

Etude du système quasi ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: isotherme 60°C , coupe quasi binaire $\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et diagramme polythermique

L. Misane^a, S. El Allali^a, M. Kaddami^b, A. Zrineh^c, R. Tenu^d, J. Berthet^d, J.J. Counieux^{d,*}

^a*Ecole Nationale de l'Industrie Minérale-RABAT, Villeurbanne Cedex, France*

^b*Faculté des Sciences Techniques-SETTAT, Villeurbanne Cedex, France*

^c*Faculté des Sciences de RABAT, Villeurbanne Cedex, France*

^d*ESA CNRS 5079, Université Claude Bernard LYON-I, Villeurbanne Cedex, France*

Received 17 September 1999; accepted 11 February 2000

Résumé

L'étude du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ a été simplifiée par la recherche et la mise en évidence d'une section quasi binaire $\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ qui limite le quasi ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. L'isotherme 60°C du quasi ternaire a été établie en totalité par conductimétrie. Les phases solides qui se manifestent sont : l'hexahydrate du nitrate de magnésium α et une solution solide relative à la variété allotropique III du nitrate d'ammonium.

L'exploitation des résultats expérimentaux obtenus par analyse thermique directe a permis de tracer le quasi binaire $\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et par suite le diagramme polythermique complet du système $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

© 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Abstract

The study of the ternary system $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ has been simplified by research of a quasi binary section $\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ which limits the quasi ternary system $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The isotherm 60°C of the quasi ternary system has been established entirely by conductimetric measurements. The solid phases in equilibrium with the saturated solution are the hexahydrate α of the magnesium nitrate and a solid solution of the variety III of the ammonium nitrate.

The exploitation of experimental results obtained by direct thermal analysis has allowed to draw the quasi binary system $\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and to establish the full polythermic phase diagram of the system $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Experimental thermodynamics; Phase diagram; Water; Ammonium and magnesium nitrates

* Corresponding author. Tel.: +33-472-44-83-28; fax: +33-472-43-12-91.

1. Introduction

Matériaux à changement de phases pour le stockage de l'énergie frigorifique à basse température, ou encore précurseurs de céramiques dans divers procédés, les nitrates métalliques ont fait l'objet de nombreux travaux. Si les systèmes binaires aqueux sont en général assez bien connus, les données relatives aux systèmes d'ordre supérieur sont en revanche très fragmentaires, sinon inexistantes. C'est en particulier le cas du système $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Les difficultés d'étude d'un tel système sont multiples:

- absence de données concernant les solutions concentrées de nitrate de magnésium
- existence de plusieurs hydrates de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
- formation de sels doubles
- nombreuses variétés allotropiques de NH_4NO_3
- solubilité limitée de l'eau dans les cristaux de nitrate d'ammonium induisant des transformations métatectiques

L'analyse du système a été simplifiée par la recherche et la mise en évidence d'une section quasi binaire $\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ qui décompose le ternaire en deux sous-systèmes quasi ternaires: $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

2. Bibliographie

2.1. Le polymorphisme du nitrate d'ammonium

Il a fait l'objet de nombreux travaux et les différents auteurs signalent sept variétés allotropiques de ce composé classées de I à VII. Toutefois, $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{VI}$ n'est stable que sous des pressions supérieures au GPa. Les températures de transition de la littérature sont très cohérentes pour les quatre premières variétés allotropiques alors qu'une certaine dispersion est observée dans le cas de la transition de la variété IV à la variété V. Ces fluctuations résultent probablement d'une cinétique lente de transformation.

Une étude récente [1] a toutefois montré que la température mesurée de transition de $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{IV}$ en $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{III}$ variait avec l'humidité résiduelle des échantillons comme l'indique la Fig. 1. Ce phénomène a été confirmé par Omari et alii [2] qui émettent l'hypothèse de l'existence d'une solution solide limitée. Les résultats de ces auteurs peuvent donc être expliqués selon le diagramme représenté dans la Fig. 2.

Dans ces conditions, les températures de transition du nitrate d'ammonium pur ne seraient pas celles mentionnées précédemment, les valeurs réelles étant légèrement supérieures et respectivement égales à :

