

Analyse conductimétrique automatisée des équilibres solide–liquide

Jacques Berthet, Jean-Jacques Counioux

Laboratoire de Physico-Chimie minérale II, U.A. CNRS n° 116, Université Lyon I, 43, Bd. du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex (France)

(Reçu le 8 avril 1991)

Abstract

In order to study solid–liquid equilibria in multicomponent electrolyte systems, an automated conductimetric analysis device has been built and perfected.

The principles of design and working are based on conductivity measurements in polyphased mixtures, without removing samples, either in the stirred mixture or in the decanted clear solution.

Under these conditions, experimental determinations of phase transformations can be optimized and accurate results may be rapidly obtained.

All the features of an isothermal section in a phase diagram may be deduced from such measurements. As an illustration, the ternary systems water–ammonium chloride–sodium chloride and water–magnesium chloride–calcium chloride have been established respectively at 15 and 25 °C.

Résumé

Un dispositif d'analyse conductimétrique automatisée, adapté à l'étude des équilibres solide–liquide dans les systèmes d'électrolytes multiconstitués, a été conçu et mis au point.

Son principe original est basé sur le pilotage de mesures de conductivité in situ dans des mélanges polyphasés.

Toutes les caractéristiques d'un diagramme d'équilibre peuvent ainsi être déterminées dans des conditions optimales. A titre d'exemple, les isothermes des ternaires H₂O–NH₄Cl–NaCl et H₂O–MgCl₂–CaCl₂ ont été établies respectivement à 15 et 25 °C.

INTRODUCTION

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 phase se traduit par une nouvelle loi de variation de la composition et, par suite, des propriétés de la phase considérée. 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 est une grandeur qui semble particulièrement bien adaptée à l'étude des diagrammes d'équilibre solide-liquide de type eau-sels [1,2]. Dans deux publications antérieures [3,4], 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 conductivité 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 dont l'exploitation permet la détermination de la nature et des domaines d'existence de chaque phase.

L'ANALYSE CONDUCTIMETRIQUE AUTOMATIQUE

L'originalité de la technique présentée réside dans le pilotage automatique de mesures conductimétriques in situ dans des mélanges polyphasés.

Le dispositif expérimental a été conçu et réalisé de façon à éliminer les risques de détremement et de cristallisation parasite inhérents aux opérations de prélèvement, mettre en oeuvre et contrôler des traitements thermiques éventuels, alléger et optimiser l'étude expérimentale.

Selon la nature du système étudié, les analyses peuvent être programmées en modes "continu" ou "séquentiel", décrits dans le paragraphe consacré à la conduite d'une mesure.

Dispositif expérimental

Il est schématisé sur la Fig. 1 et se compose essentiellement d'un réacteur, d'un conductimètre TACUSSEL CD 810, d'une burette automa-

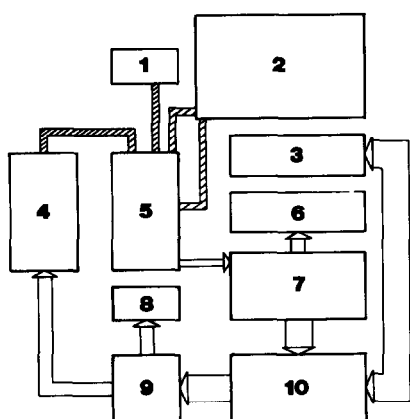


Fig. 1. Dispositif expérimental: 1, thermomètre numérique AOIP TNL 6205; 2, thermostat LAUDA K4R; 3, terminal SILENT 700; 4, burette automatique METROHM 655; 5, réacteur; 6, enregistreur SEFRAM SR; 7, conductimètre TACUSSEL CD 810; 8, agitateur magnétique; 9, interface de commande; 10, micro ordinateur.

