortement avec la température. Par intégration de Gibbs–Duhem, l'auteur calcule l'enthalpie intégrale de mélange. Les valeurs obtenues sont différentes de celles des deux auteurs précédents.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### *Préparation et traitement des sels*

Le tétrafluorure de zirconium a été élaboré à partir de l'oxyde suivant la méthode décrite dans notre précédent article [10]. Le sel obtenu est purifié par trois sublimations successives réalisées à 973 K.

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

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

### *Le calorimètre*

L'appareil utilisé est une version modifiée du calorimètre très haute température commercialisé par la société Sétaram [28]. Les adaptations et améliorations nécessaires pour son emploi dans les études de mélanges liquides à haute température ont été décrites en détail dans des publications précédentes [7,29].

### *Le dispositif de mélange*

Les mélanges ont été réalisés dans les deux cas suivants.

Ajouts d'échantillons de  $ZrF_4$  dans un bain liquide contenant initialement un mélange de NaF et de  $BaF_2$  par la méthode de la chute directe [30]; sa mise en oeuvre dans le calorimètre a été détaillée dans nos précédents articles [7,10].

La quantité de chaleur,  $Q_P$ , échangée pendant la réaction

$$n_C C(s, T_0) + \{n_A A, n_B B\}(l, T) \rightarrow \{n_A A, n_B B, n_C C\}(l, T),$$

est reliée à l'enthalpie de mélange,  $\Delta'_{\text{mix}}H$ , par la relation

$$Q_P = n_C \{ H(C, l, T) - H(C, s, T_0) \} + (n_A + n_B + n_C) \Delta'_{\text{mix}}H \quad (1)$$

C représente soit  $\text{BaF}_2$  soit  $\text{ZrF}_4$ , B représente soit  $\text{ZrF}_4$  soit  $\text{BaF}_2$  et A représente  $\text{NaF}$ ;  $n_A$ ,  $n_B$ ,  $n_C$  sont les nombres de moles de chacun d'eux;  $T_0$  et  $T$  sont respectivement les températures ambiante et expérimentale.

De la même manière les enthalpies partielles de  $\text{ZrF}_4$  et de  $\text{BaF}_2$  dans un bain fondu constitué d'un mélange de ces deux sels ont été mesurées.

Ajouts d'échantillons de  $\text{BaF}_2$  dans un bain liquide contenant initialement un mélange de  $\text{NaF}$  et de  $\text{ZrF}_4$  par la méthode de la chute indirecte: un dispositif expérimental annexe permet d'arrêter les échantillons au cours de leur chute [31]. Les échantillons de  $\text{BaF}_2$  sont ainsi préchauffés avant d'être ajoutés au mélange:  $T_0$  dans la relation (1) ne représente plus la température ambiante, mais celle du préchauffage, sa valeur est comprise entre  $T_0$  et  $T$ .

Le terme  $H(C, l, T) - H(C, s, T_0)$  peut être décomposé en une somme

$$H(C, s, T) - H(C, s, T_0) \text{ et } H(C, l, T) - H(C, s, T)$$

dans laquelle intervient l'enthalpie de fusion du constituant C à la température expérimentale,  $T$ . Ce terme ne peut être mesuré directement mais obtenu soit à partir d'un calcul thermodynamique dans lequel intervient des termes comme l'enthalpie de fusion au point de fusion et la différence entre les capacités calorifiques à pression constante,  $C_p$ , de la substance liquide et solide soit par extrapolation [21]. Le calcul peut être parfois impossible à réaliser lorsqu'une des données thermodynamiques n'est pas ou mal connue (cas du  $C_p$  de  $\text{ZrF}_4$  liquide), on définit alors une nouvelle grandeur,  $\Delta_{\text{mix}}H_{\text{S-L}}$ , telle que

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}}H_{\text{S-L}} &= Q_P / (n_A + n_B + n_C) - (x_C (H(C, l, T) - H(C, s, T))) \\ &= x_C (H(C, s, T) - H(C, s, T_0)) - \Delta'_{\text{mix}}H \end{aligned}$$

$x_C$  est la concentration molaire, dans le système ternaire, du constituant, C, ajouté au mélange binaire formé de  $n_A$  et  $n_B$  moles de A et B.

Dans les deux cas le terme enthalpique,  $\Delta'_{\text{mix}}H$ , ne représente pas l'enthalpie de formation du mélange ternaire,  $\Delta_{\text{mix}}H$ , puisqu'un mélange binaire est déjà formé; nous avons cependant la relation suivante entre ces deux termes:

$$\Delta_{\text{mix}}H = \Delta'_{\text{mix}}H + (1 - x_C) \Delta_{\text{mix}}H(x_A)$$

L'enthalpie de formation du binaire est représentée par,  $\Delta_{\text{mix}}H(x_A)$ , où  $x_A$  est la concentration molaire du constituant A,  $x_A = n_A / (n_A + n_B)$ .

### *Précision des résultats*

Un calcul de l'erreur associée à la détermination calorimétrique de l'enthalpie de formation de mélanges binaires ou ternaires obtenue par les

méthodes expérimentales décrites ci-dessus, a été présentée dans des précédentes publications [32,33]. Nous ne donnerons dans cette présentation que la relation permettant son calcul dans les deux cas suivants: mélanges binaires et mélanges ternaires.

