

Les systèmes ternaires fondus $\text{BaF}_2\text{-MF-ZrF}_4$ détermination calorimétrique de l'enthalpie d'excès. Partie 2. M est Li, K

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

*Institut Universitaire des Systèmes Thermiques Industriels associé au CNRS N°1168, Av.
Escadrille Normandie Niemen, 13397 Marseille Cedex 20 (France)*

(Reçu le 16 mars 1993; accepté le 23 mars 1993)

Résumé

Nous présentons dans ce travail nos résultats relatifs à la mesure par calorimétrie haute-température des enthalpies de formation des deux systèmes ternaires $\text{BaF}_2\text{-KF-ZrF}_4$ et $\text{BaF}_2\text{-LiF-ZrF}_4$. La température expérimentale est voisine de 1173 K pour chaque section de ces deux systèmes.

Les méthodes de mélange utilisées, “chutes directes” ou “chutes indirectes”, ont été sélectionnées en fonction des propriétés physicochimiques des sels.

Les résultats sont comparés à ceux du système $\text{BaF}_2\text{-NaF-ZrF}_4$.

Pour chaque système les enthalpies de formation des mélanges sont très négatives et sont interprétées en terme de formation d'ions complexes.

Calorimetric determination of enthalpy of formation for $\text{BaF}_2\text{-MF-ZrF}_4$ liquid ternary mixtures. Part 2. M is Li, K

Abstract

The enthalpies of formation of liquid $\text{BaF}_2\text{-KF-ZrF}_4$ and $\text{BaF}_2\text{-LiF-ZrF}_4$ ternary mixtures were measured calorimetrically at 1173 K.

The mixing procedures used, the “direct drop” or “indirect drop” methods, were selected in accordance with the physicochemical properties of the systems.

The results are compared with those previously obtained for the liquid $\text{BaF}_2\text{-NaF-ZrF}_4$ ternary system. For all systems, enthalpies of mixing are found to be strongly exothermic; these results are analysed in terms of formation of complex ions in the liquid mixtures.

* Correspondant.

INTRODUCTION

L'enthalpie de formation d'un mélange 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].

Pour les systèmes liquides dans lesquels les constituants sont totalement dissociés en leurs ions ($\text{ANO}_3\text{-BNO}_3$, ACl-BCl , ..., A et B sont des métaux alcalins), les interactions ioniques ne sont en général pas trop perturbées lors du mélange, en conséquence l'enthalpie d'excès est relativement faible [3, 4]; elle traduit, d'un point de vue énergétique, le réarrangement des ions autour d'un ion central [5, 6].

Pour les systèmes dans lesquels l'un des constituants n'est pas totalement dissocié comme: $\text{BiCl}_3\text{-MCl}$, $\text{ZrF}_4\text{-NaF}$, LiF-NaF-NF_4 ($\text{N} = \text{Zr, Th}$), de nombreux travaux [7–10] ont montré que BiCl_3 ou ZrF_4 ne sont pas totalement dissociés en ions Bi^{3+} ou Zr^{4+} , l'enthalpie de formation des mélanges $\text{BiCl}_3\text{-KCl}$ [11], $\text{ZrF}_4\text{-MF}$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$) [12], $\text{BaF}_2\text{-NaF-ZrF}_4$ [13] est très négative du fait de la formation dans le liquide de nouvelles espèces par associations d'ions.

Nous avons abordé depuis quelques années l'étude de ce dernier type de systèmes, ils présentent un intérêt à la fois théorique et appliqué puisque les mélanges contenant du fluorure de zirconium ont la propriété de vitrifier lorsqu'ils sont refroidis rapidement, les verres ainsi obtenus ont des propriétés optiques remarquables [14].

Nous présentons dans cet article nos mesures calorimétriques de l'enthalpie de formation des systèmes ternaires fondus $\text{BaF}_2\text{-MF-ZrF}_4$, ($\text{M} = \text{Li, K}$), les résultats seront comparés à ceux précédemment publiés pour le système $\text{BaF}_2\text{-NaF-ZrF}_4$ [13].

SYSTEMES BINAIRES

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 mélanges binaires: $\text{BaF}_2\text{-MF}$, $\text{ZrF}_4\text{-MF}$ ($\text{M} = \text{Li, K}$), $\text{BaF}_2\text{-ZrF}_4$, est nécessaire à la fois pour calculer à partir de nos valeurs expérimentales l'enthalpie de formation du mélange ternaire [13], mais aussi pour calculer cette grandeur à partir de différents modèles de solution [15].

BaF₂-MF

L'enthalpie de mélange a été mesurée par Hong et Kleppa [16], à la température de 1354 K et sur le domaine concentration $0 < x(\text{BaF}_2) < 0,6$.

TABLEAU 1

Coefficients des systèmes binaires

Système	$a/\text{kJ mol}^{-1}$	$b/\text{kJ mol}^{-1}$	$c/\text{kJ mol}^{-1}$
BaF ₂ -LiF	-8,886	-0,962	0
BaF ₂ -KF	-14,702	-1,774	-1,238

Les résultats expérimentaux sont représentés par l'équation

$$\Delta_{\text{mix}}H = x_2(1 - x_2)(a + bx_2 + cx_2^2) \quad x_2 = x(\text{BaF}_2)$$

Les coefficients, a , b et c sont donnés dans le Tableau 1.