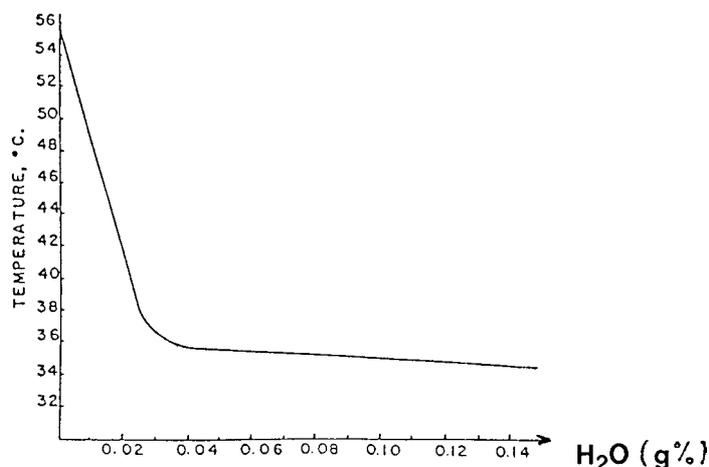


Fig. 1. Influence de l'humidité sur la température de transition III-IV du nitrate d'ammonium [1].

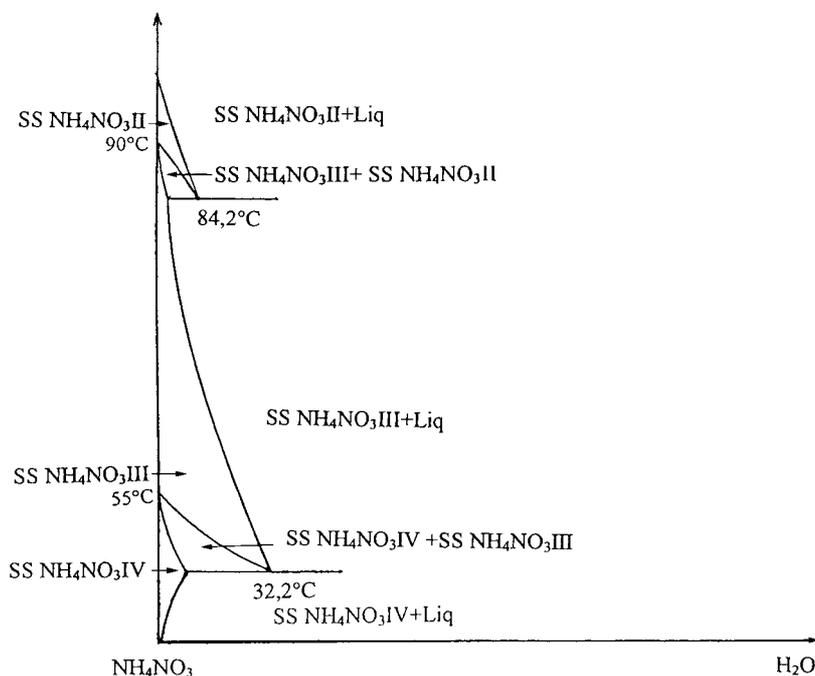
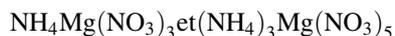


Fig. 2. Représentation du système $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ dans le domaine riche en nitrate d'ammonium: transformations métatectiques hypothétiques.

Les températures de 32,2 et 84,2°C de la littérature seraient donc caractéristiques du système binaire $\text{H}_2\text{O-NH}_4\text{NO}_3$ et correspondraient à des transformations métatectiques.

2.2. Système $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2$

Il a été étudié par Griffith [1]. Le diagramme représenté dans la Fig. 3 montre l'existence de deux sels doubles d'ammonium et de magnésium



qui subissent une décomposition péritectique respectivement à 135 et 167°C. Les résultats de cet auteur confirment de plus les conclusions sur le polymorphisme de NH_4NO_3 . En effet, le nitrate d'ammonium se déshydrate entièrement lorsque la teneur en magnésium augmente et les températures de transition observées sont bien celles du constituant pur. En revanche, pour des mélanges riches en NH_4NO_3 , la déshydratation n'est que partielle et les températures

mesurées tendent vers celles des transformations métatectiques.

3. Techniques expérimentales

3.1. Mesures de solubilité

Le principe de la méthode synthétique utilisée (conductimétrie), ainsi que le dispositif expérimental ont été présentés antérieurement [3,4].

Les sels de départ, le nitrate d'ammonium anhydre et l'hexahydrate du nitrate de magnésium, ont été systématiquement contrôlés par dosage des ions magnésium avec l'EDTA et des ions nitrates au moyen d'une électrode sélective.