### *Binaires*

$$\frac{\Delta(\Delta_{\text{mix}}H)}{\Delta_{\text{mix}}H} = \left\{ \left( \frac{1}{N} \frac{\Delta x}{x} \right)^2 + \left( \frac{1+\theta}{\theta} \right)^2 \left[ \left( \frac{\Delta K}{K} \right)^2 + \frac{1}{N} \left( \frac{\Delta S/n}{S/n} \right)^2 \right] + \left( \frac{\Delta Q_C}{\theta Q_C} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

Dans cette expression nous avons  $Q_C = H(C, l, T) - H(C, s, T_0)$ ,  $N$  est le nombre d'ajouts réalisés,  $x$  est la concentration du constituant,  $C$ , ajouté,  $K$  est la constante d'étalonnage du calorimètre,  $S$  est l'aire du thermogramme relatif à l'ajout de  $n$  moles du constituant  $C$  et  $\theta = \Delta_{\text{mix}}H/(xQ_C)$ . L'incertitude relative sur l'enthalpie de mélange est donc tributaire du paramètre  $\theta$ , qui dépend du système étudié. Par contre les autres incertitudes relatives sur,  $x$ ,  $K$ ,  $S/n$ , sont liées à l'appareil  $\Delta x/x = 0,2\%$ ,  $\Delta K/K = 2\%$ ,  $\Delta(S/n)/(S/n) = 4\%$ .

Le terme  $\Delta Q_C/Q_C$  est donné généralement dans les tables de données thermochimiques.

### *Ternaires*

$$\frac{\Delta(\Delta_{\text{mix}}H)}{\Delta_{\text{mix}}H} = \left\{ \left( \frac{\Delta\alpha}{\alpha} \right)^2 \left( \frac{\beta-1}{\beta} \right)^2 + \frac{1}{\beta^2} \left[ \left( \frac{\Delta(1-x)}{1-x} \right)^2 + \left( \frac{\Delta(\Delta_{\text{mix}}H(x_A))}{\Delta_{\text{mix}}H(x_A)} \right)^2 \right] \right\}^{1/2}$$

Dans laquelle  $\Delta\alpha/\alpha$  est donnée par l'expression relative au mélange binaire; dans le calcul du paramètre,  $\theta$ , le terme  $\Delta_{\text{mix}}H$  est relatif au mélange ternaire, et

$$\beta = \frac{\Delta_{\text{mix}}H}{(1-x)\Delta_{\text{mix}}H(x_A)}$$

### *Application numérique*

Dans le cas de la section  $x(\text{BaF}_2)/x(\text{NaF}) = 0,5/0,5$  où  $\text{ZrF}_4$  est le constituant  $C$  à ajouter, le maximum de la courbe d'enthalpie d'excès ternaire a pour coordonnées:  $x = 0,45$  et  $\Delta_{\text{mix}}H = -45 \text{ kJ mol}^{-1}$ . L'incrément enthalpique molaire de  $\text{ZrF}_4$  entre les températures du creuset laboratoire et de l'entonnoir est  $Q_C = 185,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , l'enthalpie de mélange du système binaire  $\text{NaF}-\text{BaF}_2$  à la concentration équimolaire est  $\Delta_{\text{mix}}H(x = 0,5) = 0,75 \text{ kJ mol}^{-1}$  [21], nous avons donc  $\theta = -0,54$ , donc  $\Delta\alpha/\alpha = 0,04$  et  $\beta = 109$ ; soit  $\Delta(\Delta_{\text{mix}}H)/\Delta_{\text{mix}}H = 5\%$ .

Pour la section  $x(\text{ZrF}_4)/x(\text{NaF}) = 0,4/0,6$  le fluorure de baryum est ajouté et la même valeur de l'incertitude relative est obtenue.

## RESULTATS

### $\text{BaF}_2\text{-NaF}$

Les mélanges sont obtenus par chutes indirectes de fluorure de baryum dans le mélange liquide. Les températures expérimentales et de l'entonnoir sont identiques,  $T = 1307$  K. Les mesures sont réalisées dans le domaine de concentration  $0 < x(\text{BaF}_2) < 0,6$ . Les résultats sont présentés sur la Fig. 1. Ils sont en bon accord avec ceux déjà publiés [21] et montrent qu'à la température expérimentale un domaine biphasé apparaît à partir de la concentration  $x(\text{BaF}_2) = 0,4$ . Ceci est en bon accord avec le diagramme d'équilibre des phases [34].

### $\text{BaF}_2\text{-ZrF}_4$

La détermination expérimentale de l'enthalpie de formation des mélanges liquides est rendue difficile du fait, de la température de fusion élevée du fluorure de baryum, de la pression de vapeur importante du fluorure de zirconium et de la mauvaise connaissance du diagramme d'équilibre des phases du système. Seules des mesures d'enthalpie partielle de  $\text{ZrF}_4$  et de  $\text{BaF}_2$  étaient réalisables autour de la concentration  $x(\text{ZrF}_4) = 0,6$  à  $T = 1023$  K. Pour chaque composition nous avons ensuite calculé l'enthalpie intégrale de mélange. Les résultats sont donnés dans le Tableau 1 où chaque valeur est la moyenne d'au moins quatre déterminations expérimentales, et représentés en fonction de la composition du bain sur la Fig. 2.

Nous pouvons noter que l'enthalpie de formation des mélanges est très négative; cela peut se traduire par l'existence dans le liquide de très fortes interactions conduisant vraisemblablement à la formation d'espèces ioniques complexes.

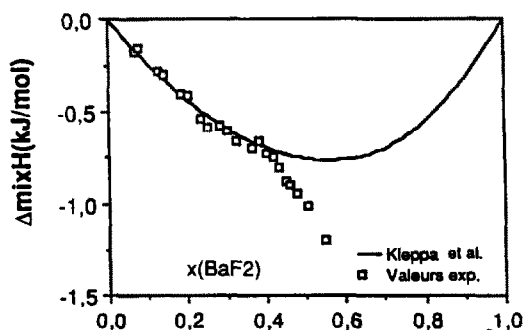


Fig. 1. Enthalpie de mélange du système  $\text{BaF}_2\text{-NaF}$  à  $T = 1307$  K.

