

DIAGRAMME DE PHASES ET PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DU LIQUIDE DU SYSTÈME BINAIRE CsNO_3 - NaNO_3

N. BELAID-DRIRA, H. ZAMALI, M. JEMAL

Faculté des Sciences de Tunis, Département de Chimie, Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie

(Soumis en mai 2000, accepté en novembre 2000)

RESUME: Dans le but d'étudier la cohérence entre les diverses données thermodynamiques relatives au système ternaire CsNO_3 - NaNO_3 - LiNO_3 , le diagramme de phases du système binaire CsNO_3 - NaNO_3 a été retracé en utilisant la technique des analyses thermiques directe et différentielle simultanées entre 323 et 723K. Ce diagramme est caractérisé par une eutexie (55,8 % mol NaNO_3 , 467K), un palier dû à la transition solide-solide de NaNO_3 à 549K et un autre dû à la transition solide-solide de CsNO_3 à 428K. Ces résultats associés à d'autres données thermodynamiques puisées dans la littérature ont été utilisés pour calculer les activités des constituants le long du liquidus et les grandeurs thermodynamiques d'excès à 723K : le liquide binaire $(\text{Cs-Na})\text{NO}_3$ présente un écart négatif par rapport à l'idéalité.

Mots clés: Césium nitrate-Sodium nitrate, Système binaire, Diagramme de phases, Activités.

ABSTRACT: In order to study the coherence of thermodynamic data of the ternary system CsNO_3 - NaNO_3 - LiNO_3 , the CsNO_3 - NaNO_3 phase diagram has been redetermined using direct and differential thermal analysis between 323 and 723 K. This binary system is characterized by an eutectic equilibrium at 467 K. The eutectic point is pointed out at 0.558 mol of NaNO_3 . A phase transition of NaNO_3 appears at 549K and an other due to the solid-solid phase transition of CsNO_3 at 428 K. These results associated with some other literature data have been used to calculate the activities of the constituents along the liquidus curve and the excess thermodynamic functions at 723K. The binary liquid $(\text{Cs-Na})\text{NO}_3$ exhibits a negative deviation from the ideal behavior.

Key words: Cesium nitrate - Sodium nitrate, - Binary system, - Phase diagram, Activities.

INTRODUCTION

Le diagramme de phases du système binaire CsNO_3 - NaNO_3 a fait l'objet de quelques travaux[1-11]. Les résultats mentionnés, font apparaître en particulier un eutectique dont la composition molaire en NaNO_3 se situe entre 0,52 et 0,55 et la température entre 460 et 477K. D'autre part, mis à part les travaux de Jiriri[10, 11], la transition de phases solide-solide de NaNO_3 n'apparaît pas dans la majorité des diagrammes publiés[1-6]. Il paraît donc intéressant de redéterminer le diagramme de phases de ce système afin de préciser les coordonnées du point eutectique, le comportement de la transition de phases de NaNO_3 (ou CsNO_3) en présence de

CsNO₃ (respectivement NaNO₃) et l'étendue des différents paliers d'invariance observés. Les résultats concernant le liquidus de ce binaire, joints aux mesures des enthalpies de mélange des nitrates à l'état liquide, permettent de calculer l'activité isotherme et par suite les grandeurs thermodynamiques d'excès relatives aux mélanges liquides de ces nitrates. Ce travail est réalisé pour étudier ultérieurement la cohérence entre le diagramme de phases et les autres grandeurs thermodynamiques du système ternaire CsNO₃-NaNO₃-LiNO₃ et des binaires CsNO₃-NaNO₃, NaNO₃-LiNO₃ et LiNO₃-CsNO₃.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La méthode expérimentale utilisée a été décrite antérieurement[9, 12-16]. Elle repose sur les techniques d'analyses thermiques directe et différentielle simultanées[17]. Le dispositif expérimental utilisé est constitué principalement d'un four électrique au centre duquel est placé un bloc métallique qui présente deux cavités symétriques dans lesquelles sont logés des creusets porte-échantillons. Ce bloc a des dimensions qui s'adaptent parfaitement à celles du four, limitent les courants de convection autour des creusets, améliorent les contacts thermiques et garantissent une répartition homogène du flux thermique. Il est muni de deux tubes en acier inoxydable permettant l'utilisation d'une atmosphère contrôlée de gaz inerte (argon, hélium) dans les deux cavités et à l'intérieur du bloc.