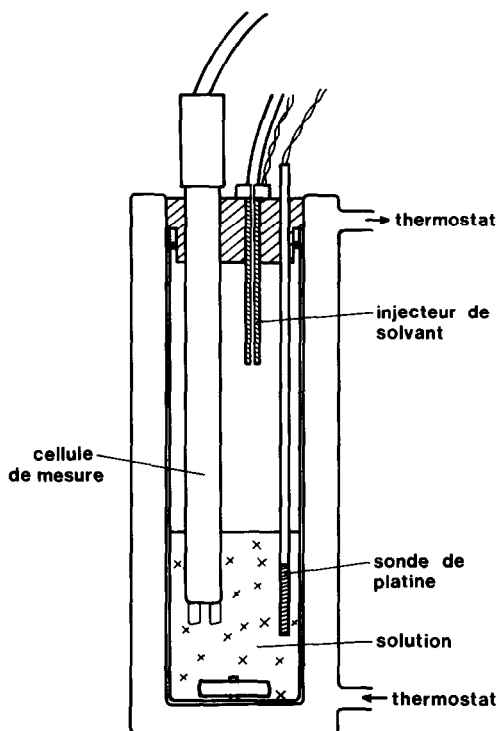


Fig. 2. Réacteur.

tique METROHM 655, d'un enregistreur SEFRAM SR et d'un microordinateur.

Le réacteur (Fig. 2)

Le réacteur est constitué d'un tube laboratoire amovible placé dans une jaquette thermostatique à circulation. Ces deux éléments sont en verre Pyrex afin de permettre les contrôles visuels en cours d'analyse. Le tube laboratoire est fermé par une pièce usinée en nylon qui sert de support à la cellule de mesure, à l'injecteur de solvant et à la sonde à résistance de platine. L'agitation du mélange est assurée par un barreau aimanté enrobé de téflon.

Deux types d'injecteurs interchangeables sont utilisables.

(i) pour les essais "en continu", l'injecteur est un simple tube capillaire en verre qui plonge dans la solution;

(ii) pour les essais en mode "séquentiel", l'injecteur est constitué par un tube capillaire en téflon sur lequel est bobinée une résistance chauffante, ce qui permet d'éviter la formation d'un bouchon de solvant cristallisé à son extrémité lors des manipulations aux basses températures. La résistance est alimentée sous une tension continue réglable en fonction de la température de travail.

Le système de commande automatique et d'acquisition de données

Il se compose d'un microordinateur et d'une interface de commande constituée de relais REED et de relais statiques OPTO 22.

Le microordinateur est construit autour d'une carte Texas Instruments TM 990/E152 et d'un terminal imprimant SILENT 700.

L'acquisition des données est assurée par l'intermédiaire de l'option sortie numérique BCD du conductimètre.

Conduite d'une mesure

Le mélange de départ est préparé par pesée des constituants dans le tube laboratoire qui est ensuite installé dans la jaquette thermostatique. Lorsque l'équilibre thermique est atteint, le solvant est introduit progressivement en mode séquentiel ou continu.

Fonctionnement en mode séquentiel

Lorsque les phases solide et liquide se séparent facilement par décantation, les mesures de conductivité peuvent être effectuées dans la solution claire en équilibre thermodynamique. Dans ces conditions, le mode séquentiel, dont l'organigramme est présenté dans la Fig. 3 est utilisé.

De petites quantités de solvant modulables ΔV sont introduites successivement dans le tube laboratoire. Après chaque ajout, la conductivité σ du mélange agité est mesurée à intervalles réguliers ΔT_1 . L'équilibre thermodynamique est supposé atteint lorsque l'écart entre deux mesures consécutives est inférieur à une valeur $\Delta\sigma$ fixée à l'avance en fonction du système étudié. L'agitation est alors interrompue et des mesures périodiques ΔT_2 de la conductivité sont effectuées au cours de la décantation. Lorsque deux valeurs consécutives identiques sont obtenues, le résultat est imprimé et un nouvel ajout de solvant est commandé. Le processus est reconduit automatiquement jusqu'à la valeur maximale V_{\max} de solvant à ajouter qui a été fixée au départ.

Fonctionnement en mode continu

L'agitation est maintenue en permanence et le solvant est injecté de façon continue à la vitesse choisie. La conductivité du mélange mono- ou polyphasé est enregistrée en fonction du volume de liquide introduit.

Ce mode de fonctionnement est toujours utilisable lorsque les cinétiques de dissolution sont suffisantes. Il est particulièrement bien adapté aux mélanges qui décantent lentement, en particulier dans le cas de solutions visqueuses.

