

Étude expérimentale et modélisation des équilibres solide–liquide des binaires eau–nitrate d'yttrium, de baryum, de cuivre.

Partie 1. Les systèmes binaires $\text{H}_2\text{O}-\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{H}_2\text{O}-\text{Y}(\text{NO}_3)_3$

R. Bouchet, R. Tenu et J.J. Counieux *

*Laboratoire de Physico-Chimie Minérale II, Université Claude Bernard-Lyon I,
URA CNRS N° 116, 43 Bd du 11 Novembre 1918, 69 622 Villeurbanne Cedex, France*

(Reçu le 4 juin 1993; accepté le 2 decembre 1993)

Résumé

L'étude expérimentale des équilibres solide–liquide des systèmes $\text{H}_2\text{O}-\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{H}_2\text{O}-\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ a été effectuée par conductimétrie et analyse thermique à flux contrôlé. Les phases solides ont été contrôlées par diffraction de rayons X, thermogravimétrie et analyse chimique: calcination et DCP.

Une analyse calorimétrique par DSC de l'eutectique eau–nitrate de baryum a permis de déterminer l'enthalpie de la transformation (303 J g^{-1}) et les capacités thermiques du mélange solide et liquide entre -20 et $+15^\circ\text{C}$.

Les températures des transformations invariantes du système $\text{H}_2\text{O}-\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ont été déterminées ou précisées et les températures de fusion métastables des tetra-, penta- et hexahydrate mesurées sont respectivement $120,4$, $77,8$ et $51,8^\circ\text{C}$.

Une étude thermodynamique des équilibres entre phases des deux systèmes a été effectuée en prenant en compte les phénomènes de solvatation et de dissociation. Elle montre que le nitrate de baryum se comporte en solution aqueuse comme un électrolyte binaire, que le nitrate d'yttrium est dissocié en solution aqueuse et que l'ion yttrium a tendance à se solvater préférentiellement en tetra-, octa- et dodécahydrate.

Le modèle utilisé permet une excellente représentation des courbes d'équilibre. Les enthalpies de fusion métastable des différents hydrates ont été calculées et un contrôle de la validité des valeurs obtenues a pu être effectué dans le cas du pentahydrate du nitrate d'yttrium.

Experimental and model studies of solid–liquid equilibria of the binary systems water–yttrium nitrate, water–barium nitrate and water–copper nitrate.

Part 1. The binary systems $\text{H}_2\text{O}-\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{H}_2\text{O}-\text{Y}(\text{NO}_3)_3$

* Correspondant.

Abstract

An experimental study of solid–liquid equilibria of $\text{H}_2\text{O}-\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{H}_2\text{O}-\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ systems has been conducted using conductimetry and controlled thermal flux analysis. The solid phases were studied using X-ray diffraction, thermogravimetry and chemical analysis such as calcination and DCP.

Calorimetric analysis using DSC on the water-barium nitrate eutectic has given the transformation enthalpy (303 J g^{-1}) and the specific heat capacities of the solid and the liquid mix between -20 and $+15^\circ\text{C}$.

The invariant transformation temperatures of the $\text{H}_2\text{O}-\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ system have been determined or qualified and the measured metastable melting point of the tetra-, penta- and hexahydrate are respectively 120.4 , 77.8 and 51.8°C .

A thermodynamic study of the phase equilibria of the two systems has been achieved taking into account ionic dissociation and solvation phenomena. It shows that the barium nitrate in aqueous solution behaves as a binary electrolytic compound, that the yttrium nitrate in aqueous solution is dissociated and that the yttrium ion tends to solvate itself mainly into tetra-, octa- and dodecahydrate.

The model used provides an excellent representation of the equilibrium curves. The metastable fusion enthalpies of the various hydrates have been computed and the validity check of these values has been successfully conducted on yttrium nitrate pentahydrate.

INTRODUCTION

Les perspectives offertes par les céramiques supraconductrices ont induit des recherches massives et variées, focalisées dans un premier temps sur l'obtention de températures critiques de plus en plus élevées. Les exigences technologiques ont orienté les travaux vers l'élaboration et la mise en forme de matériaux performants.

Parmi les composés dont la température critique est supérieure au point d'ébullition de l'azote figurent les céramiques dérivées des systèmes $\text{M}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ (M est Bi, Ti), mais le système $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ a été le mieux étudié et les travaux effectués en vue de son exploitation industrielle semblent les plus avancés.

Les nitrates de ces différents métaux forment une famille de composés susceptibles de conduire aux oxydes par décomposition thermique. Ils sont relativement solubles dans l'eau et constituent des précurseurs par voie humide dont la mise en œuvre a été récemment proposée [1] pour élaborer l'oxyde mixte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Afin de définir un protocole de fabrication rationnel de cet oxyde par la voie "nitrate", nous avons entrepris une étude systématique du quaternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Y}(\text{NO}_3)_3-\text{Ba}(\text{NO}_3)_2-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. La recherche bibliographique montre que les trois binaires de type eau–sel avaient déjà été étudiés, mais ces systèmes de base nécessitaient des travaux complémentaires. En effet, la nature et l'existence même de plusieurs hydrates sont douteuses et font l'objet de controverses. La présente publication a pour objet l'analyse des systèmes binaires: $\text{H}_2\text{O}-\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{H}_2\text{O}-\text{Y}(\text{NO}_3)_3$.

TABLEAU 1

Solutions invariantes du système $\text{H}_2\text{O}-\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ d'après Chqingde et al. [11]

Transformation	$T/^\circ\text{C}$	Fraction massique en $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	Phases solides en équilibre
Eutectique	-45	0,505	Glace + $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Péritectique	39	0,630	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Péritectique	70	0,732	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

Le nitrate de baryum anhydre cristallise dans le système cubique de type pyrite [2, 3] et sa température de fusion est de $595,53^\circ\text{C}$ d'après Harkins et Clark [4]. Toutefois, selon plusieurs auteurs [5–7], il se décomposerait totalement au voisinage de cette température en mono- et dioxyde de baryum. Plusieurs auteurs ont étudié le système $\text{H}_2\text{O}-\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ jusqu'à 400°C ; aucun hydrate n'apparaît dans tout le domaine de composition.