L'échantillon (environ 3 g) et le témoin (NaCl) sont disposés dans des creusets en platine, munis de doigts de gant pour recevoir les couples thermoélectriques, du type Chromel -Alumel, qui servent également de support pour les porte-échantillons. Les soudures froides des thermocouples utilisés plongent continuellement dans un long vase Dewar rempli de glace fondante. Un régulateur programmeur de température (Setaram, PRT 540 C) permet d'obtenir des vitesses constante en montée et en descente de température allant de 50 à 500 degrés par heure. Un multimètre digital (Keithley : 191 Digital Multimeter) permet de repérer à tout instant la température de l'échantillon à 0,25 K près.

Pour mieux localiser les changements de phases, nous avons enregistré simultanément la variation de la température de l'échantillon et celle de la différence des températures de l'échantillon et du témoin en fonction du temps et ce en utilisant un enregistreur à deux voies (BD 112 de Kipp et Zonen).

L'étalonnage des thermocouples a été vérifié périodiquement à l'aide des nitrates de sodium ou de potassium. La reproductibilité des mesures est de ± 1 K et l'erreur sur la détermination expérimentale des températures de changement de phases est estimée à un degré.

Les mélanges étudiés ont été préparés à partir des solides CsNO₃ et NaNO₃ 99,99% (Aldrich et Co.). Ces sels ont été gardés constamment dans une étuve portée à 380 K. Avant analyse, les mélanges de nitrates, en proportions voulues, ont été homogénéisés par fusions répétées dans le creuset en platine, en évitant toute surchauffe qui eût risqué de les décomposer.

RESULTATS ET DISCUSSION

Il est important de noter que lors des refroidissements à des vitesses de quelques degrés par minute, l'ensemble des échantillons étudiés a donné lieu au phénomène de surfusion dont l'ampleur a atteint parfois plus de 30 K. Afin d'éliminer ce phénomène, nous avons procédé comme suit : chaque échantillon a nécessité au moins trois essais d'analyses thermiques, le premier est toujours réalisé sans traitement thermique préalable et les autres après des recuits à des températures convenablement choisies et pendant des durées variables allant de 24 h (à l'ambiante) à une semaine (à des températures voisines d'environ 10 K de celles des paliers invariants ou du liquidus). La vitesse de chauffe est d'environ 0,9K/mn pour le premier essai. Elle est réduite à 0,4K/mn pour les essais suivants.

Les températures de transition de phases solide-solide, T_{tr}, et de fusion, T_f, des corps purs, déterminées au cours de ce travail sont en accord avec la majorité des résultats antérieurs [10, 11, 19-22].

MNO ₃	T _{tr} /K	T _f /K	Référence
CsNO ₃	428	683	présent travail
	425 à 428	679 à 683	[10, 11, 19, 20, 22]
NaNO ₃	549	581	présent travail
	548 à 549	579 à 583	[10, 11, 19 - 22]

L'exploitation des courbes obtenues par analyses thermiques directe et différentielle, en montée et en descente de température (pour déterminer le liquidus), a permis d'obtenir les températures de changement de phases. Les résultats sont reportés sur la figure 1. Ce diagramme présente les caractéristiques suivantes :

+ un palier à (549 ± 1) K relatif à la transition de phases α/β du nitrate de sodium et s'étendant sur le domaine de composition $X_{(\text{NaNO}_3)} \geq 0,82$.

+ un palier à (428 ± 1) K relatif à la transition de phases α'/β' du nitrate de césium et existant pour $0,00 \leq X_{(\text{NaNO}_3)} \leq 0,96$.

