

UNIVERSITE DE MONTREAL

OPTIMISATION DU CALCUL DE DIAGRAMMES DE PHASES
DE SELS FONDUS

par



Yves DESSUREAULT

DEPARTEMENT DE GENIE METALLURGIQUE

ECOLE POLYTECHNIQUE

MEMOIRE PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION
DU GRADE DE MAITRE ES SCIENCE APPLIQUEES (M.Sc.A.)

Janvier 1989

Permission has been granted to the National Library of Canada to microfilm this thesis and to lend or sell copies of the film.

The author (copyright owner) has reserved other publication rights, and neither the thesis nor extensive extracts from it may be printed or otherwise reproduced without his/her written permission.

L'autorisation a été accordée à la Bibliothèque nationale du Canada de microfilmer cette thèse et de prêter ou de vendre des exemplaires du film.

L'auteur (titulaire du droit d'auteur) se réserve les autres droits de publication; ni la thèse ni de longs extraits de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation écrite.

ISBN 0-315-50196-0

UNIVERSITE DE MONTREAL

ECOLE POLYTECHNIQUE

Ce mémoire intitulé:

OPTIMISATION DU CALCUL DE DIAGRAMMES DE PHASES DE SELS FONDUS

présenté par: *Yves DESSUREAULT*

en vue de l'obtention du grade de: *Maître es Sciences Appliquées*

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

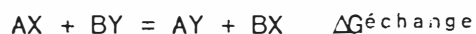
M. Christopher W. Bale, Ph.D., président
M. Arthur D. Pelton, Ph.D.
M. E. W. Dewing, Ph.D.

SOMMAIRE

Le Centre de Recherche en Calcul Thermochimique (C.R.C.T.), à l'Ecole Polytechnique de Montréal, a élaboré depuis sa création une banque de données thermodynamiques, ainsi que des modèles appropriés pour calculer les équilibres multicomposants multi-phases. En effet, en considérant dans un système à N composants toutes les combinaisons possibles de paire de composants, une interpolation des propriétés thermodynamiques de toutes les phases du système à N composants (trois ou plus) peut être effectuée à partir des propriétés des $N!/2!(N-2)!$ systèmes binaires.

Cinquante-quatre systèmes binaires de sels fondus (Li^+ , Na^+ , $\text{K}^+//\text{Cl}^-$, CO_3^{2-} , F^- , OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) ont été systématiquement optimisés par la théorie des sous-réseaux : recherche bibliographique complète, évaluation critique des données expérimentales et des diagrammes de phases, et finalement, optimisation pour obtenir une série de coefficients consistants avec la thermodynamique et capables de reproduire l'ensemble des données expérimentales en deçà des marges d'incertitude. Ces coefficients ont alors été utilisés pour calculer les diagrammes de phases binaires présentés dans ce travail et ont été incorporés à la banque de données thermodynamiques sur les sels fondus.

Quelques diagrammes ternaires (mélange de trois sels avec un ion en commun) et ternaires réciproques (mélange de quatre sels résultant des 4 combinaisons neutres possibles de 2 anions et de 2 cations) ont été calculés en utilisant des modèles cités dans la littérature. Nous avons constaté que le modèle pour les systèmes avec un ion en commun produit des bons résultats, mais que celui des systèmes réciproques, le modèle structural de Blander et Yosim⁽¹⁾ (A,B//X,Y) a des limites d'application qui s'expliquent comme suit: une réaction chimique, appelée réaction d'échange, relie les quatre sels du système réciproque. Une énergie d'échange est associée à cette réaction.



Plus l'énergie d'échange devient grande en valeur absolue, moins la distribution est aléatoire sur les sites anioniques et cationiques. Le modèle de Blander et Yosim fonde son développement sur une distribution aléatoire et ajoute un terme correctif pour tenir compte de la non-idéalité configurationnelle. Lorsque l'énergie d'échange devient trop grande, le modèle ne répond plus aux attentes. Un nouveau modèle a donc été développé en utilisant une équation quasi-chimique et en tenant compte dès les hypothèses de base de la non-idéalité configurationnelle. Cette nouvelle théorie améliore la validité des calculs thermodynamiques par ordinateur d'un système à N composants.

ABSTRACT

The Center for Research in Computational Thermochemistry (C.R.C.T.) at Ecole Polytechnique de Montréal has, since its inception, developed a thermodynamic data bank as well as appropriate models for the calculation of multicomponent, multiphase equilibria. Thus, regarding all possible combinations of two components in a system of N components, it is possible to interpolate the thermodynamic properties of all phases in a system of N components ($N \geq 3$) from the properties of $N!/2!(N-2)!$ binary systems.

