

CONSTRUCTION D'UN CONDUCTIMETRE ADAPTE A LA DETERMINATION DES DIAGRAMMES D'EQUILIBRE SOLIDE-LIQUIDE. APPLICATION A L'ETUDE DE L'ISOTHERME 65°C DU SYSTEME $H_2O-NaCl-CaCl_2-SrCl_2$

J. BERTHET, R. TENU et J.J. COUNIOUX

Laboratoire de Physico-Chimie Minérale 2, Associé au CNRS No. 116, Université Lyon I, 69622 Villeurbanne (France)

(Reçu le 23 mars 1983)

ABSTRACT

Since the solid-liquid equilibria of water-salt systems can be determined by conductivity, a conductimeter has been built and perfected. By means of a synthetic method, the conductimeter enables fast, comprehensive and accurate determination of isothermal sections of a multi-component system: solubility, solid phase composition, etc.

The method and apparatus have been applied to the study of the quaternary system $H_2O-NaCl-CaCl_2-SrCl_2$. The space diagram of the isotherm at 65°C has been established by the study of two isoplethic sections. Three solid phases are observed at this temperature: the anhydrous sodium chloride and the dihydrates of calcium and strontium chlorides.

RESUME

Un conductimètre adapté à l'étude des solutions aqueuses d'électrolytes concentrées a été construit et mis au point. A l'aide d'une méthode d'étude synthétique, il permet la détermination précise, complète et relativement rapide d'un diagramme d'équilibre solide-liquide de type eau-sels. Les résultats relatifs à l'isotherme 65°C du système quaternaire $H_2O-NaCl-CaCl_2-SrCl_2$ sont présentés à titre d'exemple. Deux coupes isopléthiques du diagramme et les coordonnées du point invariant sont définies. Trois phases solides se manifestent à cette température: $NaCl$, $CaCl_2 \cdot 2 H_2O$ et $SrCl_2 \cdot 2 H_2O$.

Les propriétés macroscopiques d'une phase non-stoechiométrique (gaz, liquide, solution solide) évoluent de façon continue lorsque sa composition est modifiée. Dans un système polyphasé en équilibre thermodynamique, l'apparition ou la disparition d'une ou plusieurs phases se traduit par une nouvelle loi de variation de la composition et, par suite, des propriétés des phases considérées. Ce phénomène peut être exploité afin de déterminer le diagramme des équilibres entre phases.

Le choix de la grandeur physique à mesurer doit tenir compte de la sensibilité de sa variation avec la composition, de la facilité de mise en

oeuvre de l'appareillage correspondant et de la nature des constituants. La conductivité, ou la résistivité, est une grandeur qui semble particulièrement bien adaptée à l'étude des diagrammes d'équilibre solide-liquide de type eau-sels. Dans deux publications antérieures [1,2], nous avons proposé une méthode d'étude isotherme isobare qui permet la détermination complète, précise et relativement rapide des diagrammes d'équilibre d'ordre élevé. Elle consiste en pratique à ajouter progressivement le solvant à un mélange salin, à mesurer la résistivité de la solution et à représenter son évolution en fonction de la quantité de solvant ajoutée. Les courbes obtenues sont caractérisées par des points anguleux et des paliers dont l'exploitation permet la détermination de la nature et des domaines d'existence de chaque phase.

Un dispositif expérimental a été construit et mis au point au laboratoire. Il se compose essentiellement de deux parties. D'une part, le tube laboratoire, déjà décrit [3], qui comprend une jaquette thermostatique et une cellule de conductimétrie. D'autre part, le conductimètre proprement dit, qui a fait l'objet de plusieurs modifications avant sa version définitive.

LE CONDUCTIMÈTRE

L'ensemble de l'appareillage est schématisé dans la Fig. 1. Le pont de mesure, du type Kohlrausch, est alimenté sous une tension alternative à une fréquence audible. La détection de l'équilibre s'effectue au moyen d'un vumètre, pour dégrossir la mesure, et d'un casque à écouteurs pour affiner