+ et un palier eutectique à la température (467 ± 1)K et s'étendant pratiquement sur le domaine de composition $0,08 \leq X_{(\text{NaNO}_3)} \leq 0,96$. La composition eutectique correspondante se situe à la fraction molaire $X_{(\text{NaNO}_3)} = 0,558 \pm 0,005$.

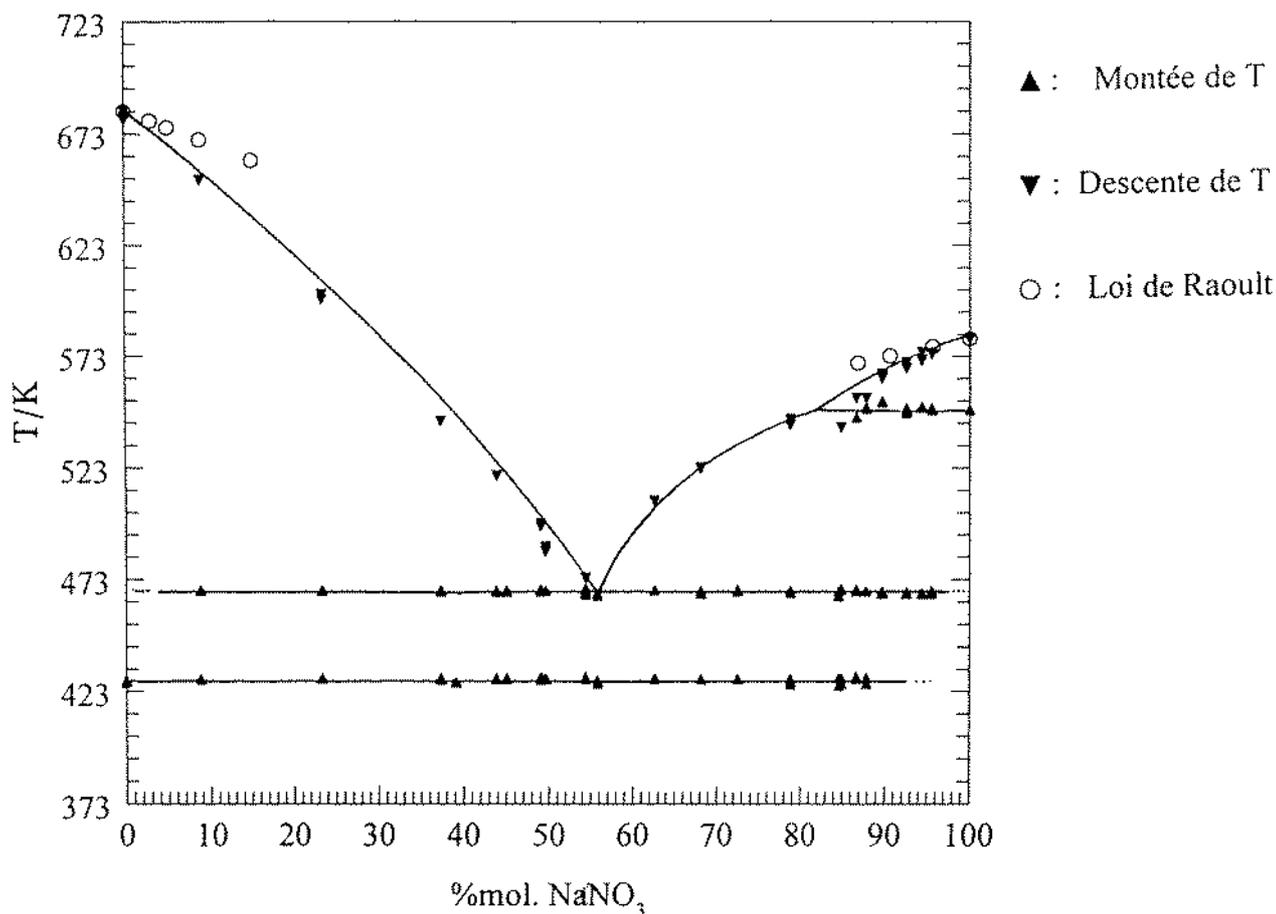


Figure 1. Diagramme de phases du système $\text{CsNO}_3\text{-NaNO}_3$.