BaF₂-ZrF₄

Pour ce système seules nos mesures de l'enthalpie partielle de ZrF₄ et de BaF₂ dans un mélange de composition $x(\text{ZrF}_4) = 0,6$ et à la température de 1023 K, sont disponibles dans la littérature [13]. Ces valeurs sont représentées par l'équation

$$\Delta_{\text{mix}}H = -143,7(x_2 - x_2^3) \text{ kJ mol}^{-1} \quad x_2 = x(\text{BaF}_2)$$

MF-ZrF₄

Comme pour le précédent système, seules nos mesures de l'enthalpie de formation des mélanges liquides, LiF-ZrF₄ à $T = 1173$ K et KF-ZrF₄ à 1160 K, sont disponibles dans la littérature [12]. Les valeurs expérimentales sont bien représentées par les équations

$$\Delta_{\text{mix}}H = 4W(x_1 - x_1^4) \text{ kJ mol}^{-1} \quad x_1 = x(\text{MF})$$

où $W(\text{LiF}) = -9,18 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $W(\text{KF}) = -28,75 \text{ kJ mol}^{-1}$ [15].

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation et traitement des sels

Le tétrafluorure de zirconium a été élaboré à partir de l'oxyde suivant la méthode décrite dans nos précédents articles [12, 13]. Le sel obtenu est purifié par trois sublimations successives réalisées à 973 K.

Les fluorures de lithium, potassium et de barium 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 [17]. Les adaptations et améliorations nécessaires pour son emploi dans les études de mélanges liquides à haute température ont été décrites en détail précédemment [12].

Le dispositif de mélange

Le dispositif de mélange a été décrit en détail dans la Partie 1 de cette série d'articles [13], nous rappelons seulement dans ce travail la relation qui permet le calcul de l'enthalpie de formation du mélange ternaire, $\Delta_{\text{mix}}H$, en fonction de l'enthalpie de mélange mesurée, $\Delta'_{\text{mix}}H$, (elle correspond à la formation du mélange ternaire par dissolution du constituant C dans le mélange binaire A–B), et de l'enthalpie de formation du mélange binaire A–B, $\Delta_{\text{mix}}H(x_A)$

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

Si, n_A , n_B , n_C , représentent le nombre de moles respectivement des constituants A, B, C, du mélange, les concentrations molaires, x_A et x_C , sont définies par

$$x_A = n_A / (n_A + n_B)$$

$$x_C = n_C / (n_A + n_B + n_C)$$

Précision des résultats

La calcul de l'erreur relative sur le terme $\Delta_{\text{mix}}H$ a été détaillé dans le précédent article [13]; nous rappelons toutefois l'expression permettant son évaluation

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

TABLEAU 2

Erreurs relatives sur l'enthalpie de mélange des sections étudiées

Systèmes	Sections	$\Delta(\Delta_{\text{mix}}H)/\Delta_{\text{mix}}H$ en %
BaF ₂ -LiF-ZrF ₄	$x(\text{BaF}_2)/x(\text{LiF}) = 4/6$	6
	$x(\text{ZrF}_4)/x(\text{LiF}) = 4/6$	3
BaF ₂ -KF-ZrF ₄	$x(\text{BaF}_2)/x(\text{KF}) = 3/7$	2
	$x(\text{ZrF}_4)/x(\text{KF}) = 2/8$	2

Dans laquelle, $\alpha = \Delta'_{\text{mix}}H$, $\Delta\alpha/\alpha$ est donné par l'expression relative au mélange binaire et

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

Application numérique

Dans le Tableau 2 ci-dessus nous indiquons les erreurs relatives sur l'enthalpie de mélange pour quelques sections étudiées.

RESULTATS

Deux séries de sections ont été étudiées pour chaque système. Ce sont d'une part pour le système BaF₂-LiF-ZrF₄: $x(\text{BaF}_2)/x(\text{LiF}) = 0,1/0,9$; $0,2/0,8$; $0,3/0,7$; $0,4/0,6$ (série A): et $x(\text{ZrF}_4)/x(\text{LiF}) = 0,1/0,9$; $0,2/0,8$; $0,3/0,7$; $0,4/0,6$ (série B): et d'autre part pour le système BaF₂-KF-ZrF₄: $x(\text{BaF}_2)/x(\text{KF}) = 0,1/0,9$; $0,2/0,8$; $0,3/0,7$ (série C): et $x(\text{ZrF}_4)/x(\text{KF}) = 0,1/0,9$; $0,2/0,8$ (série D).

Séries A et C

Les mélanges sont réalisés à 1173 K par chutes directes d'échantillons de fluorure de zirconium. Comme pour le précédent système [13], cette méthode est bien adaptée aux propriétés physico-chimiques de ce sel.

