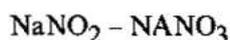


DIAGRAMME DE PHASES DU SYSTEME BINAIRE



H. ZAMALY et M. JEMAL

Faculté des Sciences - Département de Chimie - TUNIS

RESUME :

Le diagramme de phases liquide - solide du système $\text{NaNO}_2 - \text{NaNO}_3$ a été tracé grâce à la technique des analyses thermiques directe et différentielle simultanées, utilisée en montée de température.

En plus, des paliers invariants 158°C , 177°C , 225°C , 227°C et 229°C nos résultats font apparaître la formation d'un composé intermédiaire équimolaire à fusion non congruente.

I. - INTRODUCTION :

Bien qu'il s'agisse de composés très courants, le nitrite et le nitrate de sodium n'ont fait l'objet que de quelques études d'équilibre liquide solide. Ainsi la température de fusion du nitrite, trouvée dans la littérature, s'échelonne entre 277°C et 284°C (1, 2, 3 et 4). Celle du nitrate se situe par contre entre 306°C et 312°C (4, 5, 6, 7, 8, 9).

Dans l'état solide, le nitrate présente une transition ordre désordre aux alentours de 275°C (4, 7, 8, 9, 12 et 13). Quant au nitrite, il atteint aux alentours de 161°C un degré de symétrie supérieur tout en conservant le même système cristallin orthorhombique (4, 10, 11, 14, 15, 16, 17 et 18). Certains auteurs ont même décelé pour ce dernier sel l'existence d'une phase ferroélectrique dont le domaine d'existence très réduit (un degré) serait encadré par celui des phases antiferroélectrique (basse température) et paraélectrique (haute température) (16). L'étendue de ce domaine atteindrait 52 degrés sous 40 Kbar (19).

Quant au diagramme binaire de ces sels, il a fait l'objet de deux tentatives ayant abouti à des tracés très différents l'un de l'autre. Ainsi, utilisant l'analyse thermique simple en refroidissement, Bruni et Menegheni (3) ont établi un diagramme à azéotropie à minimum.

Par contre, Bergman et Collaborateurs (4) ont publié un diagramme présentant en particulier un eutectique à 225°C et de composition 32,6% en mole de nitrate. Leur technique expérimentale repose essentiellement sur l'analyse thermique directe et différentielle d'échantillons placés dans un tube en verre. Ce dernier plonge dans une éprouvette contenant de l'air servant de référence.

Afin de contribuer à une meilleure connaissance du comportement des mélanges de ces sels, nous avons repris l'étude de leur diagramme binaire.

II. METHODE EXPERIMENTALE :

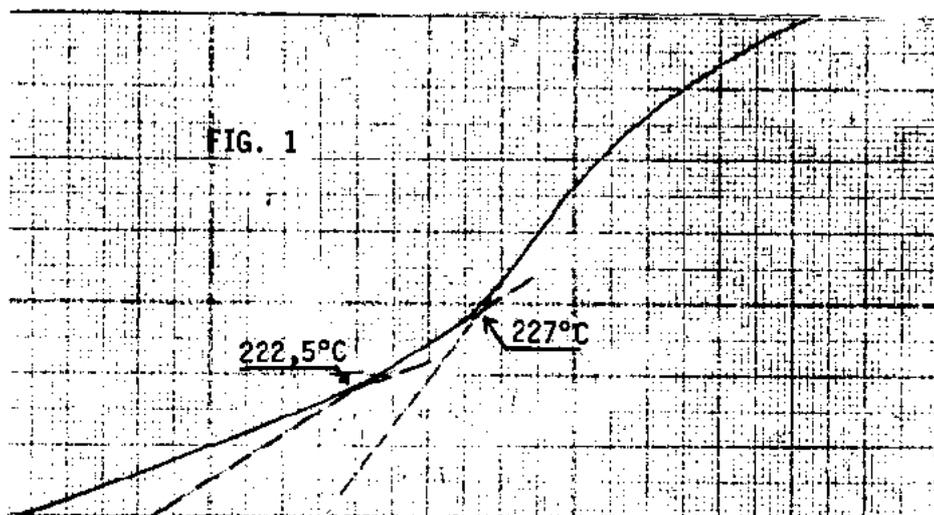
Nous avons utilisé la technique des analyses thermiques directe et différentielle simultanées en procédant par échauffement linéaire programmé. L'échantillon (2,2g environ) et le témoin (NaCl) sont disposés dans des creusets en acier inox. munis de doigt de gant et logés dans un bloc en bronze.