Nos résultats relatifs au diagramme de phases du système binaire $\text{CsNO}_3\text{-NaNO}_3$, confirment partiellement et précisent certains travaux antérieurs [1-8, 10, 11, 19]. La température de transition de phase du nitrate de sodium n'est pas modifiée en présence du nitrate de césium. Celle de la transition de phase du nitrate de césium n'est pas modifiée non plus en présence du nitrate de sodium. Ces transitions solide-solide sont du second ordre. Leurs températures repérées correspondent aux maxima des capacités calorifiques et n'ont pas évolué avec la concentration. Ces résultats confortent que si une solution solide existe, elle est de faible étendue.

Ainsi, le palier eutectique et celui relatif à la transition de phase de CsNO_3 s'étendent sur un large domaine sans toutefois atteindre les compositions limites, respectivement ($X_{\text{NaNO}_3} = 0,0$ et $1,0$) et $X_{\text{NaNO}_3} = 1,0$.

Les branches du liquidus situées du côté des nitrates purs ont été calculées par application de la loi de Raoult, en utilisant les enthalpies de fusion des corps purs déterminées récemment par enthalpimétrie[15, 23] et ce dans le cadre de l'optimisation des systèmes ternaires $\text{NaNO}_3\text{-CsNO}_3\text{-KNO}_3$ [10] et $\text{AgNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_3$ [15]. Ces données exprimées dans le système d'unités S. I. (J, K, mol) sont les suivantes :

CsNO_3 [23]	NaNO_3 [15, 23]
$\Delta_f H(T_f) = 12100$	$\Delta_f H(T_f) = 14980$
$C_{p,\alpha} = 45,88 + 174 \cdot 10^{-3} T$	$C_{p,\alpha} = 22,62 + 221,8 \cdot 10^{-3} T$
$C_{p,\beta} = 116,5 + 51,5 \cdot 10^{-3} T$	$C_{p,\beta} = 139$
$C_{p,l} = 146$	$C_{p,l} = 138,2$

Les résultats du calcul sont en désaccord avec nos mesures (voir fig. 1). Les nitrates de césium et de sodium solides sont donc faiblement miscibles l'un dans l'autre (quelques pourcents en mole).

GRANDEURS THERMODYNAMIQUES D'EXCES A L'ETAT LIQUIDE.

Comme les nitrates de césium et de sodium à l'état solide présentent une miscibilité très faible l'un dans l'autre, la connaissance du liquidus et des grandeurs thermodynamiques des corps purs[15, 23] permet de déduire l'activité des constituants le long de la branche du liquidus pour laquelle le liquide binaire est en équilibre avec l'un ou l'autre des solides supposés purs CsNO_3 ou NaNO_3 . Ces résultats, associés aux enthalpies de mélange à l'état liquide à 723 K, mesurées par Kleppa[18], permettent de calculer l'activité isotherme des constituants et par suite les grandeurs thermodynamiques d'excès dans le liquide binaire à cette température. Les détails de tels calculs ont déjà fait l'objet d'un travail antérieur[16].

Coefficients d'activité et activités isothermes des constituants.