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

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

Dans les Tableaux 3 et 4 sont consignées les valeurs de $\Delta_{\text{mix}}H_{\text{S-L}}$ (voir précédent article [13] pour la définition de ce terme); le calcul de l'enthalpie de mélange ternaire est réalisé en utilisant les valeurs de l'enthalpie de mélange des systèmes BaF₂-LiF et BaF₂-KF obtenues par Hong et Kleppa [16]. Nos mesures sont référées au liquide en prenant comme enthalpie de fusion de ZrF₄, la même valeur qu'au point de fusion: $64,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ [18].

TABLEAU 3

Valeurs expérimentales de l'enthalpie d'excès en kJ mol^{-1} des différents mélanges de la série A non référées à l'état liquide ($T = 1173 \text{ K}$)

$x(\text{BaF}_2)/x(\text{LiF}) = 1/9$		$x(\text{BaF}_2)/x(\text{LiF}) = 2/8$		$x(\text{BaF}_2)/x(\text{LiF}) = 3/7$		$x(\text{BaF}_2)/x(\text{LiF}) = 4/6$	
$x(\text{ZrF}_4)$	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{S-L}}$	$x(\text{ZrF}_4)$	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{S-L}}$	$x(\text{ZrF}_4)$	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{S-L}}$	$x(\text{ZrF}_4)$	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{S-L}}$
0,058	-2,20	0,046	-2,26	0,042	-1,92	0,052	-2,96
0,073	-1,84	0,053	-2,21	0,066	-3,06	0,056	-2,94
0,117	-3,52	0,106	-4,39	0,080	-3,78	0,094	-5,01
0,134	-2,98	0,108	-4,31	0,116	-5,20	0,103	-5,29
0,168	-4,25	0,153	-5,40	0,125	-5,21	0,140	-6,93
0,182	-3,34	0,159	-5,36	0,160	-6,60	0,145	-7,00
0,209	-4,12	0,196	-5,95	0,187	-6,53	0,188	-8,29
0,227	-3,03	0,205	-6,09	0,199	-7,45	0,189	-8,25
0,260	-3,18	0,235	-5,78	0,237	-7,57	0,230	-8,90
0,266	-2,02	0,251	-5,41	0,243	-6,69	0,231	-8,84
0,301	-1,71	0,276	-5,09	0,269	-7,28	0,264	-8,98
0,310	-0,38	0,289	-4,45	0,295	-6,12	0,269	-8,97
0,338	0,16	0,310	-4,08	0,302	-6,64	0,294	-8,47
0,347	1,59	0,330	-2,70	0,335	-4,66	0,303	-8,41
0,372	2,19	0,346	-2,28	0,336	-5,30	0,320	-7,86
0,385	3,98	0,369	-0,60	0,366	-3,92	0,328	-7,77
0,409	4,73	0,379	-0,06	0,378	-2,20	0,345	-6,85
0,418	6,43	0,400	1,48	0,398	-1,88	0,358	-6,57
0,450	8,56	0,413	2,08	0,416	0,24	0,374	-5,57
0,476	10,43	0,426	3,12	0,427	0,11	0,401	-4,58
0,502	12,29					0,424	-2,40
0,523	13,16					0,446	-0,79

Sur les Figs. 1(a)–(d) et 2(a)–(c) sont représentées les valeurs de l'enthalpie d'excès, $\Delta_{\text{mix}}H$, en fonction de la concentration molaire en ZrF_4 pour les différentes sections.

Comme pour les systèmes $\text{ZrF}_4\text{-MF}$ [12], nous pouvons remarquer que l'enthalpie de formation des mélanges liquides est très négative et traduit vraisemblablement la formation de nouveaux ions.

Dans le cas du système ternaire contenant le fluorure de lithium l'ordonnée du minimum de la courbe représentant $\Delta_{\text{mix}}H$ en fonction de la concentration molaire $x(\text{ZrF}_4)$ diminue lorsque la teneur en BaF_2 augmente; pour les quatre sections étudiées l'abscisse de ce point minimum est située au voisinage de $x(\text{ZrF}_4) = 0,4$. Ce comportement est correct puisque pour les deux mélanges binaires LiF-ZrF_4 et $\text{BaF}_2\text{-ZrF}_4$ le minimum de la courbe correspondante est obtenu également au voisinage de $x(\text{ZrF}_4) = 0,4$ et l'ordonnée de ce point est respectivement égale à -18 kJ mol^{-1} et -55 kJ mol^{-1} donc diminue lorsque $x(\text{BaF}_2)$ augmente.

Pour le système ternaire contenant du fluorure de potassium, cette variation des coordonnées du minimum de la courbe enthalpique, avec la teneur en BaF_2 , est beaucoup moins marquée. En effet l'enthalpie de

TABLEAU 4

Valeurs expérimentales de l'enthalpie d'excès en kJ mol^{-1} des différents mélanges de la série C non référées à l'état liquide ($T = 1173 \text{ K}$)