3.2. Analyse thermique à flux contrôlé

Elle consiste à chauffer lentement un échantillon de composition connue en enregistrant sa température en fonction du temps. Toute modification du nombre ou

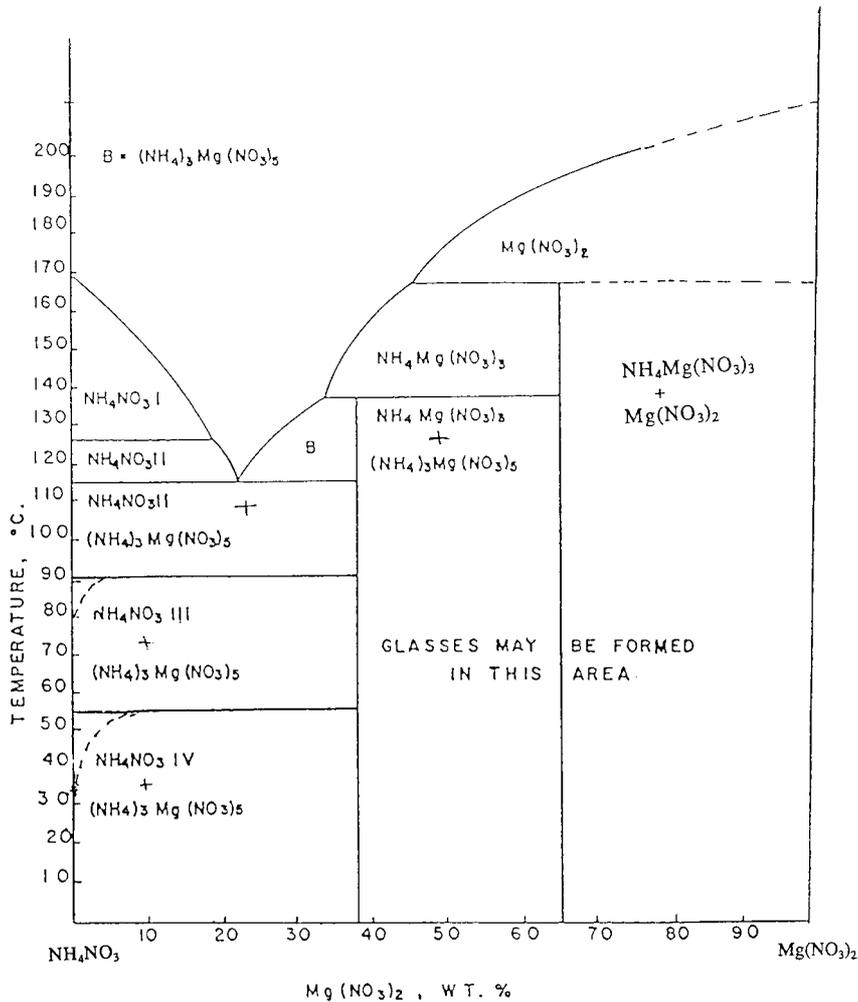


Fig. 3. Système NH_4NO_3 - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ d'après Griffith [1].

de la nature des phases se traduit alors par un point anguleux et la présence d'un palier correspond à un équilibre invariant [5].

Pratiquement, l'échantillon est refroidi rapidement au-dessous de la température du dernier phénomène thermique recherché. Les températures approximatives des changements de phases sont alors repérées au cours d'un premier chauffage. Après un nouveau refroidissement et d'éventuels traitements thermiques in situ, l'enregistrement de la courbe d'analyse thermique est effectué à l'échauffement.

Le principe et la description de l'appareillage ont été publiés antérieurement [6]. Le dispositif expéri-

mental permet des mesures entre -100 et $+150^\circ\text{C}$ à l'échauffement ou au refroidissement.

4. Resultats experimentaux

4.1. Coupe quasi binaire NH_4NO_3 - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

La coupe NH_4NO_3 - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été étudiée par analyse thermique à flux contrôlé et les valeurs numériques obtenues sont rassemblées dans le Table 1 (Fig. 4).

Les phases solides qui se manifestent sont exclusivement les variétés I à IV du nitrate d'ammonium et

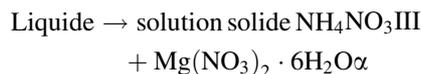
Table 1

Système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3$ Coupe quasi binaire $\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^a$

($T/^\circ\text{C}$)	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (g %)	NH_4NO_3 (g%)	NM6 (g%)	Espèces solides
169,0	0,0	100,0	0,0	$\text{NH}_4\text{NO}_3\text{I}$
150,5	3,0	95,0	5,0	$\text{NH}_4\text{NO}_3\text{I}$
127,0	5,5	90,0	10,0	$\text{NH}_4\text{NO}_3\text{I} + \text{SS } \text{NH}_4\text{NO}_3\text{II}$
115,0	11,5	80,0	20,0	SS $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{II}$
100,0	17,0	70,0	30,0	SS $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{II}$
87,5	23,0	60,0	39,5	SS $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{III} + \text{SS } \text{NH}_4\text{NO}_3\text{II}$
68,5	28,5	50,5	40,5	SS $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{III}$
50,5	34,5	40,5	69,5	SS $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{III} + \text{MN}6\alpha$
63,0	40,5	30,0	70,0	$\text{MN}6\alpha$
70,0	46,0	20,5	79,5	$\text{MN}6\alpha$
71,5	46,3	20,3	79,7	$\text{MN}6\alpha + \text{MN}6\beta$
80,0	52,0	10,0	90,0	$\text{MN}6\beta$
90,0	100,0	0,0	100,0	$\text{MN}6\beta$