TABLEAU 1

Enthalpie intégrale de formation pour différentes compositions du mélange

$x(\text{ZrF}_4)$	$\Delta_{\text{mix}}H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$x(\text{ZrF}_4)$	$\Delta_{\text{mix}}H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
0,650	-50,5	0,574	-49,3
0,593	-50,4	0,563	-47,8
0,606	-50,4	0,549	-45,4
0,617	-49,2	0,552	-46,9

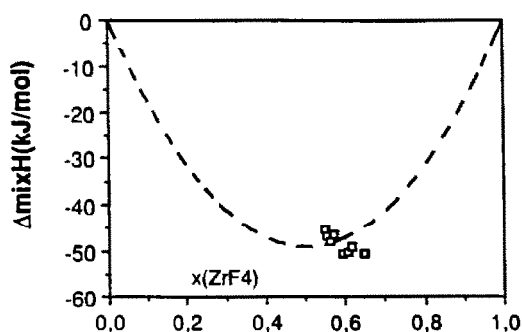
*BaF<sub>2</sub>-NaF-ZrF<sub>4</sub>*

Deux séries de sections ont été étudiées dans ce système ternaire. Ce sont d'une part:  $x(\text{BaF}_2)/x(\text{NaF}) = 0,1/0,9; 0,2/0,8; 0,3/0,7; 0,4/0,6; 0,51/0,49; 0,57/0,43$  (série A) et d'autre part:  $x(\text{ZrF}_4)/x(\text{NaF}) = 0,1/0,9; 0,2/0,8; 0,3/0,7; 0,4/0,6$  (Série B).

*Série A*

La méthode de mélange mise en oeuvre nous a été imposée par les propriétés physico-chimiques des sels en particulier du fluorure de zirconium. En effet, pour obtenir des résultats sur un domaine de concentration le plus large possible, il était nécessaire de fixer la température expérimentale à environ 1250 K. Or à cette température  $\text{ZrF}_4$  se sublime. La méthode de la chute directe nous a donc paru tout a fait adaptée à cette étude: les échantillons de  $\text{ZrF}_4$  se réchauffent puis se dissolvent dans le mélange fondu  $\text{BaF}_2\text{-NaF}$ . Nous avons vérifié que la perte en poids par vaporisation après chaque expérience n'excède pas 10%. Lorsque  $x(\text{ZrF}_4)$  est inférieure à 0,35 nous avons noté que la perte en poids est inférieure à 3%.

Les expériences ont été réalisées dans des creusets en platine et l'étalonnage du calorimètre est obtenu avec des échantillons de platine.

Fig. 2. Enthalpie de mélange du système  $\text{BaF}_2\text{-ZrF}_4$  à  $T = 1023$  K.



Pour limiter la vaporisation les mesures ont été limitées au domaine de concentration  $0 < x(\text{ZrF}_4)_2 < 0,5$ .

Dans le Tableau 2 sont consignés les valeurs de  $\Delta_{\text{mix}} H_{\text{S-L}}$ ; le calcul de l'enthalpie de mélange ternaire est réalisé en utilisant les valeurs de l'enthalpie de mélange du système  $\text{BaF}_2\text{-NaF}$  obtenues par Hong et Kleppa [21]. Nos mesures sont référées au liquide en prenant comme enthalpie de fusion de  $\text{ZrF}_4$ , la même valeur qu'au point de fusion,  $64,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Sur les Figs. 3(a)–3(f) sont représentées les valeurs de l'enthalpie d'excès,  $\Delta_{\text{mix}} H$ , en fonction de la concentration molaire en  $\text{ZrF}_4$  pour les six sections.

Comme pour le système  $\text{ZrF}_4\text{-NaF}$ , nous pouvons remarquer que l'enthalpie de formation des mélanges est très négative. Cela peut être interprété