Fifty-four binary molten salts systems (Li^+ , Na^+ , $\text{K}^+//\text{Cl}^-$, CO_3^{2-} , F^- , OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) have been systematically optimized on the basis of sublattice theory. The complete analysis includes an exhaustive literature search, critical evaluation of experimental data and of phase diagrams followed by the optimization in order to obtain a series of thermodynamically consistent coefficients which can reproduce the data within experimental error limits. These coefficients have then been used to calculate the binary phase diagrams presented in the present work and have been incorporated into the molten salt thermodynamic data bank.

A number of ternary diagrams (representing a mixture of three salts having a common ion) and reciprocal ternary diagrams (representing a mixture of four salts obtained from the four possible neutral combinations of two anions and two cations) have been calculated with the use of models cited in the literature. We have found that the model for common-ion systems reproduces experimental data faithfully, but the one for reciprocal systems, due to the structural model of Blander and Yosim⁽¹⁾ (A,B//X,Y) has a restricted domain of application. A chemical reaction called "exchange reaction" relates the four salts in a reciprocal system. An exchange energy is associated with this reaction :



The greater the absolute value of the exchange energy, the less random is the distribution of ions on the anionic and cationic sites of the sublattices. The Blander and Yosim model assumes a random distribution and adds a correction term to take into account the configurational non-ideality. When the exchange energy becomes too large, the model fails. A new model has been developed which uses the quasi-chemical approach and which explicitly premises the configurational non-ideality. This new theory improves the accuracy of computer thermodynamic calculations for a system of N components.

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier mon directeur de recherche, le professeur Arthur D. Pelton, qui m'a aidé dans l'élaboration du nouveau modèle sur les sels fondus, ainsi que James Sangster, Ph.D., avec qui j'ai collaboré grandement lors de l'étape de l'optimisation des diagrammes binaires, Johanne Gaulin, qui a mis une touche de professionnalisme dans ce rapport écrit, et finalement Isabelle Simard, qui a lu et corrigé mon texte.

TABLE DES MATIERES

	PAGE
SOMMAIRE	iv
ABSTRACT	vi
REMERCIEMENTS	viii
LISTE DES TABLEAUX	xii
LISTE DES FIGURES	xv
GLOSSAIRE	xix
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - LES DIAGRAMMES BINAIRES	
1. ASPECTS THEORIQUES	11
2. METHODES D'OPTIMISATION	
A) Propriétés des sels purs	24
B) Utilisation du programme FITBIN	24
C) Résultats	29
3. DIAGRAMMES OPTIMISES	
A) Systèmes Na//F,OH, Na//Cl,OH, K//F,OH et K//Cl,OH	33
B) Systèmes Li//F,OH et Li//Cl,OH	37
C) Systèmes A//F,NO ₃ et A//Cl,NO ₃ où A = Li, Na ou K	39
D) Systèmes A//NO ₃ ,OH où A = Li, Na ou K	42
E) Systèmes Li,Na//OH, K,Li//OH et K,Na//OH	44
F) Systèmes Li,Na//NO ₃ , K,Li//NO ₃ et K,Na//NO ₃	48

	PAGE
G) Systèmes A//CO ₃ ,SO ₄ où A = Li, Na ou K	54
H) Systèmes Li,Na//CO ₃ , K,Li//CO ₃ et K,Na//CO ₃	58
I) Système Li,Na//SO ₄	63
J) Système K,Li//SO ₄	67
K) Système K,Na//SO ₄	71
L) Systèmes A//CO ₃ ,NO ₃ et A//NO ₃ ,SO ₄ où A = Li, Na ou K	75
M) Systèmes A//F,SO ₄ où A = Li, Na ou K	77
N) Systèmes A//CO ₃ ,F où A = Li, Na ou K	80
O) Systèmes A//Cl,CO ₃ et A//Cl,SO ₄ où A = Li, Na ou K	81
P) Systèmes A//CO ₃ OH où A = Li, Na ou K	84
Q) Systèmes A//OH,SO ₄ où A = Li, Na ou K	86

CHAPITRE II - LES DIAGRAMMES TERNAIRES

1. ASPECTS THEORIQUES	163
2. PRINCIPES DE FONCTIONNEMENT DE TERNFIG	167
3. DIAGRAMMES CALCULES	169

CHAPITRE III - LES DIAGRAMMES TERNAIRES RECIPROQUES

1. ASPECTS THEORIQUES DU MODELE DE BLANDER ET YOSIM	190
2. ASPECTS THEORIQUES DU NOUVEAU MODELE	199
3. DIAGRAMMES CALCULES	212
4. EXTENSION DU MODELE AUX SELS AVEC ASYMETRIE DE CHARGE	229