$x(\text{BaF}_2)/x(\text{KF}) = 1/9$		$x(\text{BaF}_2)/x(\text{KF}) = 2/8$		$x(\text{BaF}_2)/x(\text{KF}) = 3/7$	
$x(\text{ZrF}_4)$	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{S-L}}$	$x(\text{ZrF}_4)$	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{S-L}}$	$x(\text{ZrF}_4)$	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{S-L}}$
0,057	-7,36	0,048	-5,80	0,042	-5,02
0,059	-7,42	0,062	-8,13	0,044	-4,96
0,062	-8,01	0,063	-8,20	0,050	-5,98
0,063	-8,13	0,106	-12,62	0,088	-10,32
0,109	-14,02	0,111	-14,24	0,088	-10,52
0,120	-15,24	0,113	-14,49	0,092	-11,46
0,121	-15,32	0,152	-18,45	0,124	-16,05
0,121	-15,24	0,162	-20,63	0,131	-18,38
0,153	-19,36	0,167	-20,74	0,134	-18,96
0,166	-20,30	0,202	-24,89	0,156	-21,83
0,166	-20,69	0,202	-26,63	0,166	-23,85
0,168	-20,66	0,215	-27,67	0,170	-26,28
0,205	-25,16	0,245	-31,80	0,193	-27,43
0,208	-25,54	0,245	-29,70	0,201	-27,83
0,208	-24,64	0,261	-33,55	0,202	-27,84
0,227	-26,74	0,282	-33,58	0,226	-30,89
0,245	-30,04	0,287	-31,57	0,238	-29,73
0,247	-28,11	0,301	-33,93	0,242	-28,47
0,250	-30,96	0,312	-33,89	0,258	-31,76
0,272	-31,53	0,328	-32,00	0,268	-29,83
0,277	-31,06	0,336	-34,18	0,272	-28,92
0,288	-30,94	0,345	-34,94	0,289	-31,47
0,294	-32,30	0,365	-31,17	0,296	-29,64
0,321	-32,97	0,376	-32,55	0,299	-30,47
0,322	-33,89	0,399	-29,02	0,320	-32,07
0,326	-32,07	0,404	-30,30	0,329	-30,85
0,328	-33,14	0,410	-31,86	0,330	-31,58
0,348	-34,26	0,431	-26,35	0,351	-32,85
0,356	-32,46	0,432	-27,31	0,359	-30,86
0,359	-32,46	0,439	-29,99	0,359	-29,23
0,362	-31,06	0,457	-24,25	0,379	-32,09
0,368	-33,46	0,458	-23,52	0,388	-28,61
0,386	-30,82	0,466	-26,96	0,389	-27,34
0,389	-30,32	0,479	-21,37	0,407	-25,81
0,394	-28,80	0,487	-20,96	0,413	-29,92
0,400	-30,95	0,510	-17,64	0,441	-27,30
0,413	-28,27				
0,423	-27,12				
0,425	-25,94				
0,426	-27,93				
0,436	-25,91				
0,452	-23,75				
0,457	-22,32				
0,459	-24,27				
0,484	-18,56				
0,510	-14,43				

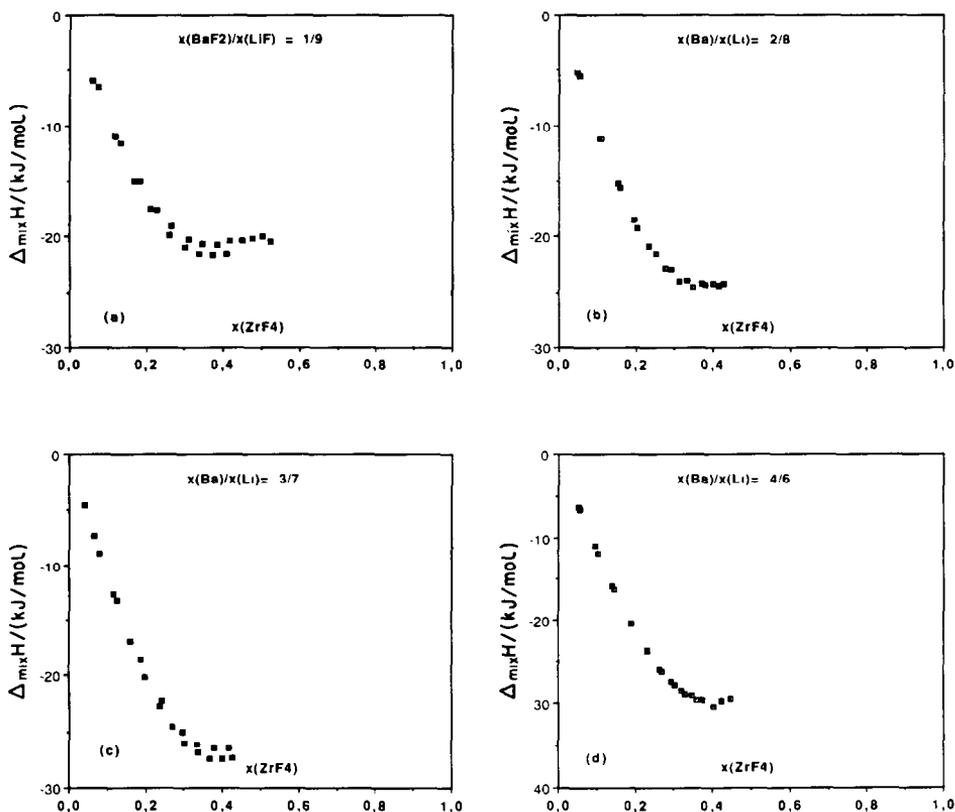


Fig. 1. Enthalpie d'excès des différents mélanges de la série A.

formation, $\Delta_{\text{mix}}H$, du mélange binaire ZrF_4 – KF est égale à -54 kJ mol^{-1} pour $x(\text{ZrF}_4) = 0,4$, sa valeur est donc comparable à celle du mélange binaire BaF_2 – ZrF_4 . Cette variation a été observée également pour le système ternaire contenant le fluorure de sodium [13].