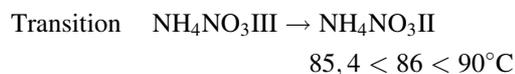
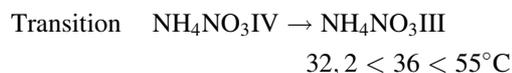
^a $\text{MN}6 = \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; SS — solution solide.

les formes α et β de l'hexahydrate du nitrate de magnésium. Ce système quasi binaire est caractérisé par une transformation eutectique à $50,5^\circ\text{C}$.



Les températures de transition $\alpha \leftrightarrow \beta$ et $\text{I} \leftrightarrow \text{II}$ sont celles des composés purs et traduisent leur stœchiométrie.

Les paliers obtenus à 36°C et 86°C confirment les hypothèses sur l'existence d'une solubilité limitée de l'eau dans le réseau cristallin de NH_4NO_3 au-dessous de 100°C . En effet, les températures de transition mesurées ont des valeurs intermédiaires entre celles des systèmes binaires limites $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3$ et $\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.



L'existence de ces solutions solides se traduit par une augmentation progressive des températures de transition des systèmes limites, depuis la saturation en eau jusqu'au milieu anhydre.

4.2. Isotherme 60°C

Les isothermes -25 , -14 , 0 , 30 et 45°C ont été étudiées antérieurement [7]. A 60°C les équilibres

stables avec la phase liquide font intervenir l'hexahydrate du nitrate de magnésium α et la solution solide de la variété III du nitrate d'ammonium. Les deux courbes de liquidus observées sont tronquées au niveau du quasi binaire $\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Table 2, Fig. 5).

Table 2

Système $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: isotherme 60°C^a

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (g%)	NH_4NO_3 (g%)	Phases solides en équilibre
48,88	0,00	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\alpha$
47,78	4,42	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\alpha$
45,95	7,81	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\alpha$
43,89	16,22	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\alpha$
42,50	19,53	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\alpha$
42,10	21,50	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\alpha$
41,50	23,75	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\alpha$
39,20	32,50	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\alpha$
32,50	45,00	SS $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{III}$
27,70	46,90	SS $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{III}$
25,10	50,75	SS $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{III}$
21,81	54,00	SS $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{III}$
18,26	57,00	SS $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{III}$
15,68	60,00	SS $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{III}$
13,18	62,72	SS $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{III}$
12,00	64,61	SS $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{III}$
11,00	66,02	SS $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{III}$
8,02	69,51	SS $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{III}$
5,10	75,51	SS $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{III}$
0,00	80,05	SS $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{III}$

^a SS — solution slide.