	PAGE
CONCLUSION	235
ANNEXE 1	238
BIBLIOGRAPHIE	244

LISTE DES TABLEAUX

1	Propriétés des sels purs. <u>Systèmes Na//F,OH, Na//Cl,OH, K//F,OH et K//Cl,OH</u>
2A	Mesures expérimentales
2B	Détails sur les diagrammes calculés <u>Systèmes Li//F,OH et Li//Cl,OH</u>
3A	Mesures expérimentales
3B	Détails sur les diagrammes calculés <u>Systèmes A//F,NO₃ et A//Cl,NO₃ où A = Li, Na ou K</u>
4A	Mesures expérimentales
4B	Détails sur les diagrammes calculés <u>Systèmes A//NO₃,OH où A = Li, Na ou K</u>
5A	Mesures expérimentales
5B	Détails sur les diagrammes calculés <u>Systèmes Li,Na//OH, K, Li//OH et K,Na//OH</u>
6A	Mesures expérimentales
6B	Détails sur les diagrammes calculés <u>Systèmes Li,Na//NO₃, K,Li//NO₃ et K,Na//NO₃</u>
7A	Mesures expérimentales
7B	Détails sur les diagrammes calculés <u>Systèmes A//CO₃,SO₄ où A = Li, Na ou K</u>
8A	Mesures expérimentales
8B	Détails sur les diagrammes calculés

Systèmes Li,Na//CO₃, K,Li//CO₃ et K,Na//CO₃

9A Mesures expérimentales

9B Détails sur les diagrammes calculés

Système Li,Na//SO₄

10A Mesures expérimentales

10B Détails sur le diagramme calculé

Système K,Li//SO₄

11A Mesures expérimentales

11B Détails sur le diagramme calculé

Système K,Na//SO₄

12A Mesures expérimentales

12B Détails sur le diagramme calculé

Systèmes A//CO₃,NO₃ et A//NO₃,SO₄ où A = Li, Na ou K

13A Mesures expérimentales

13B Détails sur les diagrammes calculés

Systèmes A//F,SO₄ où A = Li, Na ou K

14A Mesures expérimentales

14B Détails sur les diagrammes calculés

Système A//CO₃,F ou A = Li, Na ou K

15A Mesures expérimentales

15B Détails sur les diagrammes calculés

Systèmes A//Cl,CO₃ et A//Cl,SO₄ où A = Li, Na ou K

16A Mesures expérimentales

16B Détails sur les diagrammes calculés

Systèmes A//CO₃,OH où A = Li, Na ou K

17A Mesures expérimentales

17B Détails sur les diagrammes calculés

Systèmes A//OH,SO₄ où A = Li, Na ou K

18A Mesures expérimentales

18B Détails sur les diagrammes calculés

19 Energie de Gibbs en excès des phases

20 Liste des composés stœchiométriques

LISTE DES FIGURES

1. Equilibre entre deux phases
2. Diagramme Na//F,OH
3. Diagramme Na//Cl,OH
4. Diagramme Na//Cl,OH, échelle agrandie
5. Diagramme K//F,OH
6. Diagramme K//F, OH subsolidus
7. Diagramme K//Cl,OH
8. Diagramme Li//F,OH
9. Diagramme Li//Cl,OH
10. Diagramme Li//F,NO₃
11. Diagramme Li//Cl,NO₃
12. Diagramme Na//F,NO₃
13. Diagramme Na//Cl,NO₃
14. Diagramme Na//Cl,NO₃, échelle agrandie
15. Diagramme K//F,NO₃
16. Diagramme K//F,NO₃, échelle agrandie
17. Diagramme K//Cl,NO₃
18. Diagramme K//Cl,NO₃, échelle agrandie
19. Diagramme Li//NO₃,OH
20. Diagramme Na//NO₃,OH
21. Diagramme K//NO₃,OH
22. Diagramme Li,Na//OH
23. Diagramme K,Li//OH
24. Diagramme K,Na//OH

25. Diagramme Li,Na//NO₃
26. Diagramme K,Li//NO₃
27. Diagramme K,Na//NO₃
28. Diagramme K,Na//NO₃ , subsolidus
29. Diagramme Li//CO₃,SO₄
30. Diagramme Na//CO₃,SO₄
31. Diagramme K//CO₃,SO₄
32. Diagramme K//CO₃,SO₄ , subsolidus
33. Diagramme Li, Na//CO₃
34. Diagramme K,Li//CO₃
35. Diagramme K,Na//CO₃
36. Diagramme K,Na//CO₃ subsolidus
37. Diagramme Li,Na//SO₄
38. Diagramme Li,Na//SO₄ subsolidus
39. Diagramme K,Li//SO₄
40. Diagramme K,Li//SO₄ subsolidus
41. Diagramme K,Na//SO₄
42. Diagramme K,Na//SO₄ subsolidus
43. Diagramme Li//CO₃,NO₃
44. Diagramme Na//CO₃,NO₃
45. Diagramme K//CO₃,NO₃
46. Diagramme Li//NO₃,SO₄
47. Diagramme Na//NO₃,SO₄
48. Diagramme Na//NO₃,SO₄ , échelle agrandie
49. Diagramme K//NO₃,SO₄