Séries B et D

Les mélanges sont réalisés à 1173 K par chutes indirectes de BaF_2 . Ainsi les échantillons de fluorure de barium s'échauffent jusqu'à une température T_0 inférieure de 9 K à celle du creuset laboratoire.

Nos valeurs expérimentales, $\Delta_{\text{mix}}H_{\text{S-L}}$, sont rassemblées dans les Tableaux 5 et 6. Le calcul de l'enthalpie de mélange ternaire a été fait en utilisant les mesures publiées par Hatem et al. [12] pour les systèmes MF – ZrF_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}$).

L'enthalpie de fusion de BaF_2 utilisée pour référer nos valeurs à l'état liquide est calculée à partir des données thermodynamiques des tables JANAF [19]: $\Delta_{\text{fus}}H(\text{BaF}_2, 1245 \text{ K}) = 33,52 \text{ kJ mol}^{-1}$.

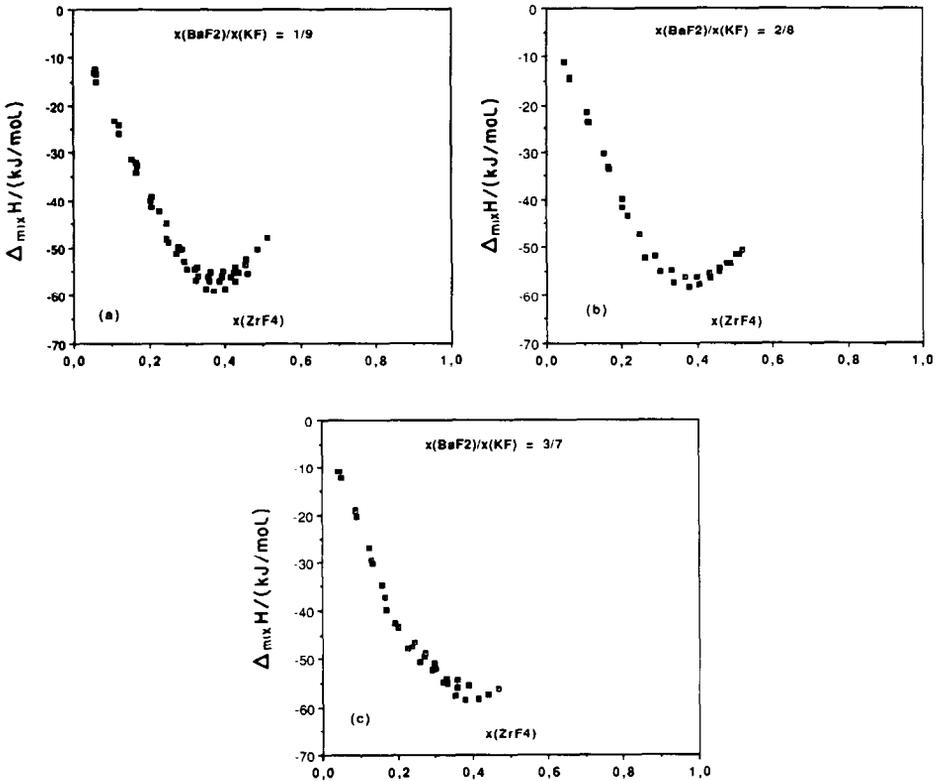


Fig. 2. Enthalpie d'excès des différents mélanges de la série C.

Les Figs. 3(a)–(d) et 4(a), (b) représentent l'enthalpie de mélange le long de ces sections respectivement pour les systèmes ternaires contenant les fluorures de lithium et de potassium.

Sur les Figs. 3(a) et 3(d) nous pouvons remarquer que l'enthalpie de formation des mélanges diminue lorsque la teneur en ZrF_4 augmente et qu'un minimum apparaît au voisinage de $x(\text{BaF}_2) = 0,3$.

DISCUSSION

Aux points d'intersection des sections (Figs. 5 et 6), les enthalpies de mélange doivent être les mêmes quelle que soit la section considérée. Dans le Tableau 7, nous présentons les coordonnées de ces points et les valeurs de l'enthalpie de mélange pour chaque section. Nous pouvons remarquer que l'accord entre les deux valeurs est satisfaisant pour chaque point. 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.