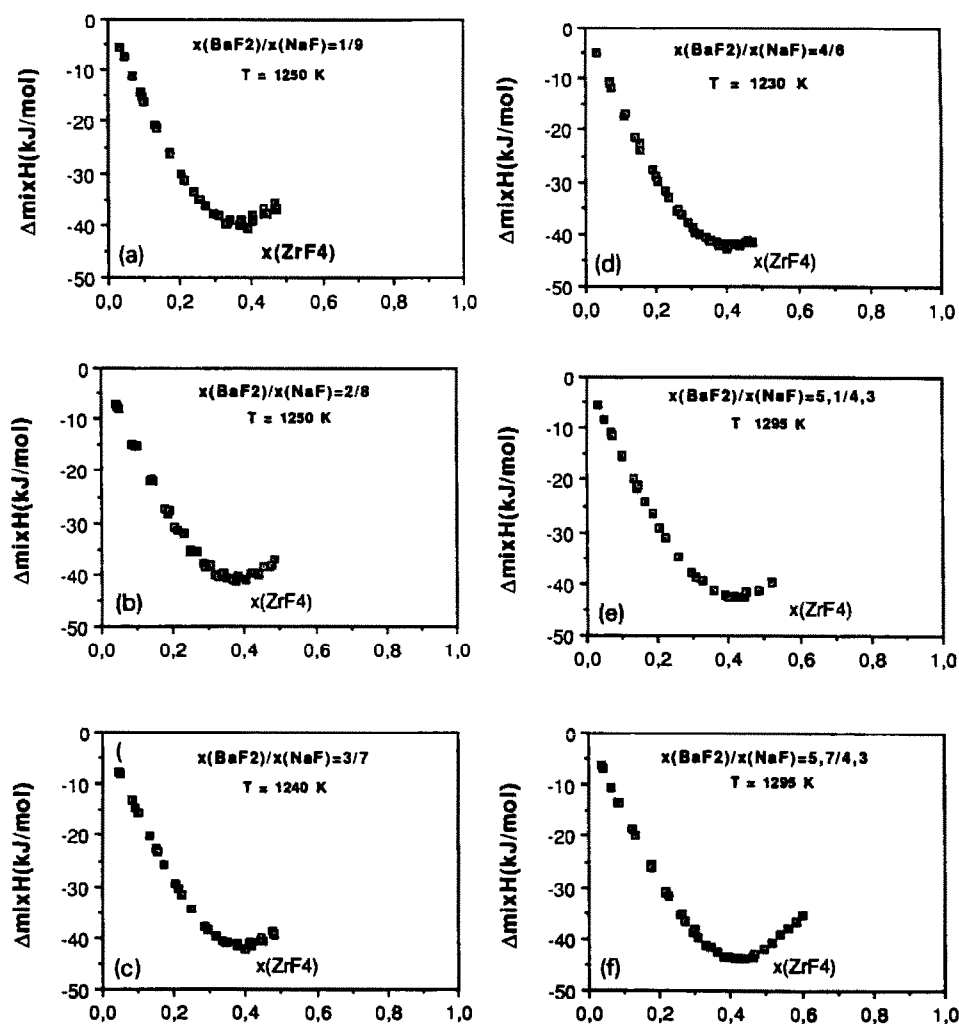


Fig. 3. Enthalpie d'excès des différents mélanges de la série A.

TABLEAU 2.

Valeurs expérimentales de l'enthalpie d'excès des différents mélanges de la série A non référées à l'état liquide

$X(\text{ZrF}_4)$	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{S-L}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$X(\text{ZrF}_4)$	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{S-L}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$X(\text{ZrF}_4)$	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{S-L}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$X(\text{ZrF}_4)$	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{S-L}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
$x(\text{BaF}_2)/x(\text{NaF}) = 1/9; T = 1250 \text{ K}$				$x(\text{BaF}_2)/x(\text{NaF}) = 4/6; T = 1230 \text{ K}$			
0,034	-3,31	0,273	-18,61	0,030	-2,27	0,292	-18,99
0,045	-4,28	0,294	-18,91	0,066	-6,11	0,304	-18,95
0,068	-6,57	0,306	-18,42	0,070	-5,48	0,308	-19,67
0,089	-8,21	0,327	-18,63	0,072	-6,51	0,322	-19,13
0,094	-9,06	0,332	-18,19	0,110	-9,78	0,338	-18,53
0,101	-9,49	0,339	-17,26	0,113	-9,06	0,350	-18,71
0,133	-11,93	0,368	-16,13	0,139	-11,99	0,355	-18,18
0,137	-12,48	0,371	-15,21	0,154	-12,31	0,370	-17,47
0,170	-15,05	0,387	-15,76	0,155	-13,32	0,378	-17,92
0,173	-15,02	0,403	-12,23	0,192	-15,03	0,397	-16,91
0,174	-14,94	0,404	-13,09	0,197	-15,70	0,399	-16,00
0,204	-16,91	0,435	-8,85	0,203	-16,23	0,403	-16,38
0,215	-17,24	0,437	-9,65	0,227	-16,86	0,428	-14,51
0,240	-18,02	0,445	-9,13	0,235	-17,48	0,428	-14,13
0,253	-18,52	0,465	-5,75	0,259	-18,74	0,436	-14,05
0,256	-18,54	0,467	-6,56	0,261	-18,37	0,450	-12,58
				0,271	-18,48	0,455	-11,77
$x(\text{BaF}_2)/x(\text{NaF}) = 2/8; T = 1250 \text{ K}$				$x(\text{BaF}_2)/x(\text{NaF}) = 5,1/4,9; T = 1295 \text{ K}$			
0,039	-4,10	0,284	-19,19	0,032	-2,86	0,258	-17,74
0,047	-4,19	0,290	-19,74	0,051	-4,27	0,260	-17,69
0,049	-4,57	0,304	-18,48	0,066	-5,84	0,294	-18,36
0,088	-8,81	0,316	-19,34	0,072	-6,34	0,307	-18,64
0,095	-8,70	0,328	-19,09	0,098	-8,63	0,327	-18,00
0,099	-8,59	0,340	-17,71	0,099	-8,14	0,356	-18,06
0,138	-12,70	0,347	-18,26	0,130	-11,01	0,359	-17,70
0,138	-12,50	0,367	-17,35	0,142	-11,83	0,389	-16,75
0,146	-12,35	0,376	-16,95	0,143	-11,32	0,400	-16,32
0,178	-15,54	0,379	-15,68	0,161	-13,12	0,417	-15,46
0,184	-16,06	0,402	-14,97	0,184	-14,01	0,443	-13,65
0,188	-15,27	0,405	-14,72	0,203	-15,67	0,448	-12,49
0,206	-17,36	0,417	-12,66	0,224	-16,26	0,483	-9,91
0,215	-17,17	0,438	-11,65				
0,229	-17,10	0,439	-11,38				
0,250	-18,94	0,451	-9,24	$x(\text{BaF}_2)/x(\text{NaF}) = 5,7/4,3; T = 1295 \text{ K}$			
0,251	-18,75	0,473	-7,60	0,037	-3,15	0,330	-19,46
0,266	-18,03	0,483	-5,71	0,039	-3,46	0,339	-18,32
				0,064	-5,71	0,346	-19,00
				0,082	-7,22	0,362	-18,95
$x(\text{BaF}_2)/x(\text{NaF}) = 3/7; T = 1240 \text{ K}$				0,085	-7,28	0,376	-17,21
0,047	-4,23	0,294	-19,30	0,120	-10,28	0,379	-18,75
0,048	-4,43	0,317	-19,06	0,129	-11,01	0,394	-17,81
0,082	-7,23	0,336	-18,75	0,132	-10,65	0,410	-15,54
0,091	-8,25	0,344	-18,48	0,174	-14,03	0,410	-17,12
0,100	-8,71	0,349	-18,54	0,175	-13,45	0,429	-15,80
0,132	-11,40	0,375	-17,04	0,175	-14,27	0,439	-15,04
0,151	-12,53	0,378	-17,23				