50. Diagramme Li//F,S₀₄
51. Diagramme Na//F,S₀₄
52. Diagramme K//F,S₀₄
53. Diagramme Li//CO₃,F
54. Diagramme Na//CO₃,F
55. Diagramme K//CO₃,F
56. Diagramme Li//Cl,CO₃
57. Diagramme Na//Cl,CO₃
58. Diagramme K//Cl,CO₃
59. Diagramme Li//Cl,S₀₄
60. Diagramme Na//Cl,S₀₄
61. Diagramme K//Cl,S₀₄
62. Diagramme Li//CO₃,OH
63. Diagramme Na//CO₃,OH
64. Diagramme Na//CO₃,OH, échelle agrandie
65. Diagramme K//CO₃,OH
66. Diagramme K//CO₃,OH échelle agrandie
67. Diagramme Li//OH,S₀₄
68. Diagramme Na//OH,S₀₄
69. Diagramme Na//OH,S₀₄, échelle agrandie
70. Diagramme K//OH,S₀₄
71. Diagramme K//OH,S₀₄, échelle agrandie
72. Approximation de Kohler et Toop
73. Diagramme Li,K,Na//F calculé
74. Diagramme Li,K,Na//F mesuré

75. Diagramme Li,K,Na//Cl calculé
76. Diagramme Li,K,Na//Cl mesuré
77. Diagramme Li,K,Na//Br calculé
78. Diagramme Li,K,Na//Br mesuré
79. Diagramme Li//F,Cl,Br calculé
80. Diagramme Li//F,Cl,Br mesuré
81. Section isotherme à 500°C, Li//F,Cl,Br
82. Diagramme Na//F,Cl,Br calculé
83. Diagramme Na//F,Cl,Br mesuré
84. Section isotherme à 700°C, Na//F,Cl,Br
85. Diagramme K//F,Cl,Br calculé
86. Diagramme K//F,Cl,Br mesuré
87. Section isotherme à 650°C, K//F,Cl,Br
88. Diagramme Na,K//F,Cl mesuré
89. Distribution des propriétés binaires dans le modèle CIM
90. Diagramme Li,K//F,Br mesuré
91. Diagramme Na,K//F,Cl selon le modèle CIM
92. Diagramme Na,K//F,Cl selon le modèle quasichimique
93. Diagramme Li,K//F,Cl mesuré
94. Diagramme Li,K//F,Cl selon le modèle CIM
95. Diagramme Li,K//F,Cl selon le modèle quasichimique
96. Diagramme Li,K//F,Cl publié par Blander et Topol
97. Diagramme Li,K//F,Br selon le modèle CIM
99. Diagramme Li,K//F,Br selon le modèle quasichimique

GLOSSAIRE

C : catatectique

E : eutectique

ES : eutectoïde

M : minimum

P : peritectique

PS : peritectoïde

INTRODUCTION

Pour répondre à la continuelle progression de la science et de la technologie, l'industrie secondaire doit développer des matériaux ayant des propriétés physiques et chimiques de plus en plus spécifiques, et les processus de fabrication de ces matériaux nécessitent l'élaboration de procédés métallurgiques et chimiques de plus en plus complexes. La compréhension de tous les phénomènes cinétiques et thermodynamiques qui interviennent dans ces procédés assurera le parfait contrôle de ces techniques de production.

La détermination complète, par travail expérimental, des propriétés thermodynamiques de chaque phase (gazeuse, liquides et solides) d'un système contenant une multitude de composants indépendants apparaît comme une tâche impossible lorsqu'on considère le nombre de degrés de liberté présents (la pression, la température et la composition de chaque composant indépendant représentent tous un degré de liberté). L'avènement de l'ordinateur a permis de simplifier et de réduire grandement le travail nécessaire à une telle entreprise. En effet, avec des modèles thermodynamiques adéquats, il est possible d'interpoler les propriétés thermodynamiques de chaque phase dans un système à plusieurs composants en ne considérant que les ordres inférieurs. Par exemple, les propriétés thermodynamiques d'un système contenant une dizaine de composants pourraient être interpolées convenablement à partir des 45 systèmes à deux composants, i.e. les

quarante-cinq combinaisons possibles de paire de composants purs ($10!/2!(10-2)!$). Si une grande précision est désirée, il est possible de considérer en plus les 120 systèmes à trois composants, i.e. les cent vingt combinaisons possibles de trois composants.