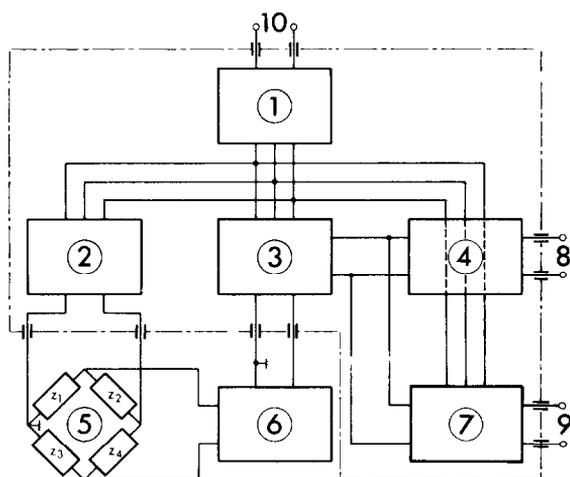


Fig. 1. Schéma de principe du conductimètre. 1, Alimentation stabilisée; 2, générateur; 3, amplificateur sélectif; 4, amplificateur B.F.; 5, pont de mesure; 6, transformateur-écran; 7, amplificateur B.F.; 8, sortie écouteurs; 9, sortie vu-mètre; 10, secteur.

l'équilibrage du pont. Un transformateur-écran est intercalé de façon à séparer le système de détection du générateur.

L'appareillage se compose essentiellement des éléments suivants.

Un générateur. Il est bâti autour du générateur de fonctions 8038 CC d'Intersil. Le débit de ce circuit intégré étant trop faible, il est assisté par un étage suiveur de tension à amplificateur opérationnel μA 741. Les caractéristiques principales de ce générateur sont les suivantes; tension de sortie: 2 V efficace, intensité de sortie: > 2 mA, taux de distorsion: $< 1\%$, fréquence: 2025 ± 100 Hz.

Un amplificateur sélectif. Il est constitué par un amplificateur basse fréquence de gain 10^3 à amplificateur opérationnel μA 741 suivi d'un filtre actif dont le principe a été décrit par Jenkins [4]. La fréquence centrale, la bande passante et le niveau de sortie sont réglables indépendamment.

L'amplificateur BF du vumètre. C'est un montage classique à amplificateur opérationnel μA 741 suivi d'une cellule de redressement et de filtrage qui permet d'attaquer un vumètre Weygand.

L'amplificateur BF des écouteurs. C'est également un amplificateur opérationnel μA 741 à gain variable permettant d'attaquer un casque à écouteur d'impédance 200Ω .

Un pont de mesure (Fig. 1). Les branches z_1 et z_2 sont constituées par une boîte de résistances AOIP, type RD6B. La branche z_3 est formée de l'association en parallèle d'une autre boîte RD6B et d'une boîte de capacités construite au laboratoire qui peut varier de façon continue entre 80 pF et 100 nF . Enfin, z_4 qui correspond à la cellule de mesure et dont la résistance pure peut être mesurée avec une précision relative de l'ordre de 10^{-4} .

ETUDE DU SYSTEME $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{SrCl}_2$

Les binaires de type eau-sel qui composent le système quaternaire ont été bien étudiés et les isothermes 65°C des ternaires contenant l'eau ont déjà été publiées [5]. En revanche, le système $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{SrCl}_2$ n'est pas mentionné dans la littérature. L'étude de l'isotherme 65°C a été effectuée à l'aide de la méthode et de l'appareillage précédemment décrits. Les mélanges sont préparés à partir d'eau bidistillée, de chlorure de sodium anhydre et des hydrates $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ et $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ "Merck pour analyses" ou "Pro-labo R.P." dont la pureté et le degré d'hydratation ont été contrôlés périodiquement par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Le système de coordonnées de Jänecke [6] a été choisi afin de mieux traduire l'évolution d'un mélange au cours d'une mesure et de faciliter une exploitation ultérieure du diagramme. Les compositions sont définies par les variables x , y , u et t qui représentent respectivement les nombres de moles de CaCl_2 , SrCl_2 , NaCl et H_2O pour cent moles de mélange salin anhydre. Le

repère utilisé est un prisme droit ayant pour base un triangle équilatéral; l'axe vertical porte les teneurs en eau.

RESULTATS

Les nappes de cristallisation et les lignes monovariantes isothermes isobares du système sont définies par des coupes isopléthiques dans le diagramme. Le point invariant isotherme isobare fait l'objet d'une étude complémentaire.

La température est fixée à $65 \pm 0,05^\circ\text{C}$ et l'erreur sur la composition est estimée à 0,5% pour les sels et 1% pour l'eau. Les compositions sont exprimées en moles pour cent moles de sels anhydres. Dans les tableaux de résultats, les phases solides successives sont séparées par le symbole /. Elles sont réunies par le symbole + lorsqu'elles sont observées simultanément.