La courbe directe est obtenue grâce à un galvanomètre de zéro relié à un potentiomètre A.O.I.P. du type P12 qui reçoit à l'entrée la d.d.p provenant du thermocouple de l'échantillon. Par cette méthode une variation de température de 2,3 degrés se manifeste par un déplacement du stylet de 10 mm sur le papier d'enregistrement, et ceci quelque soit le domaine de température exploré. De plus un multimètre (Keithley) permet de repérer à tout instant la température de l'échantillon à moins de 0,25 degré.

Pour mieux localiser les changements de phases, on enregistre en même temps, la courbe donnant la variation en fonction du temps, de la différence de température entre l'échantillon et le témoin.

L'étalonnage des thermocouples a été réalisé par fusion de métaux de grande pureté (Prolabo Normapur) : étain, bismuth et plomb.

Les échantillons étudiés proviennent des sels commerciaux (produits Merck pour analyse). Ils ont été recristallisés dans un mélange d'eau et d'éthanol puis séchés à l'étuve et purifiés par fusion de zone.



Pour certains mélanges, des enregistrements répétés ont été obtenus après des recuits prolongés (parfois une semaine) en utilisant des vitesses de chauffe différentes. Ce traitement nous a permis de déceler très nettement des températures de changements de phase successifs espacés de moins de cinq degrés l'un de l'autre. La figure 1 donne l'enregistrement obtenu pour le mélange à 56,7% en mole de nitrate, recuit préalablement à 190°C pendant près de 50 heures.

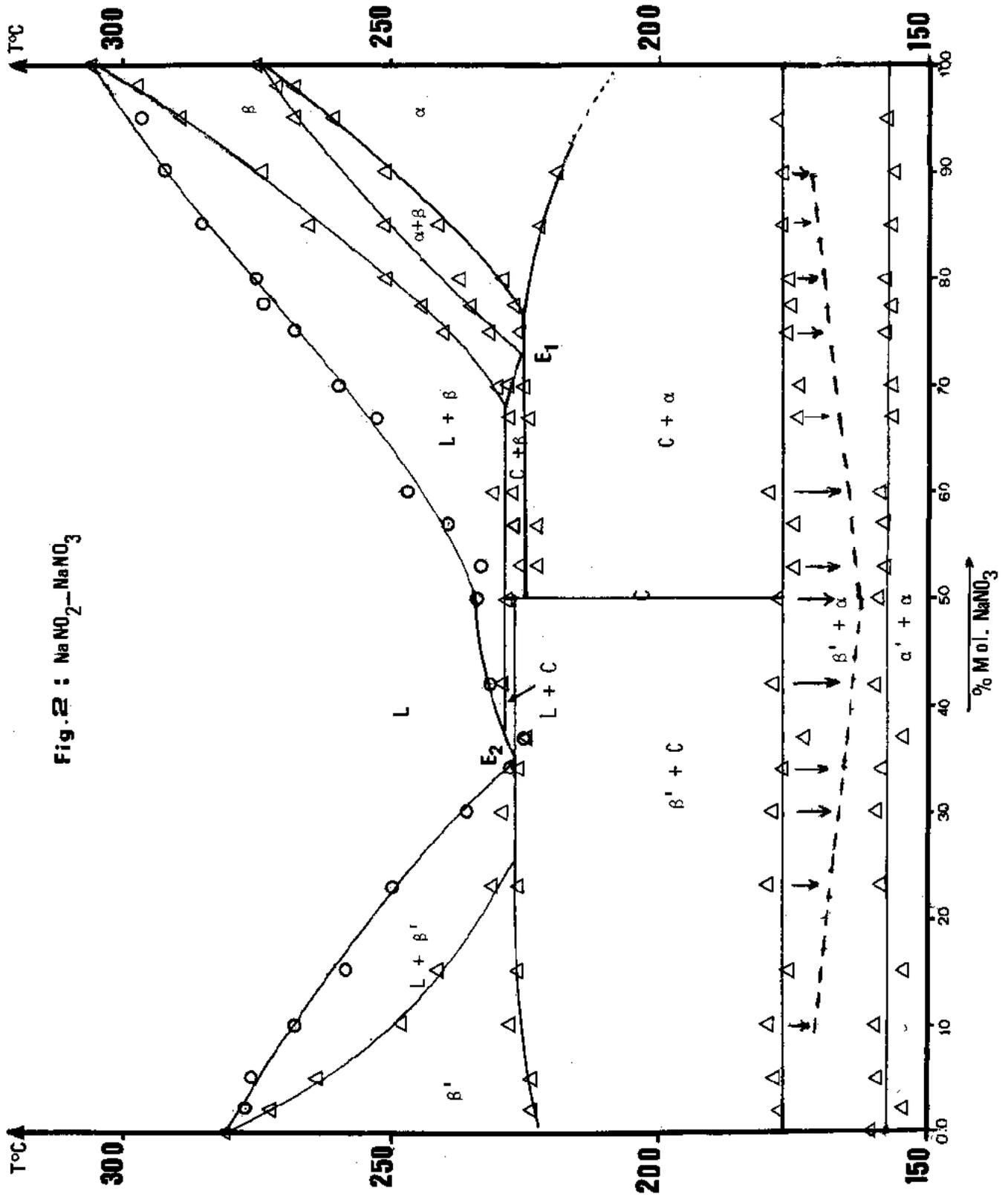
III. RESULTATS ET DISCUSSION :