Il faut préciser ici que les propriétés des systèmes à trois composants sont interpolées à partir de trois systèmes binaires, mais que, parfois un petit terme ternaire ajuste les résultats théoriques aux observations expérimentales. Pour obtenir une grande précision dans les propriétés d'un système à N composants, l'interpolation tiendra compte de ces petits coefficients ternaires.

Ainsi, une des premières étapes de la connaissance de la thermodynamique des systèmes à N composants consiste à développer des modèles généraux, sur des considérations microscopiques, qui permettront de quantifier les propriétés thermodynamiques des systèmes binaires, i.e. d'ordre deux. La seconde étape, appelée optimisation, exige une analyse systématique de tous les systèmes binaires en utilisant les modèles de la première étape. Finalement, lors de la troisième étape, il faut créer des modèles théoriques capables d'interpoler les propriétés thermodynamiques d'un système à N composants (trois ou plus), à partir des propriétés obtenues à la deuxième étape.

En pratique, des données expérimentales sont quelquefois disponibles pour les ordres trois ou quatre. Une interpolation de ces systèmes permettra de vérifier la validité des modèles. Parfois, de

petits termes correctifs pourront améliorer le lissage des données des systèmes à trois composants et serviront à obtenir des interpolations encore plus précises des systèmes d'ordre supérieur.

Depuis sa création, le Centre de Recherche en Calcul Thermo-chimique (C.R.C.T.) s'est donné comme objectif de développer une grande banque de données thermodynamiques, ainsi que des logiciels qui permettraient de trouver les propriétés thermodynamiques de systèmes à N composants (système F*A*C*T/F*A*I*T, Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics/Formulation Analytique Interactive en Thermodynamique). Tout usager à travers le monde peut se servir de ce système informatique en communiquant grâce à un modem.

Le présent travail a permis d'accroître la banque de données sur les sels fondus et de développer un nouveau modèle permettant une grande amélioration dans l'interpolation des propriétés de systèmes de sels fondus à N composants.

- Théorie générale sur les sels fondus

Les théories développées pour les solution liquides de sels fondus se basent généralement sur l'extension de modèles appliqués aux phases solides. Une solution pure d'un sel type, constitué d'un cation A avec une charge absolue q_A et d'un anion X avec une charge absolue q_X , est symbolisée par un mélange de sphères chargées rigides. Ces sphère sont en contact, de sorte que les attractions entre sphères de

charge opposée et les répulsions entre sphères de même charge sont très grandes. C'est pourquoi, on juge que les structures ioniques des sels fondus sont bien représentées par deux sous-réseaux, un cationique et un anionique. L'anion X est donc entouré exclusivement, en fait de premiers voisins, de cations, et vice-versa. Cette hypothèse est justifiée lorsqu'on considère que pour déplacer un cation entouré d'anions à une position où il serait entouré de cations, il est nécessaire de fournir une énergie de l'ordre de 900 Kjoules/mol en ne tenant compte que des forces électrostatiques⁽²⁾. Pour établir un ordre de comparaison, ce montant d'énergie peut être comparé à une enthalpie de fusion de l'ordre de 30 Kjoules/mol ou encore à une chaleur de vaporisation, de l'ordre de 150 Kjoules/mol.

Un exemple supplémentaire pourrait démontrer l'indépendance relative des deux sous-réseaux. Le sulfate, Li_2SO_4 , exhibe une transformation solide à 578 °C et un point de fusion à 860 °C. La transformation à 578 °C correspond en réalité à une "fusion du réseau cationique". L'arrangement aléatoire sur les sites se produit à 578 °C pour les ions Li^+ et à 860 °C pour les ions sulfates. Pour appuyer ces dires, lorsque le sel sulfate de lithium est chauffé à partir de la température de la pièce, on observe une forte augmentation de la conductivité électrique à la température de transformation, alors qu'à la température de fusion, l'accroissement de conductivité électrique est minime. La comparaison des deux entropies, de transformation (30,141 Joules/mol.Kelvin) et de fusion (7,935 Joules/mol.Kelvin), fournit le même indice.

Lorsque l'on mélange deux sels fondus purs, les cations se distribuent aléatoirement sur les sites cationiques, et les anions, aléatoirement sur les sites anioniques, peu importe leur charge ; il s'agit de l'approximation de Temkin⁽³⁾. Ce modèle considère de plus que le nombre de sites cationiques et anioniques est égal au nombre de cations et d'anions. En conséquence, les nombres de coordination des premiers voisins, des deuxièmes voisins, etc. ne dépendent que de la composition globale de la solution. Par exemple, si l'on mélange une mole de A_3X et trois moles de B_3X_2 et que, à cette composition, le nombre de coordination anion-cation est quatre, cette dernière valeur ne changera pas indépendamment du fait qu'il y ait un A^{1+} et trois B^{2+} ou deux A^{1+} et deux B^{2+} (ou toute autre variation) dans l'entourage immédiat de l'anion X.