Les équilibres solide-liquide du système $\text{H}_2\text{O}-\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ont été étudiés plus récemment. D'abord Crew et al. [8] et Moret [9] ont publié des travaux fragmentaires et une évaluation critique de leurs résultats, assez peu concordants, a été effectuée par Siekierski et al. [10] en 1982.

En 1985, Chqingde et al. [11] mettent clairement en évidence quatre courbes de liquidus relatives à la glace et aux tétra-, penta- et hexahydrate du nitrate d'yttrium. Les équilibres, longs à s'établir, ont été suivis par des mesures d'indice de réfraction. Leurs résultats, proches de ceux de Moret [9], montrent que le nombreux équilibres métastables peuvent être rencontrés avec les nitrates d'yttrium penta- et tétrahydratés. Les températures de fin de dissolution, pour des compositions qui correspondent aux différents hydrates, sont les suivantes: $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $T = 74 \pm 1^\circ\text{C}$; $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $T = 89 \pm 1^\circ\text{C}$; $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $T = 128 \pm 1^\circ\text{C}$.

Les coordonnées des solutions invariantes du système sont rassemblées dans le Tableau 1.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Analyse et dosage des phases solides

Tous les produits utilisés ont tout d'abord fait l'objet d'une étude systématique par des techniques classiques d'analyse: diffraction de rayons X, méthodes gravimétriques, spectrophotométrie d'émission plasma.

Les diagrammes de diffraction de rayons X ont été obtenus à l'aide d'un générateur Philips 1720 équipé d'un goniomètre PW 1050 couplé à un enregistreur PW1390/01. Deux types de protection sont utilisés pour l'étude

des composés hygroscopiques: soit l'enrobage des cristaux par du collodion, soit le recouvrement du porte échantillon par un film étanche en Kapton (Dupont de Nemours). Les enregistrements ont été effectués dans le domaine angulaire $10\text{--}70^\circ$ en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre.

Deux méthodes gravimétriques ont été utilisées: (i) la calcination d'échantillons de l'ordre de 2 à 3 g, la nature du résidu étant déterminée par diffraction de rayons X; (ii) la thermogravimétrie à l'aide d'une thermobalance de type B70 Setaram sur des échantillons d'une masse d'environ 150 mg à des vitesses de 1 à 5 K min^{-1} à l'air, suivie également d'un contrôle de la nature du composé résiduel.

Les dosages du baryum et de l'yttrium ont été réalisés par spectrophotométrie d'émission plasma (DCP) à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman Spectra Span IV.

Méthodes d'étude des équilibres solide-liquide

L'étude des équilibres entre phases des systèmes $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ a été effectuée à l'aide de deux techniques de base: l'analyse conductimétrique et la thermométrie quasi isotherme. Les résultats obtenus ont été complétés le cas échéant par analyse thermique à flux contrôlé et calorimétrie.

Analyse conductimétrique

Deux dispositifs expérimentaux ont été mis en œuvre. Un appareil "manuel", déjà décrit par ailleurs [12] a été utilisé. Les problèmes rencontrés lors des mesures effectuées dans le domaine des températures élevées (détirage des solutions, volatilité de certains composés) ont conduit à l'emploi d'un appareil automatisé ne nécessitant pas de prélèvement lors de la mesure. Le principe de ce dispositif reste le même, mais l'automatisation des différentes étapes de mesure permet une meilleure reproductibilité des résultats [13].

Thermométrie quasi isotherme

Cette méthode conçue et développée au laboratoire [14] consiste à exploiter les effets thermiques associés aux transformations tout en maintenant le système à une température pratiquement constante. La composition globale du mélange étudié, placé dans une enceinte thermorégulée, est modifiée progressivement par addition d'un solvant pur ou d'une solution. L'évolution de la température du système dépend des enthalpies de dissolution et de dilution des différentes phases qui apparaissent ou disparaissent et à chaque domaine d'équilibre correspond une loi propre de variation. L'exploitation des courbes température-volume ajouté permet de déterminer les limites d'existence des différentes phases et, par suite, de définir le diagramme des équilibres solide-liquide. En particulier, la solubilité est une donnée directement accessible.

Analyse thermique à flux contrôlé

Cet appareil, construit et mis au point au laboratoire [15] permet d'effectuer des mesures dans des conditions très proches de l'équilibre. Le principe de ce dispositif repose sur deux conditions essentielles:

(i) L'équilibre thermodynamique: l'échantillon contenu dans le tube laboratoire subit un brassage mécanique de façon à éviter les phénomènes de ségrégation, à accentuer la migration des constituants et à favoriser l'équilibre thermique;

(ii) La maîtrise du flux thermique: l'écart de température ΔT entre le tube laboratoire et le four de chauffage est maintenu constant. La valeur de ΔT est faible et, selon la formule de Newton, la quantité de chaleur reçue par l'échantillon est proportionnelle au temps écoulé

$$dQ = K\Delta T dt$$

Afin d'éviter que le fonctionnement du four ne soit perturbé par le milieu extérieur, un second four, dont la température reste aussi voisine que possible de celle du premier, joue le rôle d'écran adiabatique.

Mesures calorimétriques

Elles sont effectuées à l'aide d'un calorimètre à balayage programmé Setaram DSC 111. La masse des échantillons est de l'ordre de 110 mg et les analyses sont généralement réalisées au chauffage, avec une vitesse de chauffe de $0,5^\circ\text{C min}^{-1}$.

ETUDE DES COMPOSÉS CRISTALLISÉS

L'étude expérimentale a été effectuée à partir de plusieurs composés de départ: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Prolabo pour analyses), $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Prolabo Rectapur), $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99,999%) et $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99,9%).

La détermination de la nature et de la composition précises de ces produits a fait l'objet d'analyses systématiques. Ce contrôle de produits, à priori bien définis, a mis en évidence des différences importantes entre la qualité annoncée par le fournisseur et les résultats de l'analyse.