L'égalité des potentiels chimiques, à pression constante, appliquée à une température du liquidus, permet de calculer, le long du liquidus, les coefficients d'activité des nitrates de césium γ_1 et sodium γ_2 et par suite les activités (a_1 et a_2) respectivement pour les domaines de composition molaire en NaNO_3 : 0,0 - 0,558 et 0,558 - 1,0. Le tableau I rassemble les résultats de ce calcul. Les coefficients d'activité et par suite les activités à 723 K des constituants du liquide peuvent être déterminés par intégration de la relation différentielle suivante:

$$(1) \quad \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial (1/T)} \right)_{P, X} = \frac{\Delta_{mix} H_{i, m}}{R}$$

$\Delta_{\text{mix}}H_{i,m}$ étant l'enthalpie partielle molaire de mélange du constituant i ($1 = \text{CsNO}_3$ ou $2 = \text{NaNO}_3$) déduite des résultats de Kleppa[18]. Sachant que pour un système binaire (1, 2) l'enthalpie molaire de mélange, $\Delta_{\text{mix}}H_m$, s'exprime en fonction des fractions molaires X_i et des enthalpies molaires partielles $\Delta_{\text{mix}}H_{i,m}$ par la relation d'Euler:

$\Delta_{\text{mix}}H_m = X_1\Delta_{\text{mix}}H_{1,m} + X_2\Delta_{\text{mix}}H_{2,m}$, on en déduit :

$$\Delta_{\text{mix}}H_{i,m} = \Delta_{\text{mix}}H_m + (1 - X_i) \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}}H_m}{\partial X_i} \right)_{T,P}$$

A 723 K, ces grandeurs sont données par les expressions suivantes: (J mol^{-1})

$$(2)[18] \quad \Delta_{\text{mix}}H_m = -4,184 X(1-X)(1041+528 X - 93 X^2)$$

$$(2a) \quad \Delta_{\text{mix}}H_{1,m} = -4,184 X^2 (513+1242 X - 279 X^2)$$

$$(2b) \quad \Delta_{\text{mix}}H_{2,m} = -4,184 (1-X)^2(1041+1056 X - 279 X^2)$$

$X (= X_2)$ étant la fraction molaire du nitrate de sodium.

Tableau I: Coefficients d'activité (γ_i) et activités (a_i) de CsNO_3 et de NaNO_3 le long du liquidus.

CsNO ₃				NaNO ₃			
T _{liquidus} /K	X ₁	γ_1	a ₁	T _{liquidus} /K	X ₂	γ_2	a ₂
683	1	1	1	581,0	1	1	1
666	0,95	0,997	0,947	574,5	0,956	1,010	0,966
652,6	0,912	0,992	0,905	572,7	0,944	1,013	0,956
598,0	0,767	0,959	0,735	569,0	0,926	1,012	0,937
544,0	0,627	0,915	0,574	562,5	0,897	1,007	0,903
513,0	0,550	0,885	0,487	555,0	0,879	0,984	0,865
498,0	0,510	0,875	0,446	542,1	0,788	1,005	0,792
482,6	0,456	0,890	0,406	531,5	0,725	1,006	0,729
467	0,442	0,830	0,367	523,0	0,681	1,000	0,681
				508,7	0,626	0,964	0,603
				467	0,558	0,731	0,408

L'enthalpie de mélange des nitrates CsNO_3 et NaNO_3 à l'état liquide est considérée pratiquement indépendante de la température[18]. Le coefficient d'activité du constituant i à une température T , $\gamma_i(T)$, est alors donné par la relation suivante :

$$(3) \quad \ln \gamma_i(T) = \frac{\Delta_{\text{mix}}H_{i,m}}{RTT_L} (T_L - T) + \ln \gamma_i(T_L)$$

où $\gamma_i(T_L)$ est la valeur de γ_i à la température du liquidus (T_L) pour une composition donnée.

Les résultats du calcul de $\gamma_i(T)$ et $a_i(T)$, réalisé pour la température 723 K et les domaines de composition relatifs aux deux branches du liquidus, sont rassemblés dans le tableau II.

Tableau II: Coefficients d'activité $\gamma_i(T)$, et activités $a_i(T)$ à 723 K, dans les domaines de composition relatifs aux deux branches du liquidus.