Nous allons utiliser à l'intérieur de ce travail une nomenclature type. Les cations seront toujours représentés par les symboles A, B et C, et les anions par les symboles X, Y et Z. Les systèmes dits binaires constituent un mélange de deux sels purs ayant un anion ou un cation en commun ; il peut s'agir d'un système à anion commun, e.g. une mixture des sels AX et BX (notée également A,B//X), ou encore d'un système à cation commun, e.g. une mixture des sels AX et AY (notée A//X,Y). Un mélange de trois sels purs avec un anion ou un cation en commun se nomme un système ternaire. Lorsque les sels AX, BX, AY et BY sont mélangés, on parle plutôt d'un système ternaire réciproque puisqu'il existe une relation chimique entre les quatre sels (la neutralité de charge enlève un degré de liberté au système),

appelée réaction d'échange. Une énergie d'échange est associée à cette relation:



Les modèles déjà existants, permettant de quantifier les propriétés thermodynamiques des systèmes binaires⁽⁴⁾ ou d'interpoler les propriétés de systèmes à N (3 ou plus) composants ayant un ion en commun⁽⁵⁻⁹⁾, ont amplement démontré leur validité. Une incertitude existe cependant pour le modèle de Blander et Yosim⁽¹⁾, lors de l'interpolation de systèmes réciproques lorsque l'énergie d'échange est trop grande. En effet, ce dernier modèle présume une distribution aléatoire des deux espèces ioniques, ce qui n'est pas toujours le cas lorsque l'on considère ce que représente l'énergie d'échange : la préférence des ions pour leur premiers voisins. Dans l'équation (1), plus l'énergie sera négative, plus le cation A préférera l'anion Y comme premier voisin, et plus le cation B préférera l'anion X. Parfois, cette tendance devient si importante que la phase liquide se dissociera en deux phases (liquides) dont les compositions se rapprocheront des sels purs AY et BX : une lacune de miscibilité apparaît.

A partir d'une certaine valeur d'énergie d'échange, les interpolations utilisant le modèle de Blander et Yosim présentent souvent des anomalies. Il n'y a plus concordance entre les mesures expérimentales et les interpolations. Dans le présent travail, un nou-

veau modèle est développé en tenant compte des principales hypothèses des modèle précédents sur les sels fondus, et d'une distribution non-aléatoire des ions sur les sites. D'après nos résultats, il s'agit d'une grande amélioration par rapport au modèle précédent, qui facilitera et améliorera les interpolations des systèmes réciproques à N composants.

- L'optimisation: généralités

Qui dit optimisation sous-entend automatiquement une série d'étapes essentielles pour chaque système étudié: recherche bibliographique, évaluation critique de toutes les données thermodynamiques, et finalement, utilisation d'un logiciel pour calculer une série de coefficients consistants avec la thermodynamique.

Il est à noter que, dans ce travail, une optimisation n'est effectuée que pour les systèmes binaires. Lors des calculs des propriétés thermodynamiques des systèmes ternaires ou ternaires réciproques, ce sont des modèles théoriques qui utilisent les résultats des ordres inférieurs. Dans la majorité des cas, la différence entre les propriétés calculées et expérimentales se trouve en deça des erreurs expérimentales. Ce n'est que dans quelques systèmes qu'il est nécessaire d'ajouter de petits correctifs au diagramme calculé.

La recherche bibliographique tente de recueillir toutes les données expérimentales ayant trait au système en question. La compilation du Chemical Abstracts ⁽¹⁰⁾ représente souvent le point de départ d'une chaîne de références se citant l'une l'autre. Tous les renseignements thermodynamiques sont regroupés: l'enthalpie de mélange du liquide, les points de transformation de phases sur un diagramme (composition, température, pression), les étendues de solubilité des phases solides, la stoechiométrie des phases solides, les activités des composants dans une phase, etc. Une description élaborée des différentes techniques expérimentales est présentée dans la référence (2).

Les travaux expérimentaux sont alors compilés, comparés et analysés. Il est certain que la qualité des résultats varie d'un auteur à un autre. La précision des appareils de mesure, la pureté des sels, les atmosphères contrôlées sont autant de facteurs qui peuvent influencer l'exactitude des résultats. Les données douteuses sont donc éliminées.