La diffraction des rayons X montre que le nitrate de baryum commercial correspond bien au $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ anhydre déjà répertorié. En revanche, des différences très significatives sont relevées pour les hydrates du nitrate d'yttrium, bien que les échantillons aient été protégés de l'hydratation: la Fig. 1 montre à titre d'exemple la présence notable de pentahydrate dans le $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Aldrich. En outre, des analyses thermogravimétriques ont été faites: la Fig. 2 permet de suivre la décomposition d'un nitrate d'yttrium contenant globalement 5,5 molécules d'eau. L'analyse par DCP montre la présence d'impuretés métalliques.

En conclusion, les résultats de ces différentes analyses regroupés dans le Tableau 2 montrent que: (i) " $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ " (Merck) correspond bien au nitrate de baryum anhydre; (ii) " $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ " (Aldrich) contient une proportion

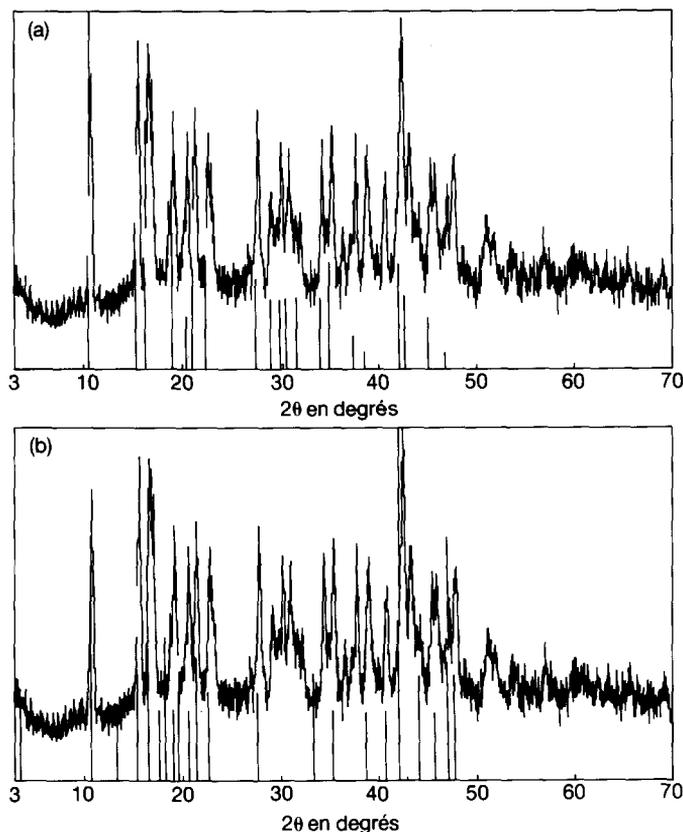


Fig. 1. Diagramme de diffraction X du tétrahydrate du nitrate d'yttrium commercial: (a) comparé au diagramme de diffraction X du pentahydrate (36); (b) comparé au diagramme de diffraction X du tétrahydrate (36).

non négligeable d'hydrates supérieurs: du pentahydrate et un peu d'hexahydrate; (iii) “ $Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ ” (Prolabo) correspond à l'hexahydrate; (iv) “ $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ” (Aldrich) est du penta-, de l'hexahydrate, ou encore un mélange de ces deux hydrates selon le lot examiné.

LES ÉQUILIBRES SOLIDE-LIQUIDE

L'étude expérimentale des systèmes binaires $H_2O-Ba(NO_3)_2$ et $H_2O-Y(NO_3)_3$ a été développée afin de contrôler et de compléter les données de la bibliographie en vue de leur analyse critique et de leur modélisation.

Système $H_2O-Ba(NO_3)_2$

La solubilité du nitrate de baryum a été bien étudiée et nous nous sommes limités à une mesure à $30^\circ C$ par conductivité manuelle, en vue de son exploitation ultérieure: $w_{Ba(NO_3)_2} = 0,1039$.

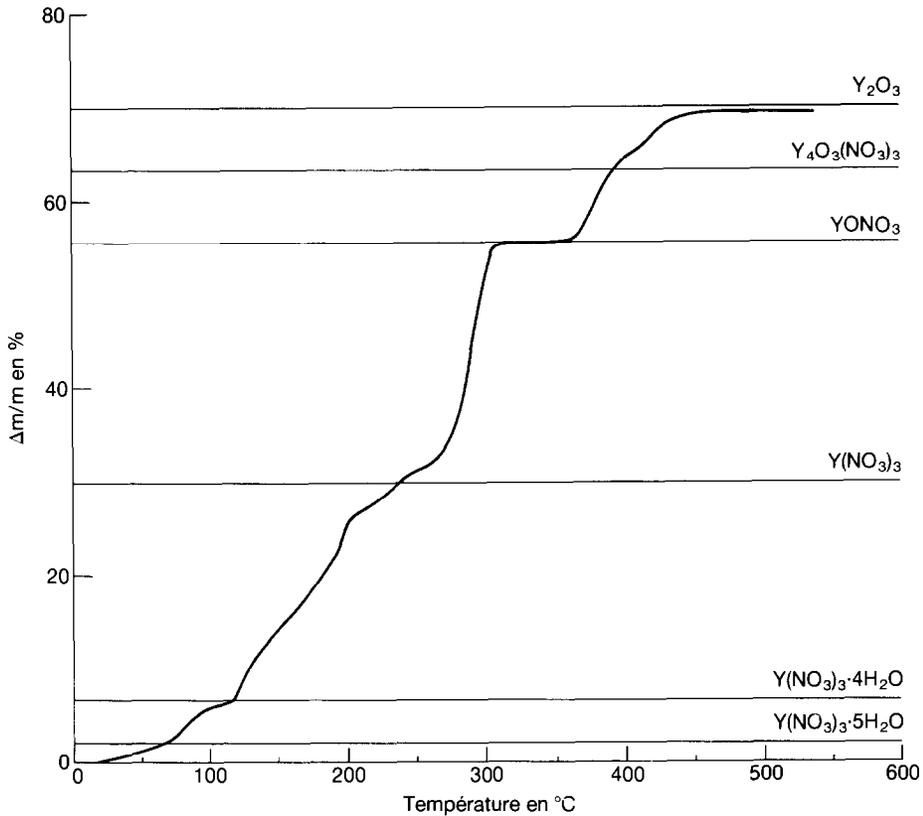


Fig. 2. Décomposition thermique du pentahydrate du nitrate d'yttrium.