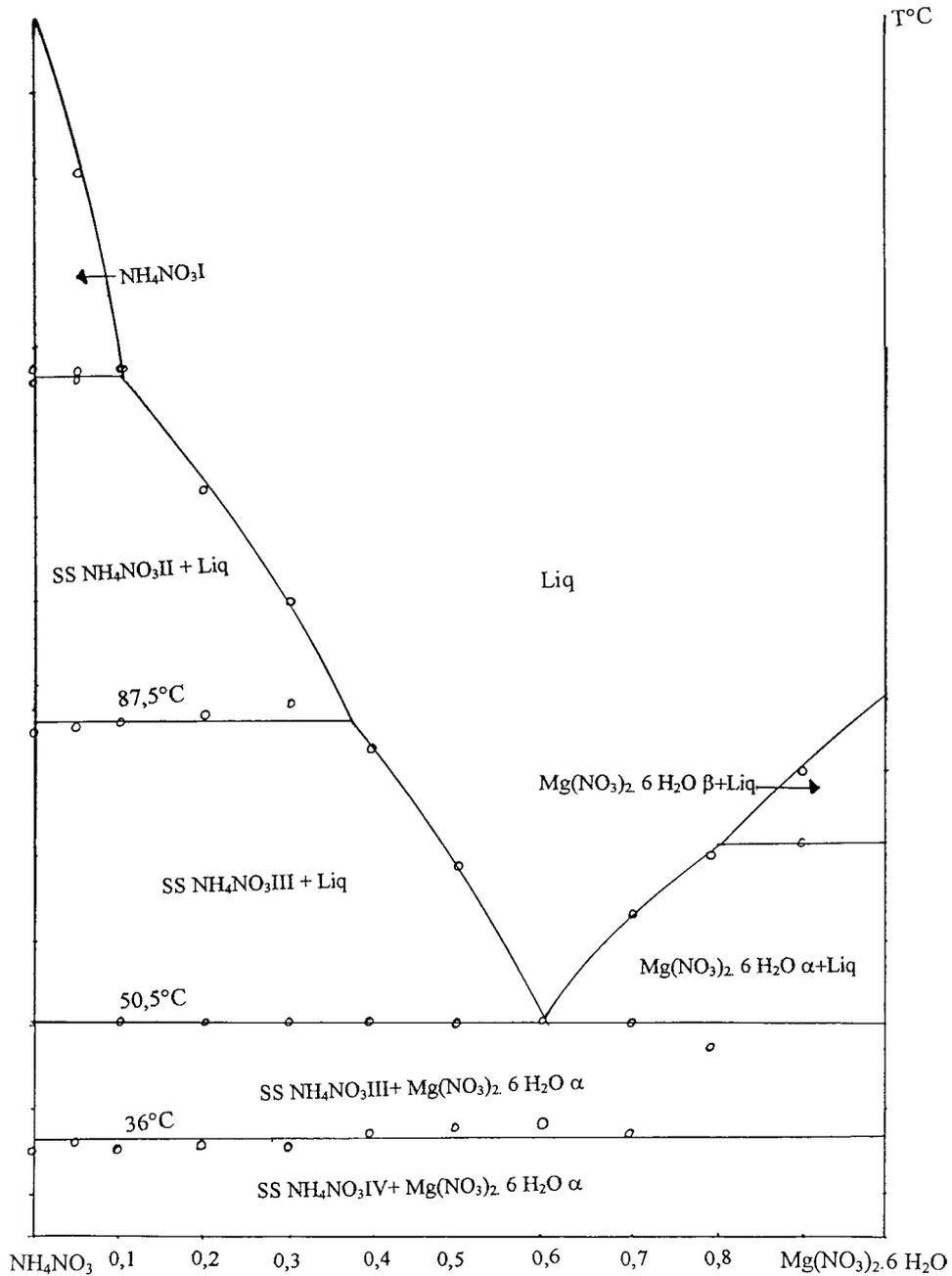


Fig. 4. Quasi binaire NH_4NO_3 – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (compositions massiques).

4.3. Diagramme polythermique du système H_2O – NH_4NO_3 – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

L'ensemble des isothermes étudiées permet de tracer les lignes monovariantes isobares en projection sur

le plan des compositions (Fig. 6). Les intersections de ces lignes définissent des points invariants dont la composition et la température ont été précisées. Les valeurs correspondantes sont rassemblées dans le Table 3.