Exploitation des résultats

Selon le mode de fonctionnement utilisé, la courbe exprimant l'évolution de la conductivité en fonction du volume de solvant introduit est enregistrée

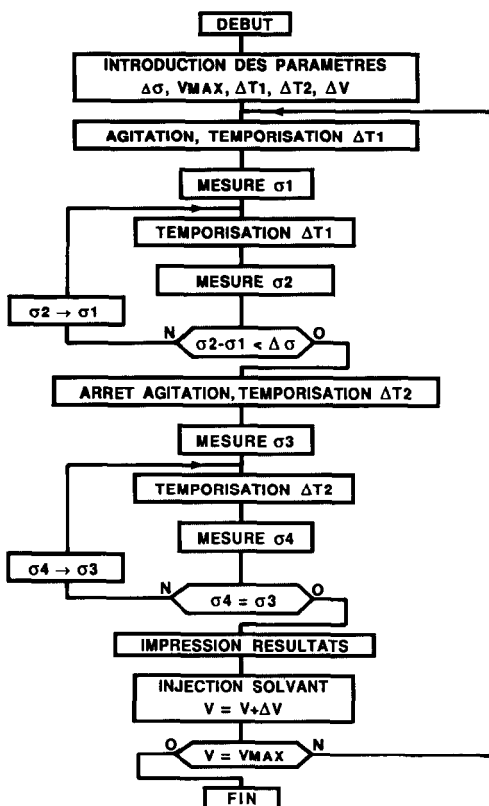


Fig. 3. Organigramme du fonctionnement en mode séquentiel.

directement ou tracée à partir des valeurs numériques obtenues. Les différents changements de phases et la composition globale du système correspondante sont déterminés par une exploitation graphique des résultats.

Cette technique est applicable aux systèmes binaires et d'ordre supérieur. Elle a été testée avec succès sur de nombreux électrolytes et nous présentons, à titre d'exemple, l'étude isotherme des ternaires de type eau-sels.

APPLICATION A L'ETUDE DES SYSTEMES TERNAIRES

Afin d'illustrer les modes de fonctionnement continu et séquentiel du dispositif expérimental, nous avons étudié les systèmes eau-chlorure d'ammonium-chlorure de sodium et eau-chlorure de magnésium-chlorure de calcium, respectivement à 15 et 25°C.

Dans les tableaux qui regroupent les résultats numériques, les phases solides observées simultanément sont reliées par le symbole +. Le signe / sépare les composés qui se manifestent successivement. La température est définie à 0,1°C près et la précision sur la composition massique est de l'ordre de 1% pour l'eau et 0,5% pour les sels.

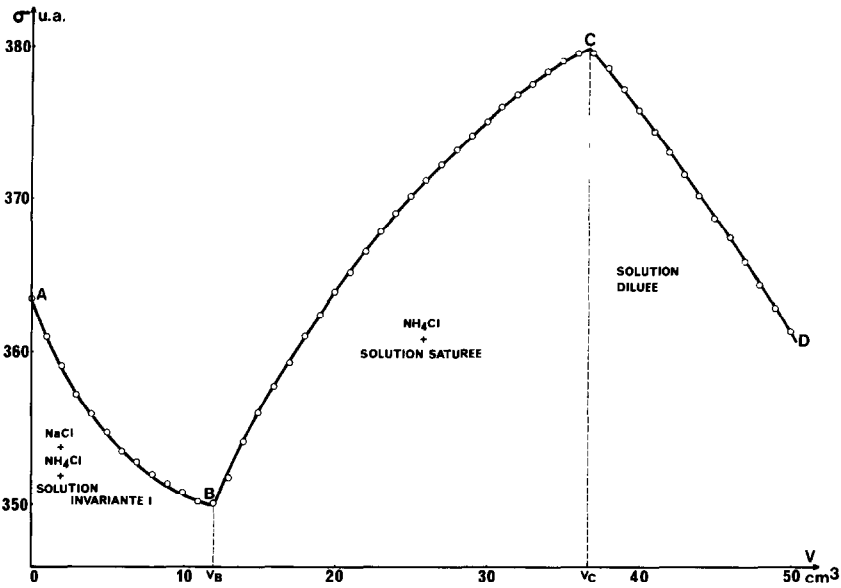


Fig. 4. Exemple de courbe obtenue en mode séquentiel.