Le mélange eutectique a fait l'objet d'une étude particulière:

(i) La température de la transformation a été confirmée par analyse thermique à flux contrôlé: $-1,0^{\circ}\text{C}$.

(ii) L'étude de l'eutectique a permis de déterminer l'enthalpie de réaction (303 J g^{-1}) et, entre -20 et $+15^{\circ}\text{C}$, les capacités thermiques à pression constante peuvent être représentées en fonction de la température en kelvin par les expressions

$$C_p(\text{solide})/\text{J K}^{-1} \text{ g}^{-1} = 118 - 0,295T - 2,61 \times 10^6/T^2$$

$$C_p(\text{liquide})/\text{J K}^{-1} \text{ g}^{-1} = -4832 + 11,31T + 1,31 \times 10^8/T^2$$

Système $\text{H}_2\text{O} - \text{Y}(\text{NO}_3)_3$

La nature et l'existence même des hydrates du nitrate d'yttrium constituent la principale difficulté de ce binaire.

L'analyse thermique à flux contrôlé a permis de déterminer la température de plusieurs invariants.

TABLEAU 2
Analyse des différents produits

Produit	Technique d'analyse		Calcination	Analyse thermogravimétrique	Spectrophotométrie d'émission plasma
	Diffraction de rayons X				
Ba(NO ₃) ₂ (Merck)	Ba(NO ₃) ₂ Fiche JCPDS 24.0053*				100% Ba(NO ₃) ₂
Y(NO ₃) ₃ · 4H ₂ O (Aldrich)	Mélange d'hydrates: Y(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O (35) Y(NO ₃) ₃ · 4H ₂ O (35) Y(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O (35)	n = 4,22 78,34 g% Y(NO ₃) ₃	n = 4,28 78,0 g% Y(NO ₃) ₃		
Y(NO ₃) ₃ · 4H ₂ O (Prolabo)	Y(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O Fiche JCPDS 31.1461*	n = 6,15 n = 6,08 n = 6,09 n = 6,12 71,41 g% Y(NO ₃) ₃	n = 6,11 71,4 g% Y(NO ₃) ₃	n = 7,87 n = 7,68 n = 7,54 66,47 g% Y(NO ₃) ₃	
Y(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O (Aldrich) lot n° 1		n = 5,05 75,14 g% Y(NO ₃) ₃	n = 5,28 74,3 g% Y(NO ₃) ₃	n = 6,51 n = 6,59 n = 6,25 70,29 g% Y(NO ₃) ₃	
lot n° 2		n = 5,82 72,42 g% Y(NO ₃) ₃			
lot n° 3	Mélange de penta- et d'hexahydrate Fiche 28.1455 (5) Fiche 31.1461* (6)	n = 5,55 n = 5,46 73,49 g% Y(NO ₃) ₃	n = 5,50 73,5 g% Y(NO ₃) ₃		

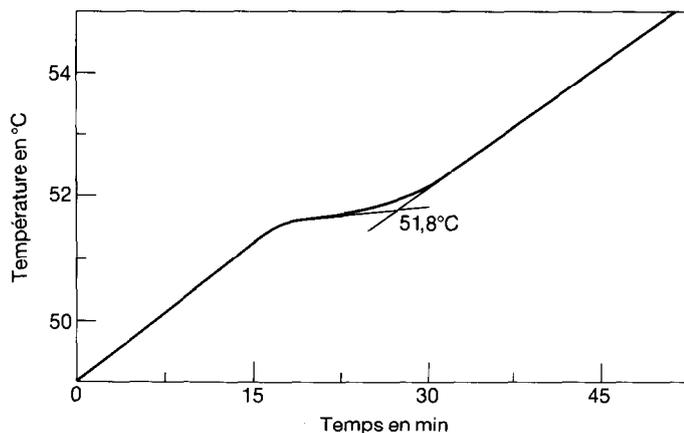


Fig. 3. Observation de la fusion métastable de $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ par analyse thermique à flux contrôlé.

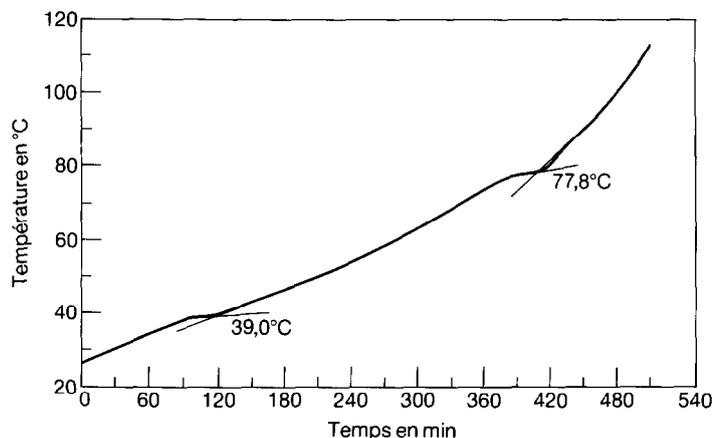


Fig. 4. Décomposition péritectique de $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ en $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ et fusion du pentahydrate observées par analyse thermique à flux contrôlé.

A $-45,6^\circ\text{C}$ l'eutectique entre glace et hexahydrate a été observé après plusieurs cycles thermiques, ce qui précise la valeur de -45°C obtenue par Chqingde et al. [11].

A $51,8^\circ\text{C}$ fusion métastable de l'hexahydrate (Fig. 3), étudiée à partir du produit dont le degré d'hydratation est 6,1.