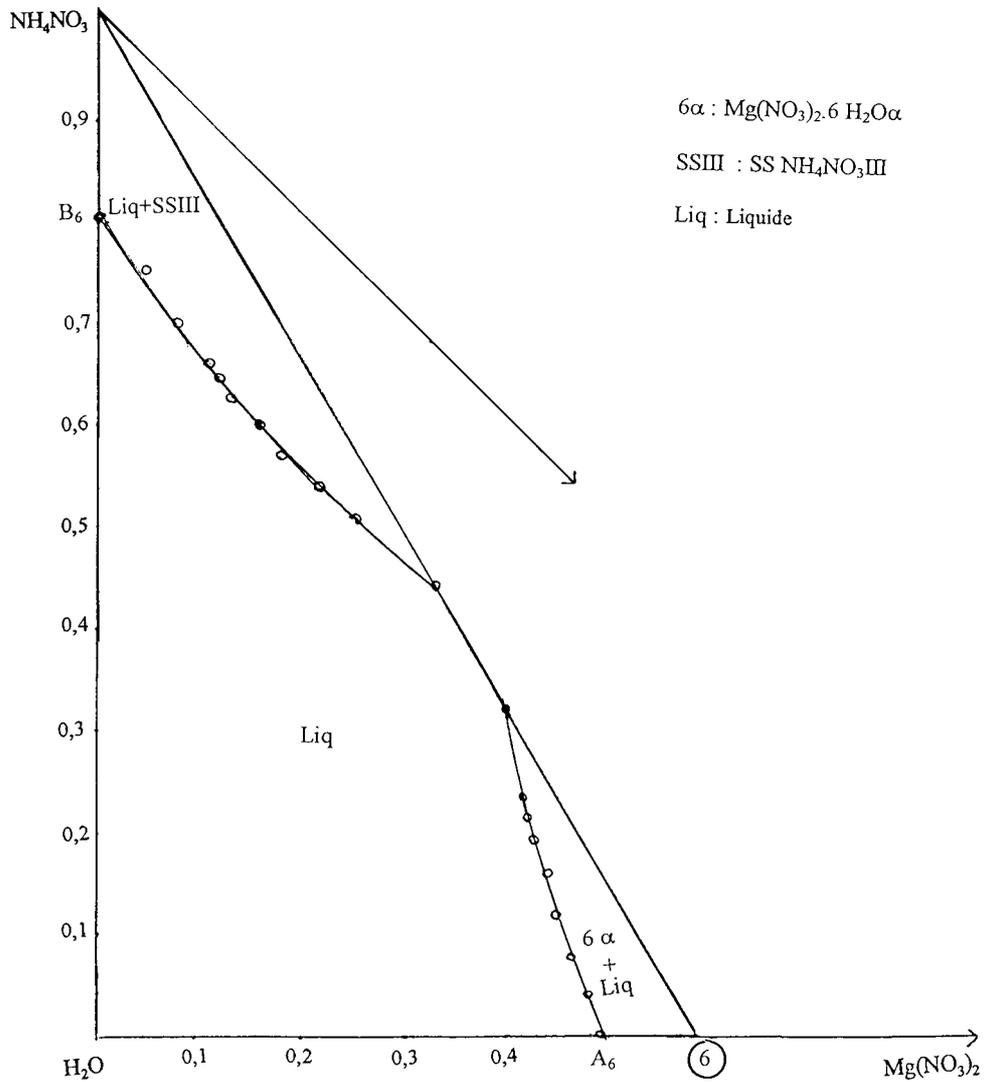


Fig. 5. Système H₂O–NH₄NO₃–Mg(NO₃)₂·6H₂O: isotherme 60°C.

Table 3
Invariants isobares du système quasi ternaire H₂O–Mg(NO₃)₂·6H₂O–NH₄NO₃

Phases en équilibre	(T/°C)	Composition massique du liquide invariant	
		(Mg(NO ₃) ₂)	NH ₄ NO ₃
Liq E ₁ →Glace+Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ Oα+NH ₄ NO ₃ V	–35,0	0,300	0,081