Système $H_2O-NH_4Cl-NaCl$

L'isotherme $15^\circ C$ de ce système, qui a fait l'objet de travaux antérieurs [5,7], a été analysée en mode séquentiel. A titre d'exemple, la Fig. 4

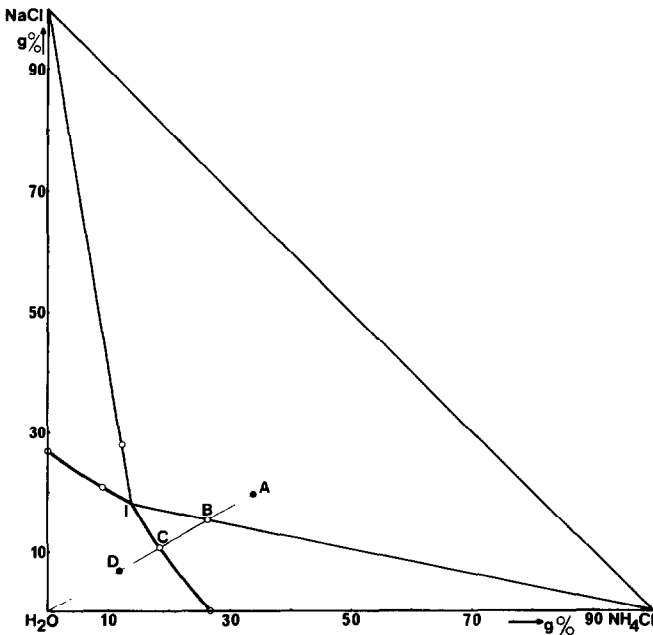


Fig. 5. Système $H_2O-NH_4Cl-NaCl$; isotherme $15^\circ C$.

TABLEAU 1

Système $H_2O-NH_4Cl-NaCl$; isotherme $15^\circ C$ ^a

w NaCl ^a	w NH_4Cl ^a	Nature des domaines limites
0,0000	0,2627	$NH_4Cl + liq/liq$
0,1080	0,1848	$NH_4Cl + liq/liq$
0,1542	0,2639	$NH_4Cl + NaCl + liq I/NH_4Cl + liq$
0,2082	0,8930	$NaCl + liq/liq$
0,2663	0,0000	$NaCl + liq/liq$
0,2806	0,1204	$NaCl + NH_4Cl + liq I/NaCl + liq$

^a w: Fraction massique.

représente la courbe obtenue par addition d'eau pure à un mélange ternaire A dont la composition est repérée sur la Fig. 5. La branche AB correspond à la dissolution simultanée des deux chlorures. Au point B, le chlorure de sodium disparaît et la solubilisation progressive du chlorure d'ammonium est suivie jusqu'au point C. La courbe CD traduit l'évolution de la conductivité lorsque la solution saturée C est diluée.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 1 et reportés sur la Fig. 5. L'analyse des deux mélanges ternaires nous a permis de confirmer la nature des phases solides qui se manifestent, de délimiter les domaines de stabilité mono-, di- et triphasé et de déterminer la composition de la solution invariante.

Système $H_2O-MgCl_2-CaCl_2$

L'étude expérimentale de ce système met en jeu des mélanges visqueux constitués de solides finement dispersés en suspension et dont la décantation est lente. C'est pourquoi, les mesures ont été effectuées en mode continu et la Fig. 6 donne un exemple des courbes ainsi obtenues. Dans ce cas, de l'eau pure est ajoutée de façon lente et régulière à un mélange I dont le point représentatif a été reporté sur la Fig. 8. La partie de courbe IJ correspond à une solution saturée en un sel double dodécahydraté $CaCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O$. A partir de J apparaît l'hexahydrate du chlorure de magnésium et la solution reste doublement saturée jusqu'à K où disparaît l'hydrate du sel double. Les branches KL et LM traduisent successivement la dissolution de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ et la dilution de la solution saturée.