L'exploitation des thermogrammes obtenus en montée de température a permis de dresser le tableau ci-joint.

L'ensemble des points expérimentaux, en particulier ceux qui sont situés aux alentours de la composition 50%, permet d'envisager différentes possibilités de raccordement. Afin de lever toute ambiguïté, nous avons de nouveau vérifié que le mélange équimolaire présente bien quatre températures de transition ; ce qui exclut la fusion congruente du composé 1 : 1. La formation de ce dernier a été appréhendée par le tracé du diagramme de Tammann obtenu selon une méthode préconisée par Kessis (20).

Par ailleurs, les spectres de R.X réalisés à la température ambiante sur la poudre provenant de mélanges à 25 - 50 et 75% en nitrate trempés dans l'azote liquide après recuit à 200°C pendant près de 70h, n'ont révélé que des raies attribuables aux phases basse température du nitrite et du nitrate de sodium.

Par contre, les spectres du mélange à 50% molaire réalisé à chaud (200°C) ont permis de mettre en évidence le composé équimolaire, et de lui attribuer une structure orthorhombique pseudohexagonale (21).



L'ensemble de ces résultats permet de tracer le diagramme de phases ci-joint (figure 2) : on voit apparaître le palier situé à 158°C et correspondant à la transition du nitrite pur. Au dessus de ce palier apparaît un domaine biphasé correspondant à la présence de la phase basse température du nitrate et de la phase haute température du nitrite. A 177°C apparaît le composé équimolaire ($\text{Na}_2\text{NO}_3\text{NO}_2$) formé à partir de ces deux dernières.

Au dessus de 177°C et de part et d'autre de la composition 50% molaire, ce composé est en équilibre avec l'une ou l'autre de ces phases. A 229°C, il fond en se décomposant pour donner en plus du liquide une solution solide à 68% en mole de nitrate, qui a la structure de la forme haute température de NaNO_3 .

Ce diagramme présente aussi deux autres points invariants : un entectoïde E_1 de coordonnées : 73% en mole de nitrate et 225°C ; et un eutectique E_2 de coordonnées : 35% en mole de nitrate et 227°C.

Ces résultats complètent le diagramme publié par Bergman et Col. (4), qui fait apparaître un seul point invariant (eutectique), un premier palier à 175°C et un deuxième palier à 257°C ; ce dernier s'étend d'après ces auteurs, dans le domaine de composition allant de 0 à 50% en nitrate.