CsNO ₃			NaNO ₃		
X ₁	γ_1	a ₁	X ₂	γ_2	a ₂
1	1	1	1	1	1
0,95	0,997	0,947	0,956	1,011	0,966
0,912	0,993	0,905	0,944	1,014	0,957
0,767	0,965	0,740	0,926	1,013	0,938
0,627	0,943	0,591	0,897	1,010	0,906
0,550	0,938	0,516	0,879	0,989	0,869
0,510	0,947	0,483	0,788	1,023	0,806
0,456	0,997	0,455	0,725	1,038	0,753
0,442	0,948	0,419	0,681	1,045	0,712
			0,626	1,029	0,644
			0,558	0,820	0,457

Activités isothermes dans tout le domaine de composition

Nous avons cherché, pour les domaines de composition relatifs aux deux branches du liquidus précédemment citées, deux expressions analytiques donnant $\text{Ln}\gamma_i/X_j^2$ en fonction de X_j . L'application de la méthode des moindres carrés a conduit à une bonne représentation $\text{Ln}\gamma_i/X_j^2$ en fonction de X_j par des polynômes de degrés six en X_j du type $\sum_0^6 a_n X_j^n$. Les valeurs obtenues pour les constantes a_n et des coefficients de régression R sont données au tableau III.

Ces relations ont permis de calculer, par intégration analytique de la relation de Gibbs-Duhem $X_1 d\text{Ln}\gamma_1 + X_2 d\text{Ln}\gamma_2 = 0$, les coefficients d'activité des nitrates de césium (γ_1) et de sodium (γ_2) dans le liquide binaire à 723 K et pour les domaines de composition complémentaires[16]. Les activités des constituants ont été également déduites. Le tableau IV donne la variation des (γ_i) et des (a_i) en fonction de X_1 la fraction molaire de CsNO₃.

Tableau III: constantes a_n et coefficients de régression R .

a_n	$\text{Ln}\gamma_1/X_2^2$	$\text{Ln}\gamma_2/X_1^2$
a_0	-3.123578	8,517044
a_1	69,653062	19,484964
a_2	-829,894619	-3060,807703
a_3	4765,163401	31714,340261
a_4	-13802,436314	-133313,588695
a_5	27633,558908	254657,287315
a_6	-10691,421829	-183248,324229
R	0,997	0,993

Tableau IV: Activités et coefficients d'activité des constituants à 723 K dans les domaines de composition complémentaires.

CsNO ₃	NaNO ₃		CsNO ₃	CsNO ₃	
X_1	γ_2	a_2	X_1	γ_1	a_1
1.00	0.545	0.000	0.374	0.704	0.263
0.95	0.636	0.032	0.319	0.707	0.226
0.912	0.671	0.059	0.275	0.668	0.184
0.767	0.794	0.185	0.212	0.757	0.160
0.627	0.830	0.310	0.121	0.804	0.097
0.55	0.848	0.382	0.103	0.748	0.077
0.51	0.822	0.403	0.094	0.679	0.050
0.456	0.799	0.435	0.056	0.683	0.038
0.442	0.820	0.457	0.044	0.721	0.032
			0.00	1.277	0.000

Grandeurs thermodynamiques d'excès

Les grandeurs thermodynamiques d'excès, à 723 K, ont été calculées à partir des relations (2), (4) et (5) donnant respectivement l'enthalpie molaire de mélange $\Delta_{\text{mix}}H_m$ [18], l'enthalpie libre molaire d'excès $\Delta_{\text{xs}}G_m$ et l'entropie molaire d'excès $\Delta_{\text{xs}}S_m$:

$$(4) \quad \Delta_{\text{xs}}G_m = RT(X_1 \text{Ln}\gamma_1 + X_2 \text{Ln}\gamma_2) \quad \text{et} \quad (5) \quad \Delta_{\text{xs}}S_m = (\Delta_{\text{mix}}H_m - \Delta_{\text{xs}}G_m)/T.$$

Les incertitudes relatives de ces grandeurs thermodynamiques ont été estimées respectivement à moins de 1,5 [18], 6 et 7,5%.

Ces grandeurs molaires d'excès sont représentées en fonction de la composition du nitrate de sodium X_2 (voir fig. 2). Elles présentent un écart négatif, relativement faible, par rapport à l'idéalité.