TABLEAU 2 (continué)

$X(\text{ZrF}_4)$	$\Delta_{\text{mix}} H_{\text{S-L}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$X(\text{ZrF}_4)$	$\Delta_{\text{mix}} H_{\text{S-L}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$X(\text{ZrF}_4)$	$\Delta_{\text{mix}} H_{\text{S-L}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$X(\text{ZrF}_4)$	$\Delta_{\text{mix}} H_{\text{S-L}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
$x(\text{BaF}_2)/x(\text{NaF}) = 3/7; T = 1240 \text{ K}$				$x(\text{BaF}_2)/x(\text{NaF}) = 5,7/4,3; T = 1295 \text{ K}$			
0,154	-12,94	0,396	-16,48	0,218	-16,57	0,442	-13,62
0,172	-14,16	0,410	-14,62	0,219	-16,03	0,461	-13,38
0,204	-16,12	0,414	-14,73	0,224	-16,69	0,466	-12,49
0,211	-16,43	0,440	-12,02	0,258	-18,37	0,471	-11,40
0,223	-17,12	0,444	-11,43	0,261	-17,81	0,493	-9,86
0,248	-18,24	0,448	-11,80	0,269	-18,66	0,517	-7,01
0,250	-18,13	0,475	-8,20	0,295	-19,21	0,540	-4,18
0,284	-19,23	0,479	-8,76	0,300	-18,54	0,563	-1,41
0,285	-19,10	0,482	-8,33	0,309	-19,35	0,583	1,21

TABLEAU 3

Valeurs expérimentales de l'enthalpie d'excès des différents mélanges de la série B non référées à l'état liquide

$X(\text{BaF}_2)$	$\Delta_{\text{mix}} H_{\text{S-L}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$X(\text{BaF}_2)$	$\Delta_{\text{mix}} H_{\text{S-L}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$X(\text{BaF}_2)$	$\Delta_{\text{mix}} H_{\text{S-L}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$X(\text{BaF}_2)$	$\Delta_{\text{mix}} H_{\text{S-L}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
$x(\text{ZrF}_4)/x(\text{NaF}) = 1/9; T = 1240 \text{ K}$				$x(\text{ZrF}_4)/x(\text{NaF}) = 3/7; T = 1245 \text{ K}$			
0,088	3,01	0,420	13,28	0,089	1,39	0,404	9,94
0,095	3,23	0,448	14,33	0,098	1,52	0,420	10,52
0,164	5,41	0,455	14,35	0,155	2,88	0,440	11,12
0,165	5,44	0,479	15,28	0,172	3,05	0,454	11,70
0,230	7,49	0,487	15,35	0,214	4,32	0,472	12,33
0,230	7,41	0,507	16,08	0,235	4,73	0,486	12,78
0,285	9,27	0,515	16,34	0,269	5,71	0,503	13,53
0,287	9,11	0,533	16,29	0,290	6,37	0,515	12,91
0,334	10,80	0,539	16,20	0,319	7,23	0,531	13,42
0,336	10,62	0,556	16,48	0,339	7,85	0,540	12,30
0,376	12,09	0,561	15,36	0,363	8,64	0,556	12,83
0,380	12,00	0,577	15,67	0,382	9,21	0,563	11,76
0,414	13,23	0,583	14,52				
$x(\text{ZrF}_4)/x(\text{NaF}) = 2/8; T = 1243 \text{ K}$				$x(\text{ZrF}_4)/x(\text{NaF}) = 4/6; T = 1252 \text{ K}$			
0,082	2,40	0,374	11,29	0,059	-1,25	0,343	1,64
0,108	3,22	0,385	11,78	0,070	-1,55	0,343	1,93
0,108	3,14	0,411	12,24	0,115	-1,70	0,376	2,53
0,170	5,10	0,415	12,32	0,125	-1,79	0,377	2,94
0,194	5,69	0,434	13,42	0,165	-1,44	0,408	3,83
0,197	5,87	0,453	13,81	0,174	-1,53	0,408	3,57
0,229	6,99	0,454	13,66	0,217	-0,85	0,436	4,72
0,268	7,88	0,476	14,87	0,222	-1,01	0,460	5,60
0,268	7,94	0,486	14,79	0,264	-0,02	0,482	6,40
0,284	8,61	0,513	15,58	0,266	-0,21	0,503	7,41
0,324	9,58	0,513	15,51	0,305	0,90	0,523	7,59
0,331	10,01	0,538	16,02	0,306	0,72	0,540	7,32
0,333	10,10	0,559	15,44				
0,371	10,91	0,581	14,85				