Une étude systématique de l'isotherme $25^\circ C$ a permis de définir avec précision les différents domaines de solubilité qui avaient été établis antérieurement [8-11] de façon fragmentaire et souvent peu précise par les méthodes traditionnelles. Les résultats numériques sont rassemblés dans les Tableaux 2 et 3 et exploités graphiquement dans les Figs. 7 et 8. Ces figures représentent respectivement le diagramme des équilibres stables et

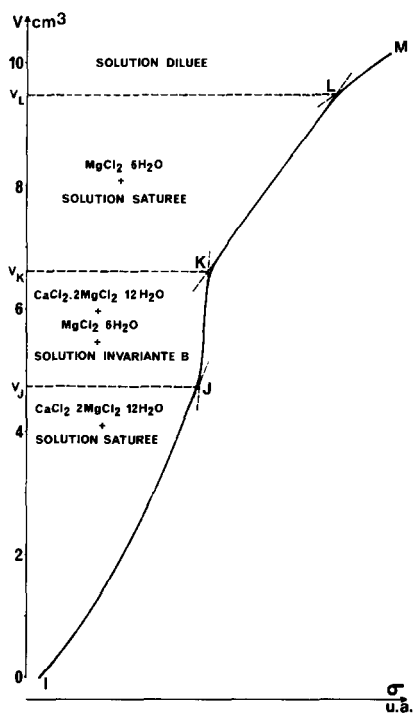


Fig. 6. Exemple de courbe obtenue en mode continu.

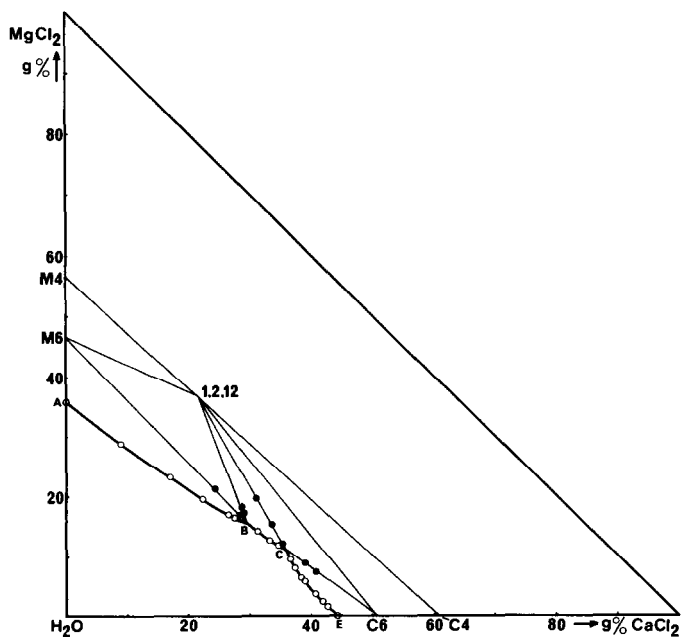


Fig. 7. Système $\text{H}_2\text{O}-\text{MgCl}_2-\text{CaCl}_2$; isotherme 25°C équilibres stables: C4, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; C6, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; M4, $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; M6, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 1·2·12, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