% mol. NaNO_3	Température de transition de phase (en montée)						T. de Cristallisation (descente)
	1	2	3	4	5	6	
0	161						280
2	155	178	224	272,5			277
5	160	179	224	264			276
10	160	180	227	248			268
15	155	176	226	241			258
23	159	180	226	231			249,5
30	160	179	229				236
34	159	177	225,5				227
37	155	173	224,5				224,5
42	160	179		229			231
50	159	178		228,5			234
53	158	175	222,5	225,5			233
56,7	158	175	222,5	227			239
60	159	180	227	231			247
67	157	174	224	228			252,5
70	157	174	225	228,5	230		260
75	158	176,25	226	231,5	240		268,5
77,5	157	176	227	235	244		274
80	158	176	-	229	237	251	175
85	157	177	222,5	241	251	265	285
90	156,5	177	219	251	-	274	292
95	158	178	-	260,5	268	289	296
98				268	271	297	301,5
100				275			305

BIBLIOGRAPHIE

- (1) JAIME C. CASES, VIVIAN B. PARKER and MARTHADA V. KILDAY, Journal of Research of the National Bureau of Standards volume 82, N. 1, July. August 1977 p. 19 - 28.

- (2) NOBUYOSHI MARUYAMA and SHOZO SAWADA, Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 20, n° 5, May 1965 p. 811 - 816.
- (3) BRUNI et MENEGHENI, Z. Anorg. Chem. 1909 (64) 193 - 199.
BRUNI et MENEGHENI, Gaz Chim. Ital. 1910 (40) Janvier p. 682 - 688.
- (4) A.G. BERGMAN, S.I. BERUL et I.N. NIKONOVA Izvest Sectoria Fiz. Khim Akad Nauk S.S.S.R. 1953, 23, 183 - 188.
- (5) MARTTI KANTOLA and ERKKI VILHONEN, Acad. Scien. Finland Serie A. VI Phys. 1960, 54, Helsinki, p. 1 - 10.
- (6) B.B. OWENS Journal of Chemical physics 1965, volume 42, n° 7 April. p. 2259 - 2262.
- (7) PHUC NGUYEN DUY and EDNA A. DANCY. Thermoch. Acta. 39 1980, 95-102.
- (8) G.J. JANZ, F.J. KELLY, and JEANNE L. PERANT Journal of Chemical and Engineering DATA 1964, Vol. 9, n° 1, January.
- (9) ELIEZER RAPOPORT, J. Phys. Chem. Solids. Pergamon Press 1966. Vol. 27, p. 1349-1363.
- (10) SIGETOSI TANISAKI Journal of the physical society of Japan, 1963. Vol 18, n° 8, August.
- (11) IWAO SHIBUYA Journal of the Physical Society of Japan, 1961. Vol. 16, n° 3, March.
- (12) YASUHIRO SHINNAKA Journal of the phys. Soc. of Japan, 1964, vol. 9, n° 8, August.
- (13) F.C. KRACEK, E. POSNJAK and S.B. HENDRICKS J. An. Chem. Soc. 1931, 53, 3339 - 3348.
- (14) SHOICLIWO NOMURA Journal of the physical Society of Japan, 1961, vol. 16, n° 7, July.
- (15) YSUSADA YAMAD, IWAO SHIBUYA and SADA0 HOSHINO. Journal of Physical Society of Japan, 1963, vol. 18, n° 17, November.
- (16) S. HOSHINO J. Phys. Soc. Japan 1964, 19 p. 140 - 141.
- (17) MINORU SAKIYAMA, ARATA KIMOTO and SYUZO SEKI, J. Phys. Soc. Japan, 1965, 20, p. 2180 - 2184.
- (18) KAZAO GRESI, J. Phys. Soc. Japan 1965, 20, p. 1764 - 1772.
- (19) ELIEZER RAPOPORT J. Chem. Phys. 1966, 45, p. 2721 - 2728.
- (20) JEAN JAQUES KESSIS C.R. Acad. Sc. Paris, (13 Sept. 1976) t. 283, Série C, p. 83 - 86.
- (21) H. ZAMALY, J.P. BASTIDE et M. JEMAL. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris t. 295 (6 Décembre 1982) série II pp. 985-987.