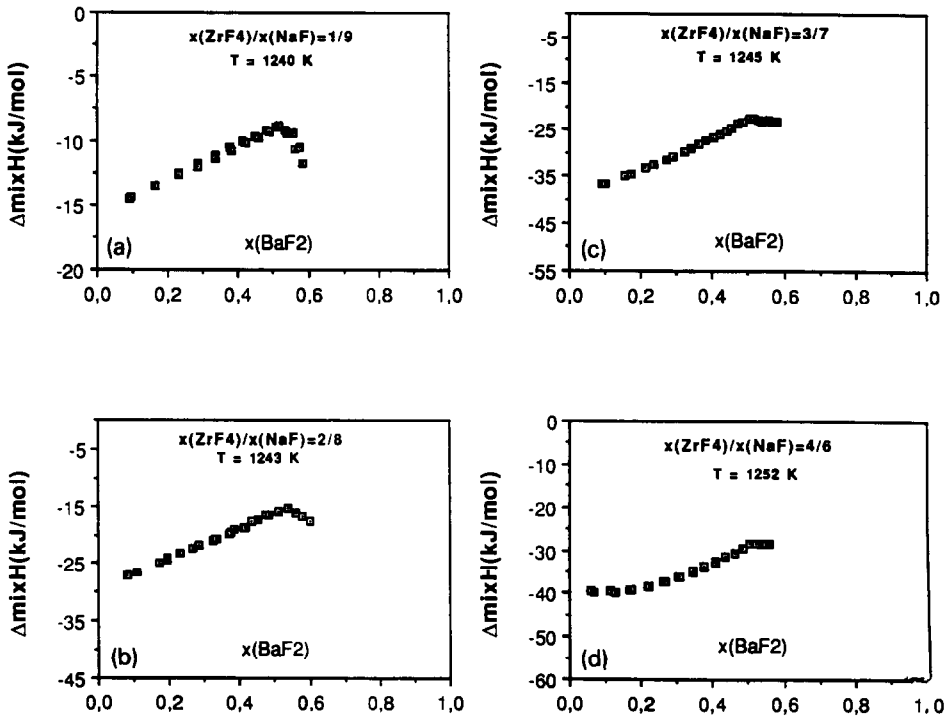


Fig. 4. Enthalpie d'excès des différents mélanges de la série B.

par la formation d'espèces ioniques complexes dans le liquide. L'ordonnée du point minimum varie très peu lorsque la teneur en  $\text{BaF}_2$  augmente: pour  $x(\text{BaF}_2)/x(\text{NaF}) = 1/9$ , nous avons  $\Delta_{\text{mix}}H = -40 \text{ kJ mol}^{-1}$  et pour  $x(\text{BaF}_2)/x(\text{NaF}) = 0,57/0,43$ ,  $\Delta_{\text{mix}}H = -44 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

### Série B

Les mélanges sont réalisés à environ 1245 K par chutes indirectes de  $\text{BaF}_2$ . Ainsi les échantillons de fluorure de baryum s'échauffent jusqu'à une température  $T_0$  inférieure de 9 K de celle du creuset laboratoire.

Nos valeurs expérimentales,  $\Delta_{\text{mix}}H_{\text{S-L}}$ , sont rassemblées dans le Tableau 3. Le calcul de l'enthalpie de mélange ternaire a été fait en utilisant les mesures publiées par Hatem et al. [10] pour le système  $\text{NaF-ZrF}_4$ .

L'enthalpie de fusion de  $\text{BaF}_2$  utilisée pour réferer nos valeurs à l'état liquide est calculée à partir des données thermodynamiques des tables JANAF [11]:  $\Delta_{\text{fus}}H(\text{BaF}_2, 1245 \text{ K}) = 33,52 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Les Figs. 4(a)–4(d) représentent l'enthalpie de mélange le long de ces sections; ces courbes présentent toutes des cassures au voisinage de la concentration  $x(\text{ZrF}_4) = 0,5$ . Cela indique l'existence à partir de ce point d'un domaine biphasé solide-liquide.

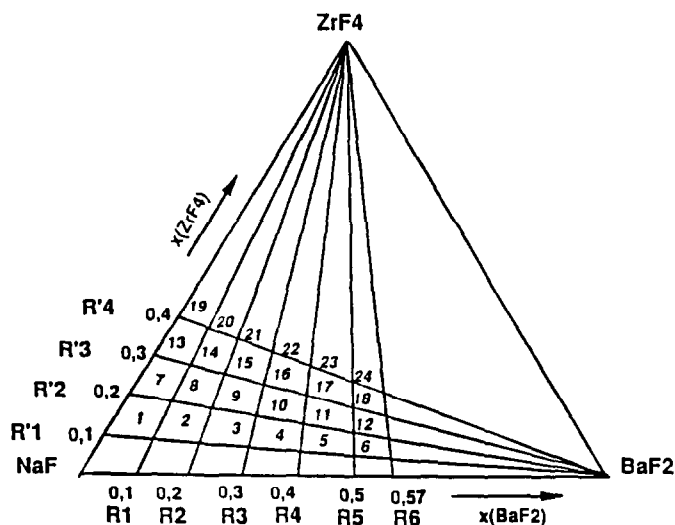


Fig. 5. Points d'intersection des séries A ( $R_i$ ) et des séries B ( $R'_j$ ) du système ternaire.

Sur ces figures, nous remarquons que l'enthalpie de formation des mélanges ternaires, pour chaque section, est exothermique et augmente avec la concentration en fluorure de baryum.