L'influence de la taille du cation alcalin sur l'enthalpie de formation des mélanges peut être mise en évidence en comparant les valeurs de cette

TABLEAU 5

Valeurs expérimentales de l'enthalpie d'excès en kJ mol^{-1} des différents mélanges de la série B non référées à l'état liquide ($T = 1173 \text{ K}$)

$x(\text{ZrF}_4)/x(\text{LiF}) = 1/9$		$x(\text{ZrF}_4)/x(\text{LiF}) = 2/8$		$x(\text{ZrF}_4)/x(\text{LiF}) = 3/7$		$x(\text{ZrF}_4)/x(\text{LiF}) = 4/6$	
$x(\text{BaF}_2)$	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{S-F}}$	$x(\text{BaF}_2)$	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{S-F}}$	$x(\text{BaF}_2)$	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{S-F}}$	$x(\text{BaF}_2)$	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{S-L}}$
0,066	1,00	0,054	0,17	0,074	-0,98	0,080	-2,49
0,071	1,21	0,076	0,34	0,083	-1,19	0,080	-2,57
0,144	2,90	0,077	0,30	0,149	-1,20	0,146	-4,01
0,154	3,26	0,112	0,93	0,152	-1,27	0,148	-3,60
0,219	4,91	0,138	1,03	0,213	-0,87	0,203	-4,27
0,222	5,02	0,153	1,17	0,227	-0,65	0,225	-4,30
0,282	6,80	0,165	1,87	0,273	-0,01	0,266	-3,88
0,290	7,04	0,208	2,15	0,291	0,29	0,282	-3,69
0,341	8,65	0,216	2,92	0,328	1,15	0,317	-2,80
0,346	8,70	0,225	2,54	0,340	1,39	0,330	-2,84
0,388	10,23	0,262	4,07	0,372	2,63	0,365	-1,62
0,398	10,49	0,270	3,43	0,386	2,63	0,378	-1,63
0,428	11,71	0,283	3,91	0,415	3,94	0,406	-0,05
0,443	12,11	0,298	5,10	0,427	4,07	0,418	-0,34
0,468	13,31	0,324	5,06	0,453	5,44	0,443	1,40
0,479	13,61	0,332	6,10	0,462	5,44	0,460	1,22
0,501	14,46	0,336	5,39	0,486	6,61	0,476	3,14
0,514	14,53	0,363	7,11	0,493	6,68	0,497	2,63
		0,372	6,55	0,514	7,39	0,509	3,94
		0,387	7,02	0,524	7,90	0,525	3,51
		0,394	8,21	0,539	7,65	0,537	4,38
		0,415	7,99	0,550	8,18	0,554	3,77
		0,424	9,22				
		0,426	8,29				
		0,453	9,40				
		0,461	9,61				
		0,473	11,00				
		0,486	10,76				
		0,492	10,72				
		0,517	11,33				
		0,526	11,49				
		0,552	11,66				

grandeur pour un rapport de concentration $x(\text{BaF}_2)/x(\text{MF})$ et une concentration en ZrF_4 fixés. Par exemple pour $x(\text{BaF}_2)/x(\text{MF}) = 3/7$ et $x(\text{ZrF}_4) = 0,4$, l'enthalpie de mélange est égale à: -30 kJ mol^{-1} , -45 kJ mol^{-1} et -60 kJ mol^{-1} respectivement pour $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$. Ce comportement est identique à celui observé dans les systèmes MF-ZrF_4 .

L'enthalpie de formation de ces mélanges pouvant être attribuée en grande partie à la formation d'ions complexes, l'enthalpie d'excès très négative du système ternaire $\text{BaF}_2\text{-KF-ZrF}_4$ doit traduire une plus grande stabilité thermodynamique de ces ions complexes. Il serait intéressant de connaître s'il existe une corrélation entre la stabilité des complexes formés

TABLEAU 6

Valeurs expérimentales de l'enthalpie d'excès en kJ mol^{-1} des différents mélanges de la série D non référées à l'état liquide

$x(\text{ZrF}_4)/x(\text{KF}) = 1/9$ ($T = 1183 \text{ K}$)				$x(\text{ZrF}_4)/x(\text{KF}) = 2/8$ ($T = 1173 \text{ K}$)			
$x(\text{BaF}_2)$	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{S-L}}$	$x(\text{BaF}_2)$	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{S-L}}$	$x(\text{BaF}_2)$	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{S-L}}$	$x(\text{BaF}_2)$	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{S-L}}$
0,049	1,88	0,286	10,86				
0,067	2,68	0,288	10,53				
0,083	3,24	0,309	12,12				
0,095	3,57	0,319	11,38				
0,127	5,10	0,323	12,15	0,047	2,18	0,249	7,26
0,145	5,43	0,342	11,37	0,072	2,63	0,287	5,83
0,152	5,92	0,345	12,27	0,079	3,85	0,294	8,71
0,186	6,85	0,362	12,15	0,092	4,01	0,313	7,16
0,186	7,09	0,366	11,18	0,130	5,33	0,324	9,91
0,216	8,66	0,379	12,07	0,135	5,08	0,363	9,53
0,219	8,05	0,390	10,82	0,170	5,88	0,395	9,03
0,240	9,12	0,396	11,50	0,200	5,35	0,428	9,27
0,256	9,36	0,406	11,64	0,202	5,95	0,433	10,97
0,269	11,02	0,425	10,94	0,232	6,08	0,460	10,40