TABLEAU 2

Système $H_2O-MgCl_2-CaCl_2$; isotherme $25^\circ C^a$

w $MgCl_2$	w $CaCl_2$	Nature des domaines limites	
0,0000	0,4436	C6 + liq/liq	
0,0000	0,4814	C4 α + liq/liq	*
0,0000	0,5155	C4 γ + liq/liq	*
0,0097	0,4995	C4 β + liq/liq	*
0,0171	0,4255	C6 + liq/liq	
0,0196	0,4870	C4 β + liq/liq	*
0,0238	0,4183	C6 + liq/liq	
0,0273	0,4795	C4 β + liq/liq	*
0,0295	0,5188	1·2·12 + C4 β + liq D/C4 β + liq	*
0,0317	0,4116	C6 + liq/liq	
0,0362	0,4699	C4 β + liq/liq	*
0,0366	0,4060	C6 + liq/liq	
0,0371	0,4687	C4 β + liq/liq	*
0,0395	0,4380	C4 α + liq/liq	*
0,0418	0,4640	C4 β + liq/liq	*
0,0433	0,4800	1·2·12 + C4 β + liq D/C4 β + liq	*
0,0541	0,4510	1·2·12 + liq/liq	*
0,0583	0,3890	C6 + liq/liq	
0,0642	0,3843	C6 + liq/liq	
0,0648	0,4321	1·2·12 + liq/liq	*
0,0665	0,4432	1·2·12 + C4 β + liq D/1·2·12 + liq	*
0,0704	0,4220	1·2·12 + liq/liq	*
0,0725	0,4182	1·2·12 + liq/liq	*
0,0732	0,4385	1·2·12 + C4 β + liq D/1·2·12 + liq	*
0,0812	0,3748	C6 + liq/liq	
0,0854	0,3972	1·2·12 + liq/liq	*
0,0859	0,3964	1·2·12 + liq/liq	*
0,0864	0,3720	C6 + liq/liq	
0,0904	0,3891	1·2·12 + C6 + liq C/C6 + liq	*
0,0917	0,4232	1·2·12 + C4 β + liq D/1·2·12 + liq	*
0,0946	0,3669	C6 + liq/liq	
0,0976	0,3783	1·2·12 + C6 + liq C/C6 + liq	*
0,1186	0,3474	1·2·12 + liq/liq	
0,1209	0,3540	1·2·12 + C6 + liq C/1·2·12 + liq	
0,1281	0,3325	1·2·12 + liq/liq	
0,1413	0,3130	1·2·12 + liq/liq	
0,1518	0,3362	1·2·12 + C6 + liq C/1·2·12 + liq	
0,1637	0,2750	M6 + liq/liq	
0,1695	0,2848	M6 + 1·2·12 + liq B/M6 + liq	
0,1696	0,2663	M6 + liq/liq	
0,1726	0,2903	1·2·12 + liq/M6 + 1·2·12 + liq B	
0,1771	0,2781	M6 + 1·2·12 + liq B/M6 + liq	
0,1828	0,2870	1·2·12 + liq/M6 + 1·2·12 + liq B	
0,1962	0,3081	1·2·12 + C6 + liq C/1·2·12 + liq	
0,1970	0,2231	M6 + liq/liq	
0,2140	0,2424	M6 + 1·2·12 + liq B/M6 + liq	
0,2327	0,1690	M6 + liq/liq	
0,2881	0,0916	M6 + liq/liq	
0,3568	0,0000	M6 + liq/liq	

^a w: Fraction massique; *: équilibre métastable; C4: $CaCl_2 \cdot 4H_2O$; C6: $CaCl_2 \cdot 6H_2O$; M6: $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; 1·2·12: $CaCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O$.

TABLEAU 3

Système $\text{H}_2\text{O}-\text{MgCl}_2-\text{CaCl}_2$; points invariants de l'isotherme 25°C ^a

Points invariants	w MgCl_2	w CaCl_2	Phases solides en équilibre avec la solution
A	0,3568	0,0000	M6
B	0,1560 *	0,2970 *	M6 + 1.2.12
C	0,1100 *	0,3590 *	1.2.12 + C6
D **	0,0054 *	0,4520 *	1.2.12 + C4 β
E	0,0000	0,4436	C6
F **	0,0000	0,4814	C4 α
G **	0,0000	0,5100 *	C4 β
H **	0,0000	0,5155	C4 γ

^a w: Fraction massique; *: équilibre métastable; **: valeur extrapolée; C4: $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; C6: $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; M6: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 1·2·12: $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

une vue agrandie du domaine où des courbes métastables ont été obtenues. La technique utilisée permet, en effet, d'étudier, dans certains cas de façon sélective, des équilibres métastables au moyen d'un mode opératoire approprié.