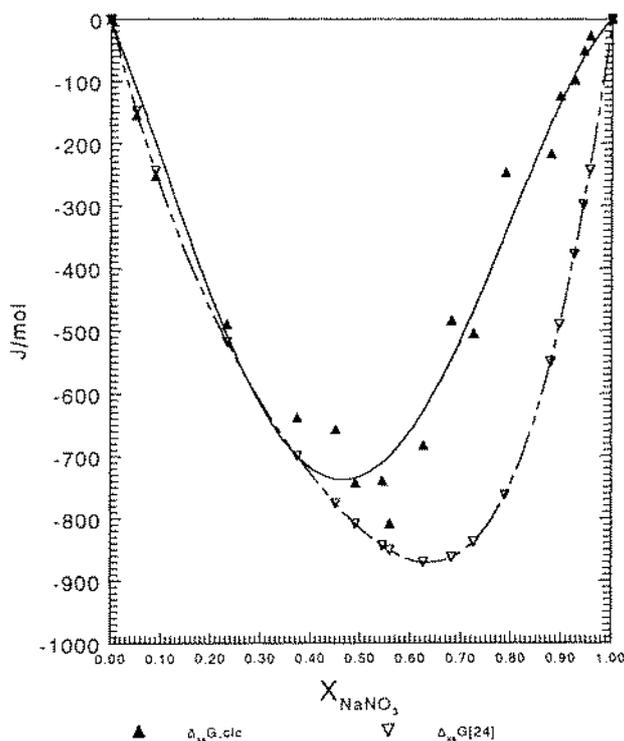


Fig.-3-: Enthalpie libre molaire d'excès dans le liquide à 723K.