Liq Π ₁ +Mg(NO ₃) ₂ ·9H ₂ O→Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ Oα+Glace	–32,2	0,298	0,063
Liq Π ₂ +SS IV→Glace+NH ₄ NO ₃ V	–18,2	0,145	0,236
Liq Π ₃ +SS IV→NH ₄ NO ₃ V+Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ Oα	–18,2	0,322	0,121
Liq Π ₄ +SS III→SS IV+Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ Oα	35,0	0,315	0,332

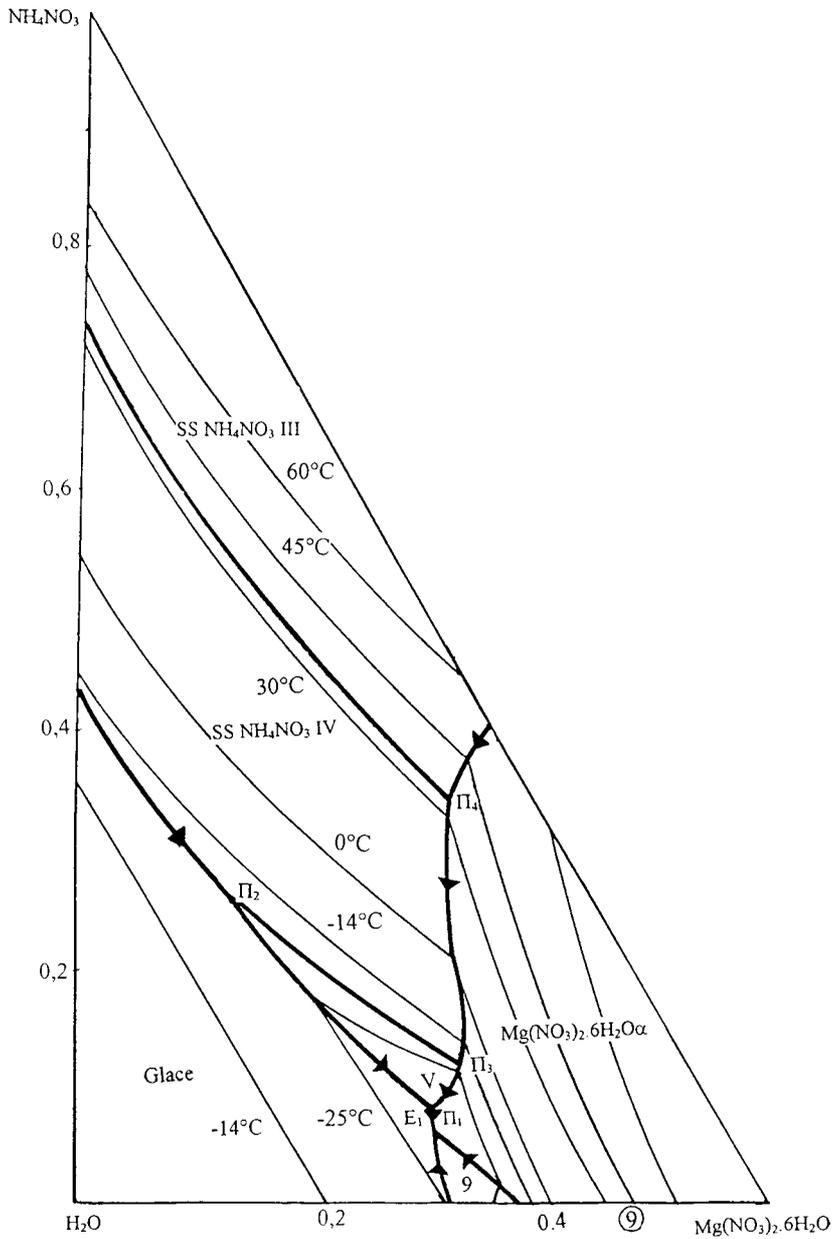
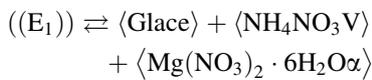