En définitive, trois phases solides présentent des équilibres stables avec la solution: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CaCl}_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. De plus, nous avons pu observer des équilibres métastables qui font intervenir

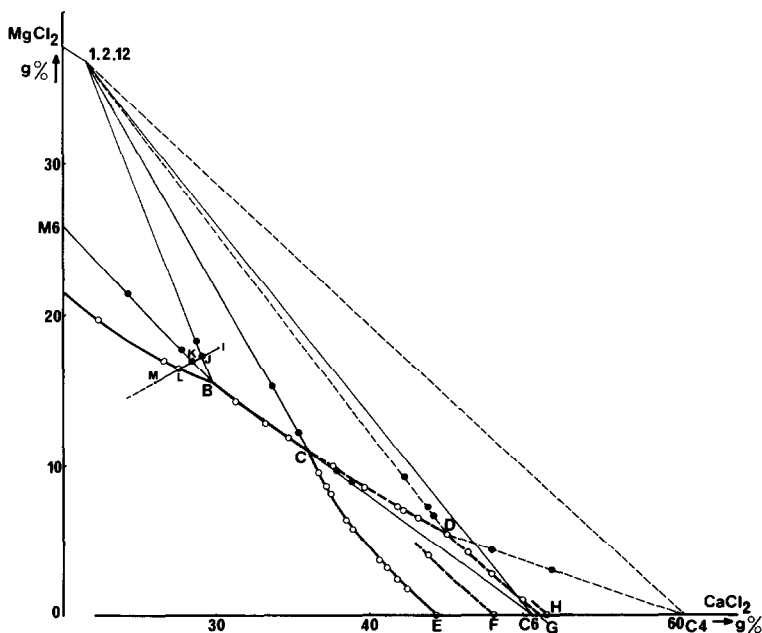


Fig. 8. Système $\text{H}_2\text{O}-\text{MgCl}_2-\text{CaCl}_2$; isotherme 25°C diagramme partiel: C4, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; C6, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; M6, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 1·2·12, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

le sel double dodécahydraté et les trois variétés allotropiques du tétrahydrate du chlorure de calcium.

CONCLUSION

Un dispositif d'analyse conductimétrique automatisée, adapté à l'étude des équilibres solide-liquide dans les systèmes multiconstitués, a été construit et mis au point. Son principe original est basé sur le pilotage de mesures de conductivité in situ dans des mélanges polyphasés, ce qui permet l'analyse de milieux visqueux, de suspensions fines et élimine les risques de détirement et de cristallisations parasites inhérents aux opérations de prélèvement des techniques classiques.

Les performances de l'appareillage sont illustrées par une étude isotherme des systèmes ternaires eau-chlorure d'ammonium-chlorure de sodium et eau-chlorure de magnésium-chlorure de calcium, respectivement à 15 et 25 °C.

D'une façon générale, la technique est caractérisée par une grande souplesse d'utilisation et un large champ d'application. Le pilotage des analyses réduit considérablement les manipulations et la durée de l'expérimentation dans des conditions opératoires optimales. L'exploitation des résultats ainsi obtenus permet la détermination complète et précise de toutes les caractéristiques d'une isotherme dans un système ternaire ou d'ordre supérieur.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Berthet, R. Tenu et J.J. Counieux, *Thermochim. Acta*, 68 (1983) 145-154.
- 2 J. Berthet et J.J. Counieux, 12èmes JEEP, Bordeaux (1984) 21 mars 1986
- 3 R. Tenu, J.J. Counieux et R. Cohen-Adad, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3/4 (1979) 84.
- 4 R. Tenu et J.J. Counieux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5/6 (1979) 155.
- 5 P.P. Fedotieff, *Z. Phys. Chem.*, 49 (1904) 168.
- 6 P. Mondain-Monval, *C.R. Acad. Sci. Fr.*, 174 (1922) 1014.
- 7 E. Toporescu, *C.R. Acad. Sci. Fr.*, 174 (1922) 870.
- 8 W.B. Lee et A.G. Egerton, *J. Chem. Soc.*, (1933) 706-716.
- 9 C.A. Bury et E.R.H. Davis, *J. Chem. Soc.*, (1933) 701-705.
- 10 N.S. Kurnakov et A.V. Nicolaev, *Isv. Akad. Nauk SSSR*, (1983) 403-414.
- 11 V.G. Shevchuk et M.I. Vaisfel'd, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 12 (4) (1967) 560-562.