Etude des coupes isopléthiques

Deux coupes ont été effectuées dans le système quaternaire. Leur traces sur le plan des compositions en sels sont indiquées dans la Fig. 4.

Coupe $u = 2x$ (Fig. 2, Tableau 1)

Dans cette section, les mélanges étudiés contiennent deux moles de CaCl_2 par mole de NaCl . Trois phases solides présentent des équilibres avec le liquide: NaCl , $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{SrCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Les domaines de cristallisation de NaCl et de $\text{SrCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ purs et leur domaine de coprécipitation ont été entièrement définis par conductimétrie. La Fig. 4 présente, à titre d'exemple, l'évolution de la résistivité d'une solution (a) en fonction de la teneur en eau du mélange. Les brisures observées permettent de déterminer les quantités d'eau nécessaires à la dissolution totale de $\text{SrCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ puis NaCl .

Coupe $x = y$ (Fig. 3, Tableau 2)

Les mélanges contiennent les chlorures de calcium et de strontium en proportions équimolaires. Les phases solides qui se manifestent sont les mêmes que précédemment: NaCl , $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{SrCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Les domaines de précipitation et de coprécipitation de NaCl et $\text{SrCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ont été délimités. L'analyse conductimétrique d'un mélange (b) est détaillée dans la Fig. 4.

Système quaternaire

La Fig. 5 représente la projection des lignes monovariantes sur le plan des compositions en sels. Les valeurs numériques correspondantes sont

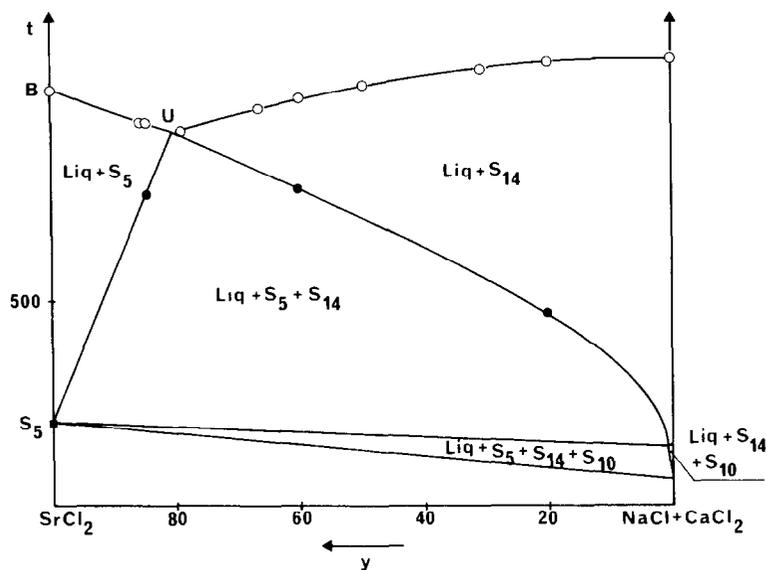


Fig. 2. Coupe isopléthique $u = 2x$. $S_5 = \text{SrCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; $S_{10} = \text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; $S_{14} = \text{NaCl}$; Liq = liquide. ○, Solubilité; ●, autres changements de phases.

regroupées dans le Tableau 3. L'isotherme complète est représentée en perspective cavalière dans les Fig. 6a et 6b. Au total, trois phases solides en équilibre avec la solution sont observées à 65°C: le chlorure de sodium et les dihydrates des chlorures de calcium et de strontium.

TABLEAU 1
Coupe isopléthique $u = 2x$

Point invariant	Composition en sel		Teneur en eau t		Phases solides en équilibre ^a
	CaCl ₂ x	SrCl ₂ y	Solu- bilité	Autres changements de phases	
B	0	100	1013		S_5
	4,85	85,59	935		S_5
	5,20	84,44	938	759	$S_5/S_5 + S_{14}$
U(v.e.) ^b	6,6	80,3	915		$S_5 + S_{14}$
	6,98	79,04	909		S_{14}
	11,12	66,53	971		S_{14}
	13,36	59,95	996	772	$S_{14}/S_{14} + S_5$
	16,25	49,96	1026		S_{14}
	23,08	30,78	1062		S_{14}
	26,66	20,05	1079	468	$S_{14}/S_{14} + S_5$
	33,33	0	1090		S_{14}

^a $S_5 = \text{SrCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; $S_{14} = \text{NaCl}$.

^b v.e. = Valeur extrapolée.