A $39,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ décomposition péritectique de l'hexahydrate en pentahydrate (Fig. 4). La composition de 0,621 g% en nitrate d'yttrium de la phase liquide en équilibre avec les deux hydrates est donnée par le diagramme de Tammann de la Fig. 5.

A $77,8 \pm 0,3^\circ\text{C}$ fusion métastable du pentahydrate (Fig. 4). Cette valeur a été confirmée par la calorimétrie qui permet en outre la mesure de l'enthalpie de cette fusion: $117,3 \text{ J g}^{-1}$.

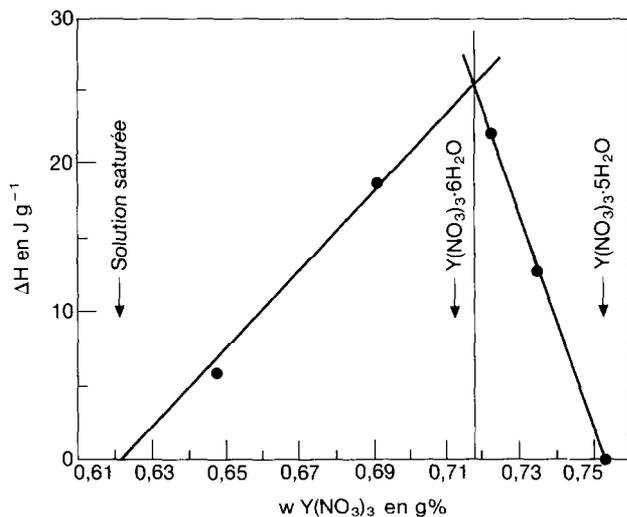


Fig. 5. Diagramme de Tammann de la décomposition péricectique à $39,0^\circ\text{C}$ de l'hexahydrate du nitrate d'yttrium.

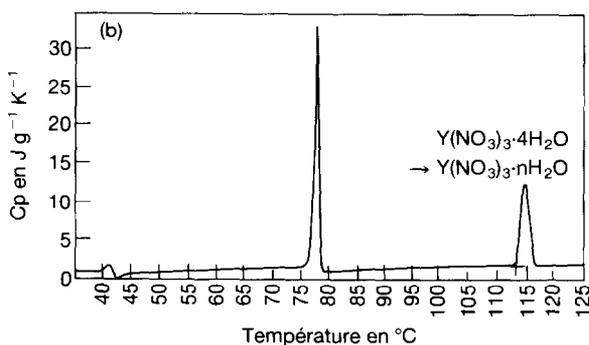
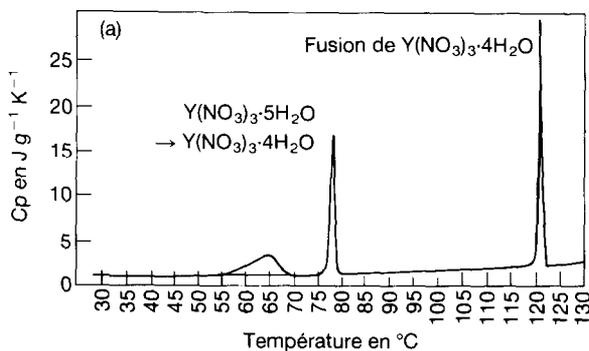


Fig. 6. Etude calorimétrique de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich): (a) premier chauffage; (b) deuxième chauffage.

TABLEAU 3

Température et composition expérimentales des phases liquides invariantes ou saturées dans le binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Y}(\text{NO}_3)_3$

Température /°C	Fraction massique en $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	Phases solides en équilibre avec la solution	Nature des invariants observés
-45,6	–	Glace + $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Eutectique
51,8	0,714	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Solubilité
39,0	0,621	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Péritectique
51	–	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Péritectique
72	0,714	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Solubilité
76,4	0,735	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Solubilité
77,7	0,752	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Solubilité
77	–	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Péritectique
120,4	0,783	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Solubilité
113,4	–	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Péritectique

A 77,0°C transformation péritectique du pentahydrate en tétrahydrate du nitrate d'yttrium.

La tétrahydrate a été étudié uniquement par calorimétrie (Fig. 6) à partir de " $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ " Aldrich. Sa température de fusion métastable est de 120,4°C. La décomposition péritectique du tétrahydrate en un hydrate inférieur a été mise en évidence à 113,4°C avec une enthalpie de 15,5 J g⁻¹.

Pour compléter les valeurs de solubilité de la littérature quelques mesures complémentaires ont été effectuées. Celles-ci sont cohérentes avec les résultats de Chqingde et al. [11] et sont regroupées dans le Tableau 3.

MODÉLISATION DES ÉQUILIBRES SOLIDE-LIQUIDE

L'étude thermodynamique des équilibres solide-liquide des deux systèmes binaires a été effectuée à l'aide du modèle pseudo-idéal [16–18] qui se traduit dans le cas d'une phase solide stœchiométrique par la relation

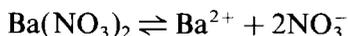
$$\sum v_i \ln(x_i/x_i^0) = A/T + B \ln T + CT + D$$

où x_i et x_i^0 sont les fractions molaires du constituant i respectivement dans la solution et dans le cristal, v_i est le coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans le solide considéré et A , B , C , D des constantes indépendantes de la température et de la composition. Dans l'hypothèse simplificatrice où l'on néglige les coefficients d'activité et les variations d'enthalpie avec la température, l'enthalpie de fusion ΔH_0 de la phase solide considérée se déduit de la relation $A = -\Delta H_0/R$.

Système H₂O–Ba(NO₃)₂

D'après Stokes [19], les solutions aqueuses de nitrate de baryum s'écartent rapidement et fortement de l'idéalité et, à 25°C, le coefficient d'activité du sel est égal à 0,428 pour une molarité de 0,1. D'une manière générale dans les solutions aqueuses d'électrolytes, la courbe de liquidus de la glace est fortement influencée en milieu très dilué par le degré de dissociation du sel et en milieu plus concentré, par la solvation des ions [20]. Dans le système eau–nitrate de baryum, le liquidus de la glace est peu étendu et seuls les phénomènes d'association–dissociation du nitrate de baryum ont une influence notable sur son équation.