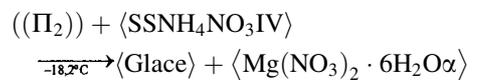
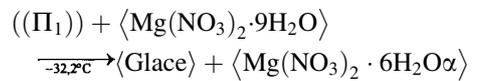
Fig. 6. Quasi ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: lignes monovariantes en projection sur le plan des compositions.

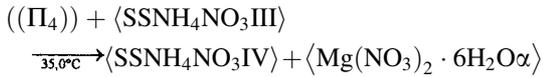
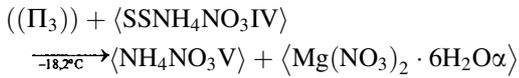
Au total cinq réactions invariantes ont été caractérisées:

- une transformation eutectique à $-35,0^\circ\text{C}$



- quatre transformations transitoires





Le diagramme des équilibres solide–liquide est

représenté en perspective cavalière dans la Fig. 7. Neuf nappes de liquidus apparaissent dans le quasi ternaire étudié. Elles correspondent à la cristallisation de la glace, du nona- et des hexahydrates α et β du nitrate de magnésium, et des variétés V, IV, III, II et I du nitrate d'ammonium sous forme de composés stœchiométriques ou de solutions solides limitées.

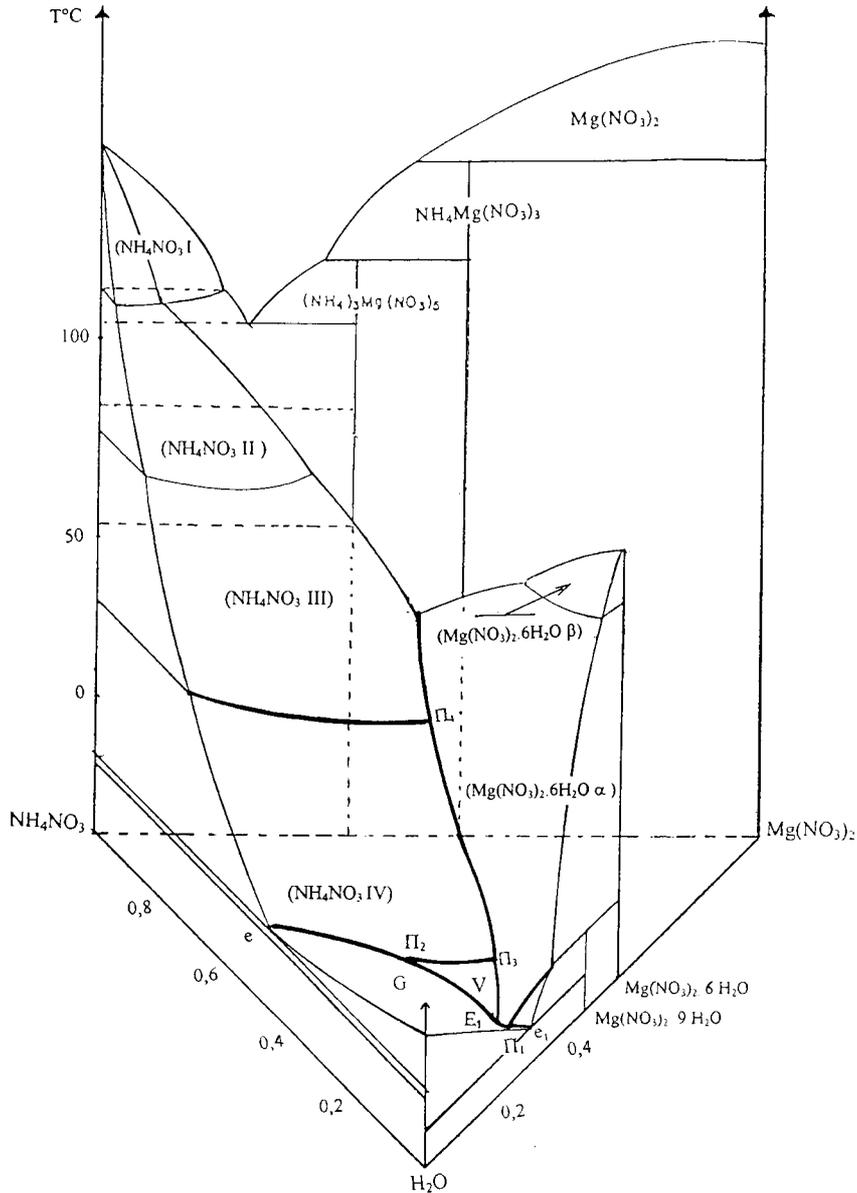


Fig. 7. Quasi ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: représentation spatiale du diagramme polythermique.

5. Conclusion

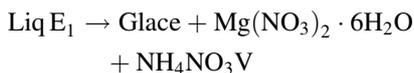
Le système $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{--Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été entièrement établi par analyse thermique à flux contrôlé. Il est caractérisé par une transformation eutectique quasi binaire à $50,5^\circ\text{C}$ et plusieurs transformations allotropiques:

La transformation $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\alpha \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\beta$ observée à 71°C est celle du composé pur. Cet hydrate ne forme donc pas de solution solide par dissolution de nitrate d'ammonium dans son réseau.

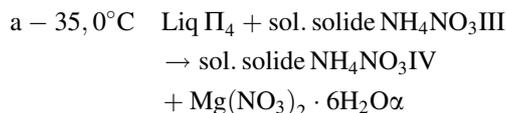
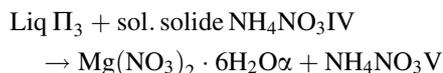
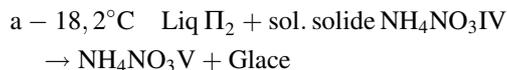
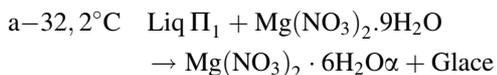
Les transformations $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{IV} \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3\text{III}$ et $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{III} \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3\text{II}$ se manifestent respectivement à 36°C et 86°C , valeurs intermédiaires à celles des binaires limites, $\text{H}_2\text{O--NH}_4\text{NO}_3$ et $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{--Mg}(\text{NO}_3)_2$. L'hypothèse de l'existence d'un phénomène de solubilité limitée de l'eau dans le réseau cristallin du nitrate d'ammonium est ainsi confirmée.

Le diagramme polythermique du système quasi ternaire $\text{H}_2\text{O--NH}_4\text{NO}_3\text{--Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été tracé en totalité à l'aide de plusieurs sections isothermes. Il se caractérise par l'existence de:

une transformation eutectique à $-35,0^\circ\text{C}$:



quatre transformations transitoires:



L'ensemble des phases solides qui se manifestent sont stœchiométriques à l'exception des variétés III et IV du nitrate d'ammonium qui forment des solutions solides limitées.

References

- [1] E.J. Griffith, J. Chem. Eng. data 8 (1963) 22–25.
- [2] M. El Omari, H. Aderdour, A. Nadiri, A. Yacoubi, C.E.A. (1992–1993), Université My Smail, Fac. Sci. Meknes.
- [3] R. Tenu, J.J. Counioux, Bull. Soc. Chim. 5-6 (1979) 155.
- [4] J. Berthet, R. Tenu, J.J. Counioux, Thermochem. Acta 68 (1983) 145–154.
- [5] A.P. Rollet, R. Bouaziz, in: Gautier Villars (Ed.), L'analyse thermique, Monographie, 1972.
- [6] J. Berthet, R. Tenu, J.J. Counioux, J. Therm. Anal. 37 (1991) 861–873.
- [7] Thermochemica Acta, à paraître.