De plus, grâce à des critères thermodynamiques qui seront décrits dans un autre chapitre de ce travail, une évaluation critique et systématique permet de trier une seconde fois les résultats, ou encore, de découvrir des aspects implicitement contenus dans ceux-ci. Toutes les données jugées représentatives sont alors entrées dans le

logiciel FITBIN⁽¹¹⁾. En utilisant la méthode de régression des moindres carrés, le programme optimise une série de coefficients reproduisant le mieux possible les résultats expérimentaux, tout en étant consistants avec la thermodynamique. L'utilisateur peut modifier à loisir les entrées et le nombre de coefficients jusqu'à ce que, d'après son jugement, les propriétés calculées soient à l'intérieur des incertitudes expérimentales.

Dans tous les systèmes présentés dans ce travail, le nombre de coefficients nécessaire n'a jamais dépassé cinq, que ce soit pour une solution liquide ou pour une solution solide. Ainsi, l'espace requis dans une banque de données thermodynamiques pour caractériser complètement un système binaire est minime, et de plus, ces coefficients permettent l'extrapolation des propriétés thermodynamiques à des températures ou à des pressions non mesurées.

Grâce à des modèles appropriés sur les sels fondus, un programme ayant accès à cette banque de données peut calculer les équilibres multicomposants multi-phases. Il est ainsi possible, en faisant appel au programme EQUILIB⁽¹¹⁾, qui pige dans les différentes banques de données thermodynamiques du C.R.C.T., de connaître toutes les phases en équilibre, gazeuse, liquides et solides, au cours d'un procédé métallurgique ou chimique.

En plus de fournir une série de coefficients consistants avec la thermodynamique reproduisant simultanément toutes les propriétés thermodynamiques d'un système binaire, l'optimisation permet de lisser correctement les résultats expérimentaux du point de vue thermodynamique. Les anomalies de certains travaux expérimentaux peuvent ainsi être décelées et écartées. Le diagramme de phases final constitue donc toujours le meilleur diagramme, tenant compte des études effectuées.

A l'intérieur de ce mémoire, cinquante quatre systèmes binaires ont été optimisés (Li, Na, K/Cl, CO₃, F, NO₃, OH, SO₄) et quelques diagrammes ternaires et ternaires réciproques ont été calculés.

CHAPITRE I

LES DIAGRAMMES BINAIRES

1. ASPECTS THEORIQUES

Un système binaire est défini comme un mélange de deux sels ioniques, dont au moins un des deux ions, cation ou anion, est en commun. Il peut s'agir d'un système à anion commun, par exemple une mixture de AX et BX, ou encore d'un système à cation commun, par exemple une mixture de AX et AY. Comme nous l'avons déjà mentionné dans l'introduction, une solution d'un sel fondu ionique est constituée de deux sous-réseaux. Ainsi, lorsqu'on parle d'un système binaire, seul un des deux sous-réseaux est affecté par le mélange. Dans le cas d'un système à anion commun, par exemple un mélange de AX et BX (noté également A,B//X), le sous-réseau anionique est continuellement occupé par les anions X ; quant au sous-réseau cationique, il sera constitué d'une distribution des cations A et B. Un raisonnement semblable est valable pour un système à cation commun.

En se référant à la théorie de la mécanique statistique, nous savons que l'entropie d'un système macroscopique ayant une énergie moyenne E est donnée par la définition suivante:

$$S = k \ln \Omega(E) \quad (1)$$

Dans cette équation, k représente la constante de Boltzmann, et $\Omega(E)$, le nombre total d'arrangements microscopiques ayant l'énergie macroscopique moyenne E . Développons les équations pour un système binaire à anion commun, i.e. $A,B//X$ (pour un système à cation commun $A//X,Y$, le raisonnement est identique, il suffit d'interchanger les anions et les cations).

Une solution idéale (ou Raoultienne) est définie comme ayant des cations A et B qui se distribuent aléatoirement sur les sites cationiques (pour un système à cation commun, ce sont les anions X et Y qui sont distribués aléatoirement sur les sites anioniques). Cela implique donc que les différences de propriétés physiques entre les deux espèces A et B sont faibles et que la différence d'énergie totale du système ne varie pas si l'on permute la position d'un cation A avec un cation B . De plus, les particules A sont considérées indiscernables l'une de l'autre, il en est de même pour les ions B .

Le nombre total de combinaisons possible pour une énergie moyenne E est alors exprimée comme :

$$\Omega(E) = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (2)$$

En utilisant l'approximation de Stirling,

$$\ln(n!) = n \ln(n) - n$$

nous obtenons finalement une expression pour l'entropie configurationnelle idéale :

$$\Delta S_{\text{idéale}} = -R (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \text{ joules/mol.Kelvin} \quad (3)$$

où R est la constante universelle des gaz.

X_A et X_B représentent les fractions molaires et elles sont exprimées comme suit:

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (4)$$

n_A et n_B étant le nombre de moles des ions A et B. Nous concluons donc que, dans une solution idéale, la probabilité pour un ion A ou B d'occuper une position du sous-réseau cationique est égale à sa fraction molaire.