Dans une première étape, nous avons déterminé par deux méthodes [20] le degré de dissociation moyen α correspondant à l'équilibre



La méthode paramétrique consiste à déterminer la valeur de α de telle façon que les paramètres calculés de l'équation générale correspondent aux grandeurs calorimétriques. Dans la méthode des écarts minimaux, seule est recherchée la meilleure corrélation entre les données expérimentales et les courbes calculées, ce qui se traduit par une valeur minimale du produit $\Delta x \Delta T$ des écarts quadratiques moyens. Ces deux méthodes conduisent respectivement à des valeurs de α de 0,46 et 0,49.

Les coefficients de dissociation calculés sont concordants et voisins de 0,5. Globalement, à une molécule de nitrate de baryum correspond deux entités dans la solution et ce sel se comporte comme un électrolyte binaire. En accord avec les résultats des analyses Raman [21, 22] sur les solutions aqueuses des nitrates de magnésium et de calcium qui concluent à l'existence des cations $[\text{MgNO}_3]^+$ et $[\text{CaNO}_3]^+$, nous avons traité les données expérimentales en supposant que le nitrate de baryum en solution se présente sous la forme de deux espèces $[\text{BaNO}_3]^+$ et $[\text{NO}_3]^-$.

Le Tableau 4 regroupe les valeurs des enthalpies de fusion calculées dans les différentes hypothèses et les paramètres des courbes de liquidus obtenus avec le modèle de solution retenu.

Les courbes de solubilité calculées sont comparées aux déterminations expérimentales dans la Fig. 7. La corrélation entre les valeurs mesurées et calculées est excellente dans tout le domaine étudié expérimentalement. A haute température et sous la pression atmosphérique, la courbe d'ébullition coupe le liquidus du nitrate de baryum et une partie des valeurs calculées, représentées dans le Tableau 5, correspond à des équilibres métastables.

Système H₂O–Y(NO₃)₃

Comme dans l'étude précédente, des analyses préliminaires ont été effectuées sur le liquidus de la glace. Elles montrent que le nitrate d'yttrium

TABLEAU 4

Modélisation du système binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

	Phase solide	
	Glace	Nitrate de baryum
A/K	1565	-17348
B	8,299	-64,51
C/K^{-1}	-	0,0691
D	-52,29	395,2
$\Delta H_{\text{fusion}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		
calcul	5,84	110
calorimétrie	6,007	-

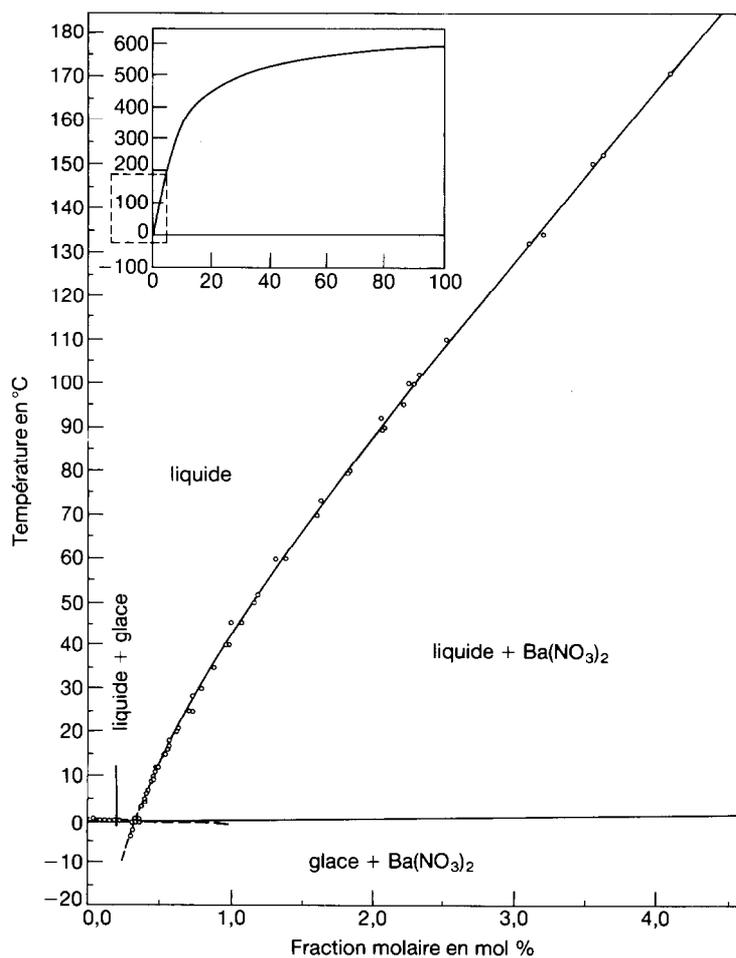
Fig. 7. Système $\text{H}_2\text{O}-\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Courbe calculée et points expérimentaux pour de faibles concentrations en nitrate de baryum.

TABLEAU 5

Liquidus du nitrate de baryum: quelques valeurs de solubilité calculées avec $w_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}$: fraction massique en nitrate de baryum et $x_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}$: fraction molaire en nitrate de baryum

Température/°C	$100w_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}$	$100x_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}$
-10	3,37	0,240
0	4,73	0,341
50	14,57	1,16
100	25,70	2,33
150	35,01	3,58
200	42,50	4,85
250	49,11	6,24
300	55,69	7,97
350	62,74	10,40
400	70,43	14,10
450	78,59	20,19
500	86,78	31,15
550	94,41	53,81
592	100	100

TABLEAU 6

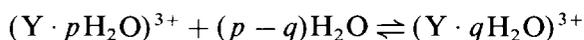
Nombre de solvatation moyen h du nitrate d'yttrium calculé sur la courbe de glace

$w/\text{g}^0\%$	h	$w/\text{g}^0\%$	h
14,2	11,6	45,0	9,5
24,6	11,7	47,6	8,5
38,6	10,3		

est dissocié en solution diluée et que les ions sont solvatés. Les nombres d'hydratation calculés en chaque point de la courbe de glace [20] sont reportés dans le Tableau 6 et la Fig. 8.