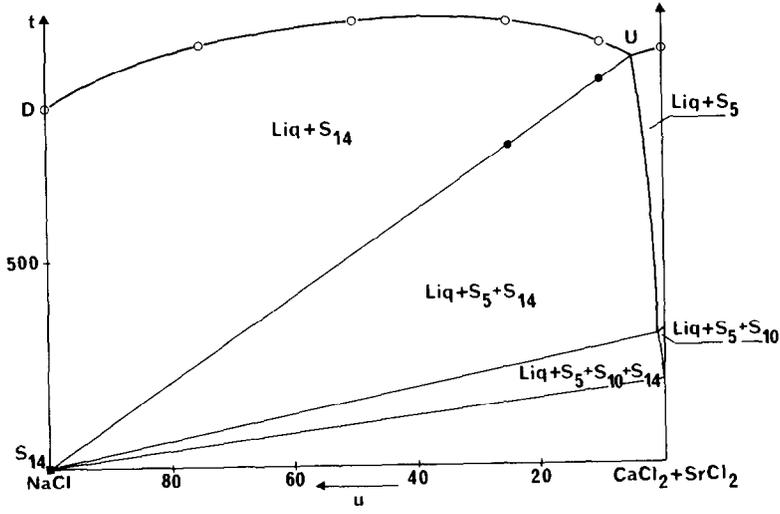


Fig. 3. Coupe isopléthique $x = y$. $S_5 = SrCl_2 \cdot 2 H_2O$; $S_{10} = CaCl_2 \cdot 2 H_2O$; $S_{14} = NaCl$; Liq = liquide. \circ , Solubilité; \bullet , autres changements de phases.

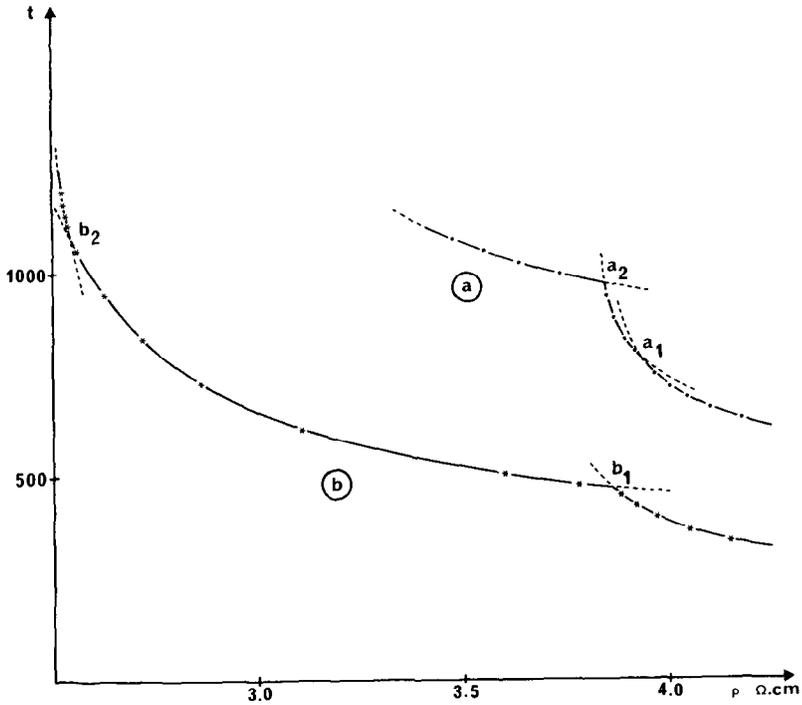


Fig. 4. Courbes conductimétriques des mélanges a et b. Mélange a: $x = 26,7$; $y = 20,1$
Mélange b: $x = 48,5$; $y = 48,5$.