## DISCUSSION

Aux points d'intersection des sections (Fig. 5), les enthalpies de mélange doivent être évidemment les mêmes quelle que soit la section considérée. Dans le Tableau 4, nous présentons les coordonnées de ces points et les valeurs de l'enthalpie de mélange pour les deux sections. Nous pouvons remarquer que pour chaque point l'accord entre les deux valeurs est satisfaisant. Nos résultats expérimentaux étant cohérents, nous pouvons admettre que toutes les grandeurs thermodynamiques utilisées pour le calcul des enthalpies de formation des mélanges liquides sont aussi cohérentes.

Pour ce système existent des données calorimétriques [25] relatives à la mesure de l'enthalpie partielle d'excès de  $\text{BaF}_2$  à  $T = 1003 \text{ K}$ , dans différents mélanges binaires liquides de  $\text{ZrF}_4$ - $\text{NaF}$  ( $x(\text{ZrF}_4)/x(\text{NaF}) = 2,36; 1,44; 0,99$ ). Il est difficile de comparer ces valeurs avec les nôtres puisque domaine de concentration et température sont différents.

Des études sur la structure du fluorure de zirconium cristallisé mettent en évidence le comportement particulier de l'ion tétravalent,  $\text{Zr}^{4+}$ , vis-à-vis de son entourage. Il peut en effet former des polyèdres plus ou moins complexes,  $\text{ZrF}_6$ ,  $\text{ZrF}_7$ ,  $\text{ZrF}_8$ , qui formeraient des enchainements tridimensionnels infinis [11]. La structure vitreuse serait obtenue avec l'aide de cations du type  $\text{Ba}^{2+}$  ou  $\text{Na}^+$  dont le rôle serait de briser la périodicité du réseau [35]. A l'état liquide le comportement de ces ions doit être semblable mais

TABLEAU 4

Comparaison des enthalpies d'excès aux points d'intersection des différentes séries

Points de recoupement	$x(\text{NaF})$	$x(\text{BaF}_2)$	$\Delta_{\text{mix}}H(\text{Ri})$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_{\text{mix}}H(\text{R}'j)$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
1	0,818	0,091	-14,70	-14,80
2	0,735	0,184	-13,50	-13,40
3	0,649	0,278	-12,10	-11,90
4	0,562	0,375	-10,50	-10,60
5	0,458	0,491	-9,00	-8,90
6	0,410	0,544	-7,80	-8,80
7	0,735	0,081	-17,20	-17,30
8	0,667	0,167	-15,20	-15,10
9	0,598	0,255	-22,90	-22,80
10	0,522	0,348	-20,10	-20,20
11	0,431	0,461	-17,10	-17,30
12	0,388	0,516	-15,80	-15,70
13	0,649	0,072	-36,50	-36,80
14	0,596	0,149	-35,10	-35,00
15	0,538	0,231	-32,10	-32,50
16	0,477	0,318	-29,10	-29,60
17	0,400	0,428	-25,70	-25,60
18	0,363	0,481	-23,30	-23,20
19	0,562	0,062	-39,70	-39,50
20	0,522	0,130	-40,40	-39,80
21	0,477	0,204	-39,80	-38,50
22	0,428	0,286	-37,10	-37,00
23	0,365	0,391	-33,20	-33,10
24	0,334	0,443	-31,20	-31,00

conduit probablement à la formation d'anions complexes polymérisés  $\text{ZrF}_n^{(4-n)}$  [35].

Les enthalpies de formation fortement négatives des mélanges liquides  $\text{ZrF}_4\text{-NaF}$  [10] ou  $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2$ , confirment cette possibilité de formation d'ions complexes. En effet pour des systèmes "classiques" les interactions entre particules ne sont pas trop perturbées lors du mélange et les enthalpies d'excès relativement faibles, elles sont essentiellement dues à un réarrangement des ions autour d'un ion central. Par contre pour des systèmes liquides dans lesquels il y a formation d'ions complexes comme par exemple  $\text{MgCl}_2\text{-CsCl}$  [36] l'enthalpie de mélange est très négative.

Dans ces systèmes la stœchiométrie des complexes est un paramètre important à connaître. Pour le mélange  $\text{ZrF}_4\text{-NaF}$  elle correspond vraisemblablement à celles des deux composés définis à fusion congruente  $\text{Na}_3\text{ZrF}_7$  ( $\text{ZrF}_7^{3-}$ ;  $n = 7$ ) et  $\text{NaZrF}_5$  ( $\text{ZrF}_5^-$ ;  $n = 5$ ) [37]. Le minimum de la courbe représentant l'enthalpie d'excès en fonction de la concentration,  $x(\text{ZrF}_4)$ , est d'ailleurs situé entre les valeurs 0,25 et 0,5 [10]. Des études faites par spectrométrie Raman [38] dans l'eutectique fondu (0,31 LiF, 0,36 NaF,

0,33  $ZrF_4$ ) montrent bien l'existence d'espèces ioniques  $ZrF_x^{4-x}$  ( $x = 4-8$ ). Pour  $ZrF_4$ - $BaF_2$  le diagramme d'équilibre des phases [39,40] présente deux composés à fusion congruente,  $BaZr_2F_{10}$  et  $BaZrF_6$  cependant nos résultats calorimétriques ne nous permettent pas de tirer de conclusions relatives à la stœchiométrie des ions complexes, ils ont été obtenus dans un domaine très étroit de concentration. Dans le système ternaire on retrouve le même type de comportement des ions  $Ba^{2+}$  et  $Na^+$  puisqu'en effet les mélanges réalisés par ajouts de  $ZrF_4$  dans des mélanges binaires ( $xBaF_2$ ;  $(1-x)NaF$ ) ont des enthalpies de formation élevées et comparables à celles des binaires  $ZrF_4$ - $BaF_2$  ou  $ZrF_4$ - $NaF$ . Par contre pour les systèmes obtenus par dissolution de  $BaF_2$  dans les binaires ( $xNaF$ ;  $(1-x)ZrF_4$ ) on peut remarquer sur les Figs. 9-12 que l'écart à l'idéalité augmente avec la valeur de  $x$ . En effet pour les deux premières sections  $\Delta_{mix}H$  varie linéairement le terme  $\Delta'_{mix}H$  est donc voisin de zéro. Ce comportement peut se traduire par le fait que l'activité des ions  $Na^+$  pour former des complexes diminue lorsque la teneur en  $ZrF_4$  augmente par contre dans ces domaines de concentration l'ion baryum est encore actif.