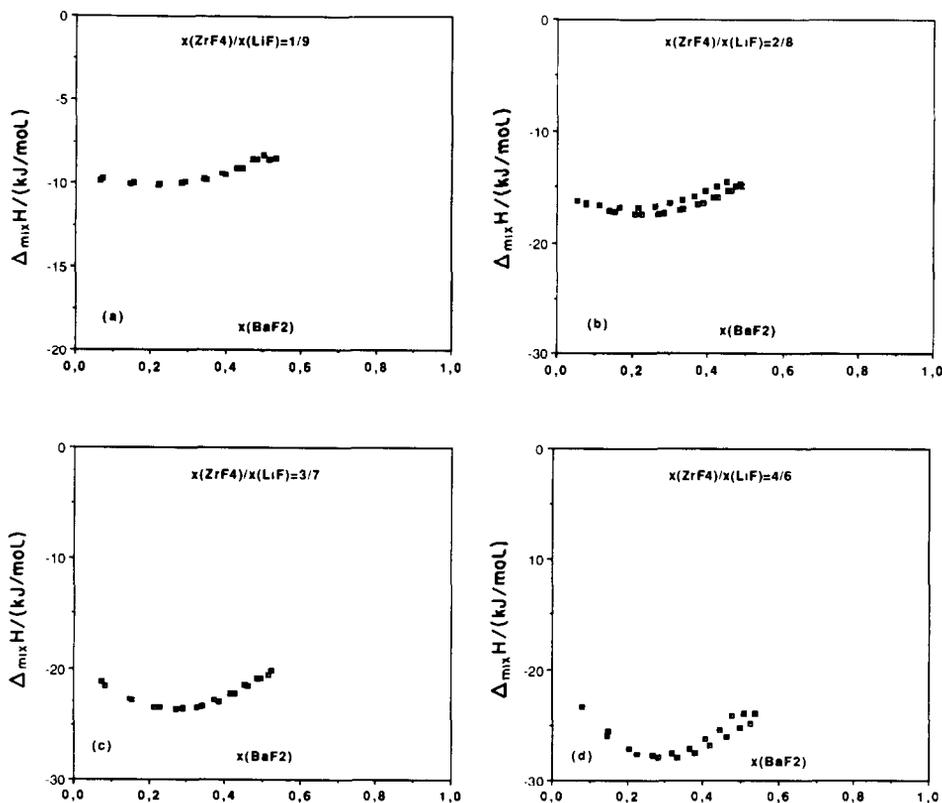


Fig. 3. Enthalpie d'excès des différents mélanges de la série B.

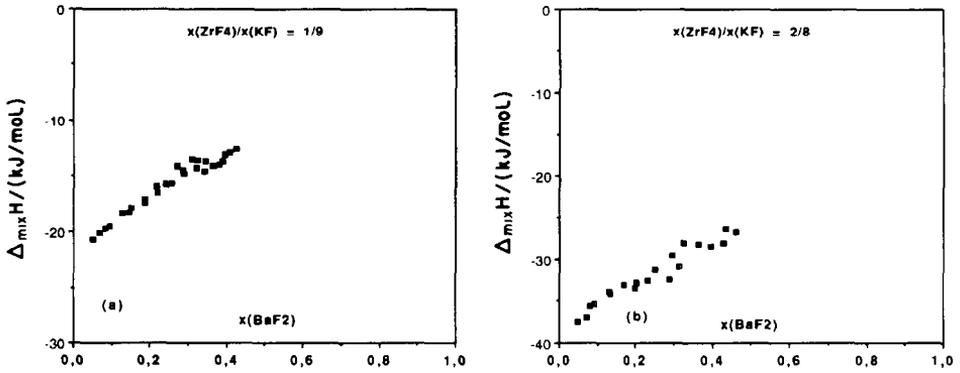


Fig. 4. Enthalpie d'excès des différents mélanges de la série D.

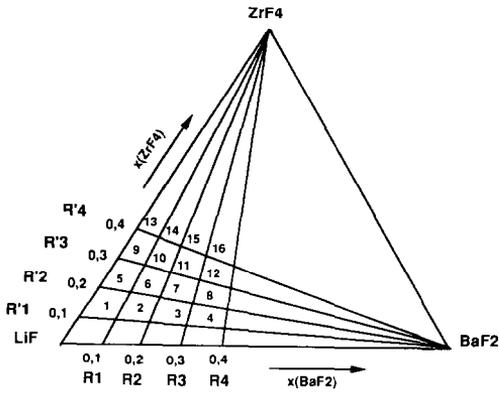


Fig. 5. Points d'intersection des séries A (R_i) et des séries C (R'_i) du système ternaire BaF_2 - LiF - ZrF_4 .

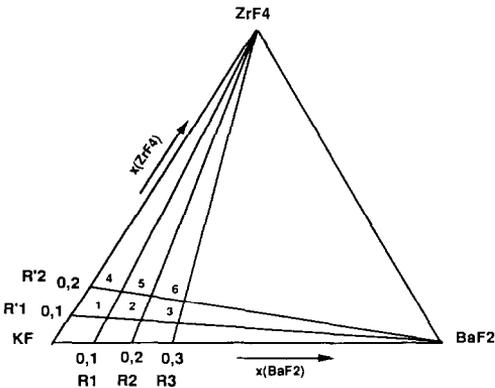


Fig. 6. Points d'intersection des séries B (R_i) et des séries D (R'_i) du système ternaire BaF_2 - KF - ZrF_4 .