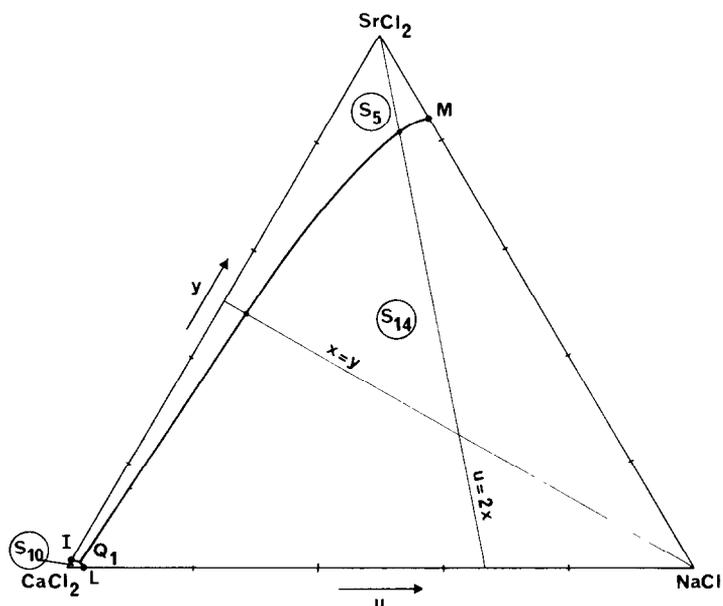
TABLEAU 2

Coupe isopléthique $x = y$

Point invariant	Composition en sel		Teneur en eau t		Phases solides en équilibre ^a
	CaCl ₂ x	SrCl ₂ y	Solubilité	Autres changements de phases	
D	0	0	868		S ₁₄
	12,55	12,51	1018		S ₁₄
	25,00	25,00	1075		S ₁₄
	37,53	37,53	1068	774	S ₁₄ /S ₁₄ + S ₅
	44,98	45,00	1017	928	S ₁₄ /S ₁₄ + S ₅
U(v.e.) ^b	47,4	47,4	970		S ₁₄ + S ₅
	48,49	48,48	974	789	S ₅ /S ₁₄ + S ₅
	50,03	49,97	999		S ₅

^a S₅ = SrCl₂ · 2 H₂O; S₁₄ = NaCl.^b v.e. = Valeur extrapolée.

Trois lignes monovariantes sont définies:

LQ₁: liquide \rightleftharpoons NaCl + CaCl₂ · 2 H₂OIQ₁: liquide \rightleftharpoons CaCl₂ · 2 H₂O + SrCl₂ · 2 H₂OMQ₁: liquide \rightleftharpoons NaCl + SrCl₂ · 2 H₂OUn seul point invariant Q₁ apparaît à cette température. Il correspond àFig. 5. Trace des coupes isopléthiques et projection des lignes monovariantes sur le plan des compositions en sel. S₅ = SrCl₂ · 2 H₂O; S₁₀ = CaCl₂ · 2 H₂O; S₁₄ = NaCl.

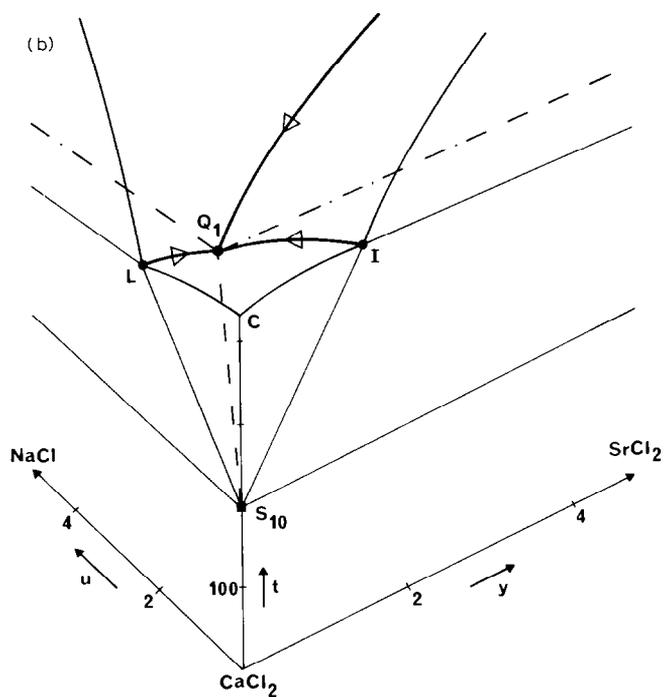
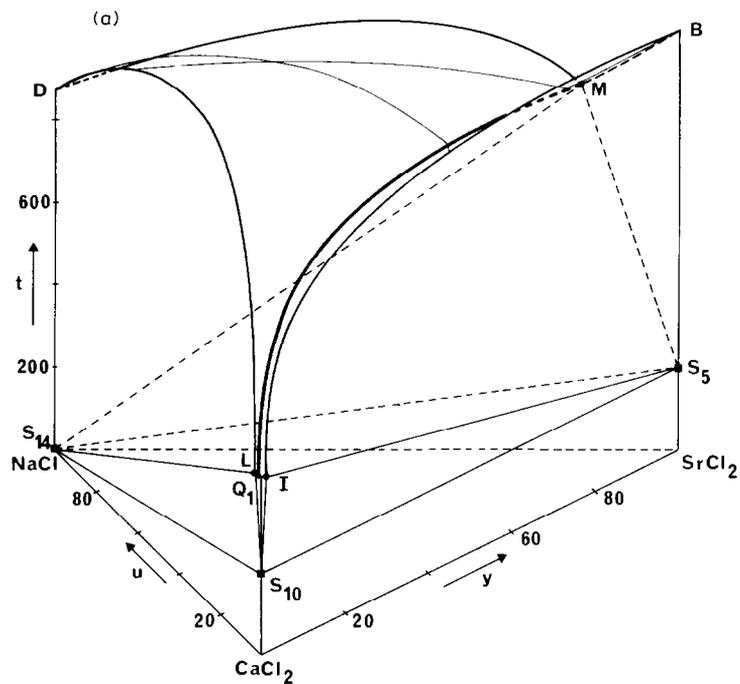