## CONCLUSION

Ce travail nous a permis d'obtenir, par calorimétrie haute température, les enthalpies de formation de mélanges liquides pour différentes sections du système ternaire  $BaF_2$ - $NaF$ - $ZrF_4$ . Les résultats obtenus mettent en évidence, comme dans les systèmes  $MF$ - $ZrF_4$  ( $M =$  métal alcalin), des enthalpies de formation très négatives qui sont caractéristiques de la formation dans ces mélanges d'espèces ioniques complexes. Leur stœchiométrie doit être précisée par des mesures plus directes.

Une suite que nous donnerons à ce travail sera: d'une part la recherche de modèles thermodynamiques adaptés à ces systèmes, d'autre part le calcul du diagramme d'équilibre des phases afin de mettre en évidence la zone de vitrification.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 T. Forland, Discuss. Faraday Soc., 32 (1961) 122.
- 2 J. Lumsden, dans Thermodynamics of Molten Salt Mixtures, Academic Press, London, 1966.
- 3 M. Gaune-Escard, J.C. Mathieu, P. Desré 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. Desré 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 W. 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 G. Hatem, F. Tabariés et M. Gaune-Escard, *Thermochim. Acta*, 149 (1989) 1526.
- 11 M. Poulain et J. Lucas, *Verres Refract.*, 32(4) (1978) 505.
- 12 J. Lucas, *Rev. Phys. Appl.*, 21 (1986) 683.
- 13 P.W. France, S.F. Carter, M.W. Moore et C.R. Day, *Br. Telecom. Technol. J.*, 5 (1987) 28.
- 14 J. Zarzycki, dans, *Les Verres et l'Etat Vitreux*, Masson éditeurs, Paris, 1982.
- 15 H.A. Davies, dans Luborsky (Ed.), *Amorphous Metallic Alloys*, Butterworths Monographs in Materials, London, 1983.
- 16 H.S. Chen, *Rep. Prog. Phys.*, 43 (1980) 353.
- 17 L.E. Collins, *Can. Met. Quaterly*, 25 (1986) 59.
- 18 D.H. St. John, *Metall. Trans. A*, 20 (1989) 287.
- 19 M. Poulain, M. Poulain et J. Lucas, *Rev. Chim. Minér.*, 16 (1979) 267.
- 20 G. Hatem et M. Gaune-Escard, *High Temp. Sci.*, 26 (1990) 275.
- 21 K.C. Hong et O.J. Kleppa, *J. Phys. Chem.*, 83(20) (1979) 2589.
- 22 JANAF, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 4(1) (1975).
- 23 JANAF Thermochemical Tables, 2ème édition, NSRDS-NBS 37, 1971.
- 24 A. Fontana et R. Winand, *J. Nucl. Mater.*, 44 (1972) 305.
- 25 T. Grande et S. Julsrud, 5th Int. Symp. Halide Glasses, May 29–June 2, Shiruaoka, Japan, 1988.
- 26 A. Fontana et R. Winand, *J. Nucl. Mater.*, 44 (1972) 295.
- 27 R.A. McDonald, G.C. Sinke et D.R. Stull, *J. Chem. Eng. Data*, 7 (1962) 83.
- 28 J. Mercier, 3rd Int. Conf. Chemical Thermodynamics, 8(14) Baden, 1973.
- 29 G. Hatem, B. de Gasquet, M. Gaune-Escard, H. Eslami et J.P. Bros, *J. Cal. Anal. Therm.*, 10 (1979) HT13.
- 30 O. Kubaschewski et B.C. Alcock, dans *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon, New York, 1979.
- 31 G. Hatem, Thèse Doc. Sc. Phys., Université de Aix-Marseille I, Marseille, 1980.
- 32 G. Hatem, *J. Chim. Phys.*, 83(3) (1986) 197.
- 33 S. Hassam-Dalichaouch, Thèse Doc. Sc. Phys., Université de Aix-Marseille I, Marseille, 1985.
- 34 G.A. Bukhalova, V.T. Berezhnaya et A.G. Bergman, *Zh. Neorg. Khim.*, 6–10 (1961) 2359.
- 35 J. Lucas, *J. Mater. Sci.*, 24 (1989) 1.
- 36 T. Ostvold, *High Temp. Sci.*, 4(1) (1972) 51.
- 37 C.J. Barton, W.R. Grimes, H.E. Insley, R.E. Moore et R.E. Thoma, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 666.
- 38 L.M. Toth, A.S. Quist et G.E. Boyd, *J. Phys. Chem.*, 77(11) (1973) 1384.
- 39 J.P. Laval, D. Mercurio-Lavaud et B. Gaudreau, *Rev. Chim. Minér.*, 11 (1974) 742.
- 40 J.P. Laval, B. Frit et B. Gaudreau, *Rev. Chim. Minér.*, 16 (1979) 509.