TABLEAU 7

Comparaison des enthalpies d'excès en kJ mol^{-1} aux points d'intersection des différentes séries

Points de recoupement	$x(\text{MiF})$	$x(\text{BaF}_2)$	$\Delta_{\text{mix}}H(\text{R}_i)$	$\Delta_{\text{mix}}H(\text{R}'_i)$
	$x(\text{LiF})$			
1	0,818	0,091	-9,80	-10,00
2	0,735	0,184	-10,10	-9,80
3	0,649	0,278	-10,10	-9,40
4	0,562	0,375	-9,80	-16,70
5	0,735	0,081	-16,00	-17,20
6	0,667	0,167	-17,10	-17,10
7	0,598	0,255	-17,20	-16,40
8	0,522	0,348	-16,80	-21,30
9	0,649	0,072	-20,00	-22,70
10	0,596	0,149	-22,50	-23,60
11	0,538	0,231	-23,00	-23,40
12	0,477	0,318	-23,20	-22,80
13	0,562	0,062	-21,30	-25,30
14	0,522	0,130	-24,60	-27,10
15	0,477	0,204	-26,00	-28,00
16	0,428	0,286	-28,30	
	$x(\text{KF})$			
1	0,818	0,091	-19,20	-19,60
2	0,735	0,184	-17,30	-17,60
3	0,649	0,278	-16,00	-15,60
4	0,735	0,081	-36,20	-36,80
5	0,667	0,167	-33,50	-33,00
6	0,598	0,255	-32,00	-32,20

et la tendance qu'ont ces mélanges à former des verres dans certaines conditions de refroidissement.

CONCLUSIONS

Ce travail nous a permis d'obtenir, par calorimétrie haute température, les enthalpies de formation de mélanges liquides pour différentes sections des systèmes ternaires $\text{BaF}_2\text{-MF-ZrF}_4$ ($M = \text{Li, K}$). Les résultats obtenus mettent en évidence, comme dans les systèmes MF-ZrF_4 ($M = \text{métal alcalin}$) et $\text{BaF}_2\text{-NaF-ZrF}_4$ des enthalpies de formation fortement négatives qui sont caractéristiques de la formation dans ces mélanges d'espèces ioniques complexes.

Une suite que nous donnerons à ce travail sera, comme pour les systèmes étudiés précédemment [13], le calcul d'une part des grandeurs d'excès à partir de modèles thermodynamiques [15] et d'autre part du diagramme d'équilibre des phases [20].

BIBLIOGRAPHIE

- 1 T. Fjørland, *Discuss. Faraday Soc.*, 32 (1961) 122.
- 2 J. Lumsden, in Lumsden (Ed.), *Thermodynamics of Molten Salts Mixtures*, Academic Press, London, 1966, p. 23.
- 3 O.J. Kleppa et L.S. Hersh, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 351.
- 4 L.S. Hersh et O.J. Kleppa, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 1309.
- 5 M. Gaune-Escard, J.C. Mathieu, P. Desre et Y. Doucet, *J. Chim. Phys.*, 11/12 (1973) 166.
- 6 G. Hatem et M. Gaune-Escard, *J. Chim. Phys.*, 77 (10) (1980) 925.
- 7 A. Fontana et R. Winand, *J. Nucl. Mater.*, 44 (1972) 295.
- 8 L.M. Toth, A. S. Quist et G. E. Boyd, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 1384.
- 9 L.M. Toth et G.E. Boyd, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 2654.
- 10 K.W. Fung, G.M. Begun et G. Mamantov, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 53.
- 11 W. Lukas, M. Gaune-Escard et J.P. Bros, *J. Chem. Thermodyn.*, 19 (1987) 717.
- 12 G. Hatem, F. Tabaries et M. Gaune-Escard, *Thermochim. Acta*, 149 (1989) 15.
- 13 G. Hatem, K. Mahmoud et M. Gaune-Escard, *Thermochim. Acta*, 182 (1991) 91.
- 14 J. Lucas, *Rev. Phys. Appl.*, 21 (1986) 505.
- 15 G. Hatem, K. Mahmoud, M. Gaune-Escard et M. Hoch, *High Temp. Sci.*, 31 (1991) 159.
- 16 K.C. Hong et O.J. Kleppa, *J. Phys. Chem.*, 83 (20) (1979) 2589.
- 17 J. Mercier, *Proc. 3rd Int. Conf. Chemical Thermodynamics*, Vol. 8, Baden, 1973, p. 14.
- 18 R.A. McDonald, G. C. Sinke et D.R. Stull, *J. Chem. Eng. Data*, 7 (1962) 83.
- 19 JANAF Thermochemical Tables, 2ème éd., NSRDS-NBS 37, 1971.
- 20 G. Hatem, M. Gaune-Escard et M. Hoch, *J. Non-Cryst. Solids*, 161 (1993) 91.