Fig. 6. (a) Diagramme spatial $S_5 = \text{SrCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; $S_{10} = \text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; $S_{14} = \text{NaCl}$. (b) Diagramme spatial. Domaine riche en chlorure de calcium et point invariant Q_1 . $S_{10} = \text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

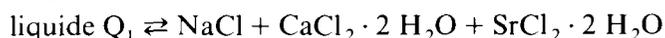
TABLEAU 3

Lignes monovariantes

Point invariant	Composition en sel		Teneur en eau t	Phases solides en équilibre ^a
	CaCl ₂	SrCl ₂	Solubilité	
	x	y		
M	0	84,5	890	S ₅ + S ₁₄
L	97,7	0	430	S ₁₀ + S ₁₄
I	98,5	1,5	445	S ₅ + S ₁₀
	47,4	47,4	970	S ₅ + S ₁₄
	6,6	80,3	915	S ₅ + S ₁₄
Q ₁	98,0	0,5	420	S ₅ + S ₁₀ + S ₁₄

^a S₅ = SrCl₂ · 2 H₂O; S₁₀ = CaCl₂ · 2 H₂O; S₁₄ = NaCl.

l'équilibre:



Le point Q₁ est le sommet de la pyramide à quatre phases Q₁S₅S₁₀S₁₄. Les triangles Q₁S₁₀S₁₄ et Q₁S₅S₁₀ correspondent à d'étroits domaines de composition en sels. De plus, au voisinage du point Q₁, les solutions riches en chlorure de calcium sont très visqueuses et leur analyse par conductimétrie devient très difficile. En revanche, la face Q₁S₅S₁₄ de la pyramide a pu être étudiée sans difficulté et son équation a été déterminée. Par suite, les coordonnées du point Q₁ ont pu être précisées.

CONCLUSION

Les diagrammes d'équilibre isotherme isobare peuvent être déterminés de façon relativement rapide à l'aide d'une méthode synthétique qui consiste à suivre les variations d'une propriété lorsque les compositions globales d'une série de mélanges évoluent. Dans le cas d'un système de type eau-sels, la mesure de la conductivité de la solution permet, en général, de bien définir les courbes d'équilibre solide-liquide ou liquide-liquide.

Dans cette optique, un conductimètre adapté à l'étude des solutions concentrées d'électrolytes a été construit et mis au point. Cet appareillage a été utilisé pour la détermination de l'isotherme 65°C du système quaternaire H₂O-NaCl-CaCl₂-SrCl₂. Deux coupes isopléthiques du diagramme sont définies et l'isotherme complète est tracée. Trois phases solides sont mises en évidence: le chlorure de sodium anhydre et les dihydrates des chlorures de calcium et de strontium. Le domaine de précipitation du chlorure de strontium dihydraté apparaît avec une importance moyenne entre la nappe de cristallisation très étendue du chlorure de sodium et celle très réduite du dihydrate du chlorure de calcium.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Tenu, J.J. Counioux et R. Cohen-Adad, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3-4 (1979) 84.
- 2 R. Tenu et J.J. Counioux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5-6 (1979) 155.
- 3 M. Bouchacourt, Thèse de Spécialité, 1976, Lyon, No. 494.
- 4 J. Jenkins, *Electronics*, 11 (1972) 110.
- 5 R. Tenu et J.J. Counioux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1 (1979) 496.
- 6 E. Jänecke, *Z. Phys. Chem.*, 51 (1906) 132.