L'analyse de la courbe obtenue montre que le nitrate d'yttrium en solution tend vers un nombre de solvatation limite de l'ordre de 12. Afin d'améliorer le modèle du nombre de solvatation moyen, nous avons tenu compte de la possibilité d'existence simultanée de plusieurs solvates dans la solution.

En définitive, nous avons supposé que: (i) le nitrate d'yttrium est totalement dissocié en solution, (ii) les solvates formés sont engagés dans des équilibres du type



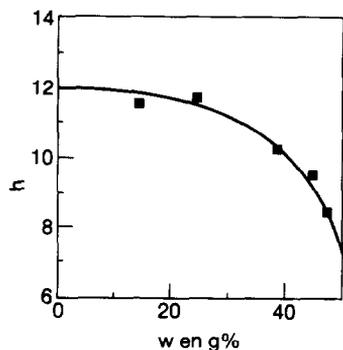


Fig. 8. Evolution du nombre de solvation moyen h du nitrate d'yttrium sur la courbe de liquidus de la glace.

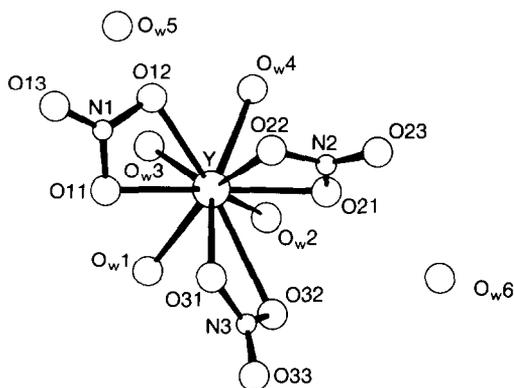


Fig. 9. Structure cristalline de l'hexahydrate du nitrate d'yttrium établie par Ribar et al. [23].

A chaque couple (p, q) correspond une constante d'équilibre $K_{p,q}$ qui peut être calculée. Une analyse systématique des couples limites de solvates conduit à un couple optimal [4, 12] dans le cas du liquidus de la glace. La même méthode a été appliquée aux liquidus des différents hydrates du nitrate d'yttrium. L'analyse de chaque équilibre a finalement conduit à l'adoption d'un couple commun. Bien que des solvates intermédiaires puissent aussi se manifester, ceux à 12, 8 et surtout 4 molécules d'eau semblent se former préférentiellement.

Ce résultat peut être comparé aux phénomènes observés à l'état cristallisé. La structure de l'hexahydrate du nitrate d'yttrium, établie par Ribar et al. en 1980 [23] et représentée dans la Fig. 9, montre que l'environnement de l'ion yttrium est d'abord constitué par les atomes d'oxygène (OW1, OW2, OW3 et OW4) de quatre molécules d'eau.

Les distances Y–O, entre l'ion yttrium et ces atomes d'oxygène d'une part, et ceux des ions nitrate d'autre part, sont respectivement de l'ordre de

TABLEAU 7

Modélisation des équilibres solide–liquide du système $\text{H}_2\text{O}-\text{Y}(\text{NO}_3)_3$

Phase solide	Glace	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
(p, q)	(4, 12)	(4, 8)	(4, 8)	(4, 8)
$K_{p,q}$	6,5	56	19	19
A	530,22	7010,2	-63768,1	38668,7
B	4,1590	35,121	-462,163	178,511
C	-	-	0,84622	-0,17549
D	-25,275	-234,46	2585,25	-1101,44
T/K				
Expérimentale	273,15	325,0	350,9	393,6
Calculée	Imposée	327,1	354,3	395,8
$\Delta H_{\text{fusion}}/\text{kJ mol}^{-1}$				
Expérience	6,007	-	42,8	-
Calcul	5,03	37,2	47,5	37,4
$\Delta C_p/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$				
Expérience	38,09	-	-	-
Calcul	38,1	292	1087	329

23,5 et 25 nm. Les deux autres molécules d'eau sont reliées aux ions nitrate par des liaisons hydrogène.

Les résultats des calculs relatifs au système eau–nitrate d'yttrium sont regroupés dans le Tableau 7 et dans la Fig. 10. D'une façon générale, les faibles écarts entre les valeurs expérimentales et les courbes calculées, notamment pour les points de fusion métastable des différents hydrates, traduisent une excellente représentation des phénomènes par le modèle utilisé.

CONCLUSIONS

La recherche des conditions d'élaboration de l'oxyde mixte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par la voie "nitrates" nous a conduits à entreprendre l'étude du système quaternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Y}(\text{NO}_3)_3-\text{Ba}(\text{NO}_3)_2-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Dans une première étape, l'étude des systèmes binaires $\text{H}_2\text{O}-\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{H}_2\text{O}-\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ a été reprise par analyse thermique à flux contrôlé, calorimétrie et analyse conductimétrique. Les produits de départ, dont la nature ne correspondait que rarement à celle annoncée par les fournisseurs, ont tout d'abord été caractérisés par analyse chimique (calcination, spectrophotométrie d'émission plasma), thermogravimétrie et diffraction de rayons X. L'ensemble des données expérimentales a ensuite fait l'objet d'une analyse thermodynamique par une modélisation des équilibres solide–liquide.