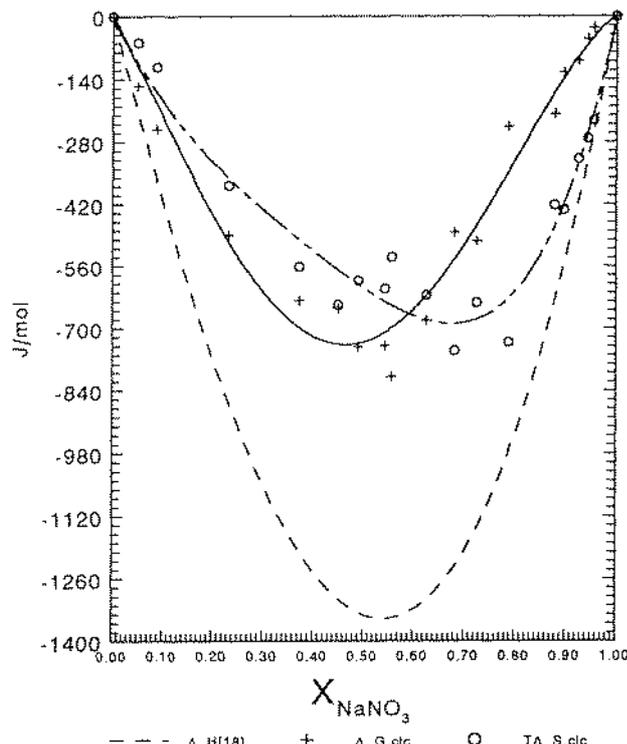


Fig.-2-: Grandeurs thermodynamiques d'excès dans le liquide à 723K

A titre de comparaison, nous avons représenté (fig. 3) les enthalpies libres molaires d'excès des liquides binaires $\text{NaNO}_3\text{-CsNO}_3$ à 723 K déduites de nos mesures et celles obtenues récemment par optimisation[24]. Si l'accord entre ces résultats est très satisfaisant du côté riche en nitrate de césium, il est aussi acceptable pour le reste du domaine complémentaire de composition, la présence du palier relatif à la transition de phase α/β de NaNO_3 dans ce domaine et les erreurs expérimentales seraient les causes majeures de ces légères différences observées (de l'ordre de 500 J mol^{-1}). Les courbes relatives à $\Delta_{\text{mix}}H_{\text{M}}$ [18], $T\Delta_{\text{XS}}S_{\text{M}}$ et $\Delta_{\text{XS}}G_{\text{M}}$ montrent une légère dissymétrie par rapport à la composition équimolaire. Le modèle quasi-chimique ou celui en "atomes entourés" permettront peut être de rendre compte du comportement de ce liquide binaire par rapport à une solution idéale[18]. Ces résultats nous serviront pour une exploitation ultérieure de ce système et pour l'étude de la cohérence entre les diverses grandeurs thermodynamiques du ternaire (Cs, Na, Li) NO_3 et de ses binaires limitrophes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. G. Diogenov, and N. N. Nurminskii. *Zh. Neorg. Khim.*, **1960**, 5, 2084.
- [2] K. A. Bol'Shakov, B. I. Pokrovskii, and V. E. Plyushchev. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1961**, 6, 1083.
- [3] G. G. Diogenov and I. F. Sarapulova. *Zh. Neorg. Khim.*, **1965**, 10, 1937.
- [4] G. G. Diogenov and Sarapulova I. F. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1965**, 10, 1055.
- [5] Diogenov G. G. and I. F. Sarapulova. *Zh. Neorg. Khim.*, **1965**, 10, 1932.
- [6] K. A. Bol'Shakov, B. I. Pokrovskii and V. E. Plyushchev. *Zh. Neorg. Khim.*, **1965**, 10, 1932.
- [7] A. B. Protsenko, P. I. Protsenko and N. N. Eremina. *Zh. Neorg. Khim.*, **1971**, 16-17, 2009-11.
- [8] A. V. Storonkin, I. V. Vasil'kova, S. Mendeleva. *Russ. J. Phys. Chem.*, **1973**, 47-8, 1141-4.
- [9] N. Belaid, H. Zamali. et M. Jemal. XXIèmes Journées d'Etudes des Equilibres entre phases, Rouen, Avril **1995**.
- [10] T. Jriri. Thèse de Doctorat de l'Académie d'Aix-Marseille - France, **1994**.
- [11] T. Jriri, J. Rogez et J.-C. Mathieu. *C. R. Acad. Sci. Paris.*, **1995**, 321, 163.
- [12] H. Zamali. Thèse de Doctorat de spécialité, option chimie, Fac. Sc. Tunis, **1982**.
- [13] H. Zamali et M. Jemal. Journées AFCAT, Montpellier, Mai **1985**.
- [14] H. Zamali et M. Jemal. *J. of Therm. Analysis.*, **1994**, 41, 1091.
- [15] H. Zamali, Thèse de Doctorat d'Etat en Chimie, N° D 194, Fac. Sc. Tunis, **1996**.
- [16] N. Belaid-Drira, H. Zamali et M. Jemal. *J. of Therm. Analysis.*, **1996**, 46, 1449.
- [17] A. P. Rollet and R. Bouaziz. *l'Analyse Thermique*. Tome 1 et Tome 2. Edited by Gauthier-Villars. Paris. **1972**.
- [18] O.J. Kleppa and L.S. Hersh. *J. Chem. Phys.*, **1961**, 34, 351.
- [19] N. Mossarello. Thèse de l'Université de Provence -Aix-Marseille I-, France, **1986**.
- [20] M. Bakes, J. Dupuy and J. Guion. *C. R. Acad. Sci. Paris.*, **1963**, 256, 2376.
- [21] P. Franzosini and C. Sinistri. *Ric. Sci.*, **1963**, 67, 411.
- [22] B. Ownes. *J. Chem. Phys.*, **1965**, 42, 2952.
- [23] T. Jriri, J. Rogez, C. Bergman et J.-C. Mathieu. *Thermochimica Acta.*, **1995**, 266, 147.
- [24] T. Jriri, J. Rogez, J.C. Mathieu, I. Ansara. *J.Phase Equilibria*, **1999**, 20 (5), 515-24.