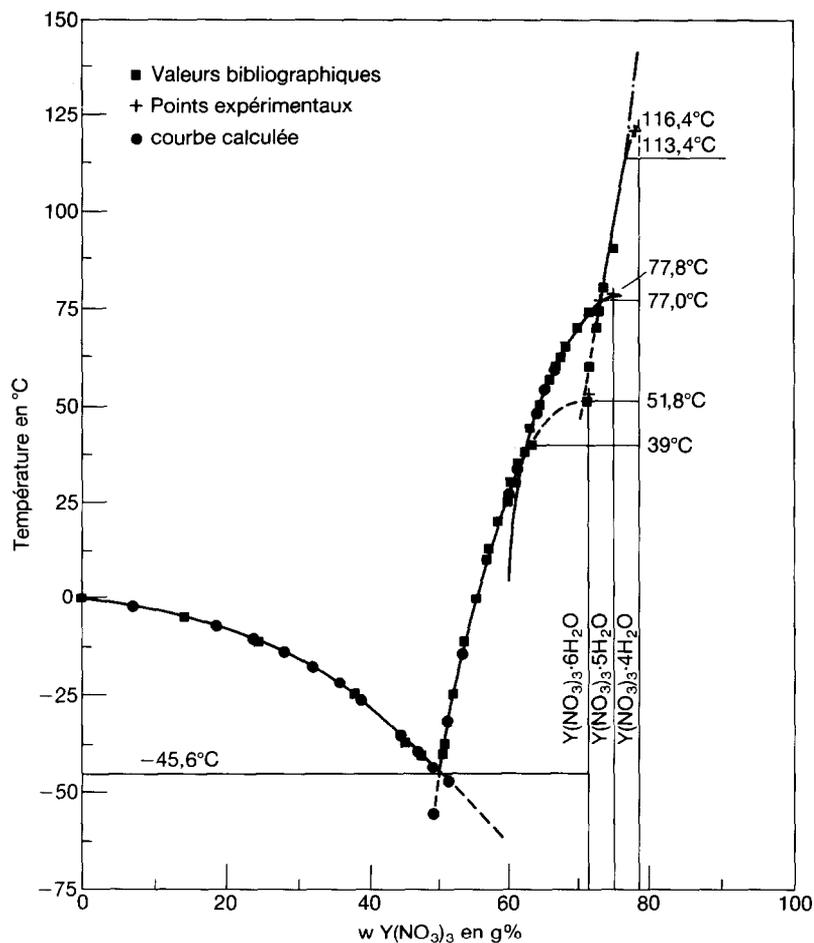


Fig. 10. Système $\text{H}_2\text{O}-\text{Y}(\text{NO}_3)_3$. Courbe calculée et points expérimentaux.

Dans le système eau-nitrate de baryum: l'analyse des résultats expérimentaux a montré que le nitrate de baryum en solution aqueuse se comporte comme un électrolyte binaire faisant intervenir les deux espèces chimiques $[\text{BaNO}_3]^+$ et $[\text{NO}_3]^-$. Cette hypothèse permet une bonne représentation des équilibres solide-liquide dans le binaire eau-nitrate de baryum.

Dans le système eau-nitrate d'yttrium: notre étude expérimentale confirme et complète les résultats de Moret [9] et ceux de Chqingde et al. [11]. L'étude thermodynamique montre que le nitrate d'yttrium est fortement dissocié en solution aqueuse et que l'ion yttrium a tendance à se solvater préférentiellement en tétra-, octa- et dodécahydrate.

Dans tous les cas, une équation des courbes de liquidus a été établie et la corrélation entre les valeurs expérimentales et calculées est excellente. De

plus, les enthalpies de fusion, stable ou métastable, des phases solides ont pu être calculées et la validité des valeurs obtenues a pu être contrôlée dans le cas du pentahydrate du nitrate d'yttrium.

REFERENCES

- 1 J.L. Diot, H. Lauvray, P. Maestro, A. Sulpice, P. Lejay et R. Tournier, *Ind. Céram.*, 833 (1988) 849–856.
- 2 E.G. Siebe et A. Scheibe, *Z. Phys.*, 33 (1925) 760.
- 3 G. Greenwood et D.T. Tomboulion, *Z. Krystallogr.*, 81 (1932) 35.
- 4 W.D. Harkins et G.L. Clark, *J. Am. Chem. Soc.*, 37 (1915) 1816.
- 5 L. Riviere, *Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 36 (1866) 438.
- 6 E. Gottlieb, *Chem. Ztg.*, 28 (1904) 356.
- 7 C.S. Bash, *Chem. Ztg.*, 29 (1905) 31.
- 8 M.C. Crew, H.E. Steinert et B.S. Hopkins, *J. Phys. Chem.*, 29 (1925) 34.
- 9 R. Moret, Thèse de l'Université de Lausanne, *Diss. Lausanne*, Vol. 49, 1963, n° 1968.
- 10 S. Siekierski, T. Mioduski et M. Salomon, *IUPAC Solubility Data Series*, Vol. 13, 1982, pp. 15–21.
- 11 T. Chqingde, S. Disheng et L. Yilun, *J. Chinese Rare Earth Soc.*, 3 (Mar. 1985) 11-4.
- 12 J. Berthet, *Dimlôme d'Etudes Supérieures*, Lyon, 1975, n° 40.
- 13 J. Berthet et J.J. Counioux, *Thermochim. Acta*, 194 (1992) 137–147.
- 14 J. Berthet, J. Said et J.J. Counioux, 17ème Journées d'Etude des Equilibres entre Phases Utrecht, 3–4 avril 1991.
- 15 J. Berthet, R. Tenu et J.J. Counioux, *J. Therm. Anal.*, 37 (1991) 861–873.
- 16 R. Tenu et J.J. Counioux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5–6 (1979) 155.
- 17 J.J. Counioux et R. Tenu, *J. Chim. Phys.*, 78(10) (1981) 815–821.
- 18 R. Tenu et J.J. Counioux, *J. Chim. Phys.*, 78(10) (1981) 823–828.
- 19 R.H. Stokes, *Trans. Faraday Soc.*, 44 (1948) 295.
- 20 J.J. Counioux et R. Tenu, *J. Chim. Phys.*, 82(1) (1985) 43–48.
- 21 F. Koussinsa, F. Bertin et J. Bouix, *J. Raman Spectrosc.*, 20 (1989) 707–715.
- 22 F. Koussinsa et F. Bertin, *J. Raman Spectrosc.*, 22 (1991) 169–176.
- 23 B. Ribar, N. Milinski et Z. Budovalcev, *Cryst. Struct. Commun.*, 9 (1980) 203.