Il est important de remarquer que l'équation (3) est calculée par mole de cations (par mole d'anions dans un système à cation commun). Cette distinction est essentielle : une entropie configurationnelle idéale exprimée par mole de l'ion en commun ou encore par mole d'entité neutre (les sels constituants) ne donnera pas nécessairement le même résultat. En effet, la partie de droite de l'expression (3) pourrait devoir être multipliée par une constante. Par exemple, en mélangeant les deux sels Na_2SO_4 et K_2SO_4 , la valeur de l'entropie par mole des sels purs vaut 2 fois la valeur calculée par l'équation (3) puisqu'une mole de Na_2SO_4 ou K_2SO_4 fournit deux moles de cations.

Cependant, les solutions idéales constituent bien plus l'exception que la règle générale. Les différences dans la taille des ions, dans leur géométrie, dans leur orbitale de valence sont autant de facteurs qui nuisent à l'idéalité. Une énergie calorimétrique est alors absorbée ou libérée en mélangeant les deux sels, c'est ce qu'on appelle l'enthalpie de mélange.

De plus, l'entropie du système peut différer de l'entropie idéale calculée à partir de l'équation (3). Cet écart est décrit comme une entropie en excès, et provient de deux sources: que la probabilité d'occupation sur un site ne soit plus idéale, ou encore, que lors du mélange, il y ait eu changement dans les niveaux d'énergie vibrationnels, électroniques, etc. En tenant compte de tous ces éléments, le changement d'énergie de Gibbs dû au mélange des deux sels AX et BX est exprimée par l'équation suivante:

$$\Delta G = G^{\text{excès}} - T(\Delta S^{\text{idéale}}) \quad (5)$$

$$\text{où } G^{\text{excès}} = \Delta H^{\text{mélange}} - T(\Delta S^{\text{excès}}) \quad (6)$$

T est la température en Kelvin

Une solution est dite régulière lorsque son énergie de Gibbs en excès (notée G^E dans le reste du travail) est exprimée par :

$$G^E = \lambda x_A x_B \quad (7)$$

Le terme λ est une constante indépendante de la composition et de la température.

Pour trouver une explication microscopique de ce terme λ , supposons que l'énergie totale du système est principalement due à l'entourage immédiat, i.e. aux premiers et deuxièmes voisins. L'énergie du sel pur AX peut donc être présentée comme deux sommations d'énergie.

$$G_{AX}^0 = \sum \epsilon_{A-X} + \sum \epsilon_{A-A} \quad (8)$$

Les sommations sont effectuées sur toutes les paires A-X et A-A respectivement. ϵ_{A-X} et ϵ_{A-A} sont les énergies des liens A-X et A-A.

Ainsi, en mélangeant les sels purs AX et BX, il apparaît deux types de liens entre premiers voisins, A-X et B-X, et trois types de liens entre deuxièmes voisins, A-A, B-B et A-B. Si l'on considère que l'énergie des liens entre premiers voisins n'est pas influencée par le changement des deuxièmes voisins, le changement d'énergie de Gibbs du mélange est donc donnée par :

$$\Delta G = \frac{N_{av} z}{2} [2x_A x_B \epsilon_{A-B} + x_A^2 \epsilon_{A-A} + x_B^2 \epsilon_{B-B} - x_A \epsilon_{A-A} - x_B \epsilon_{B-B}] - T\Delta S^{idéale} \quad (9)$$

où N_{av} = nombre d'Avogadro

z = nombre de coordination

Cette équation est valable si la différence d'énergie entre les trois types de liens n'est pas trop grande (i.e. si on ne s'écarte pas trop de la distribution aléatoire). En comparant les équations (7) et (9) et en considérant que l'énergie des contacts A-B, A-A et B-B est indépendante de la composition, nous arrivons à l'expression suivante pour λ :

$$\lambda = \frac{N_A v z}{2} (2\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA} - \epsilon_{BB}) \quad \text{J/mol} \quad (10)$$

Il est toujours possible de présumer une variation polynomiale des termes d'énergies en fonction de la composition du mélange. L'enthalpie de mélange est alors exprimée par un développement polynomial des fractions molaires.

$$\Delta H^{\text{mélange}} = x_A x_B (h_0 + h_1 x_B + h_2 x_B^2 + \dots + h_r x_B^r) \quad (11)$$

L'entropie en excès peut également être exprimée comme un développement polynomial des fractions molaires.

$$S^{\text{excès}} = x_A x_B (s_0 + s_1 x_B + s_2 x_B^2 + \dots + s_q x_B^q) \quad (12)$$

Les propriétés en excès de tous les systèmes de sels fondus étudiés dans ce travail ont été adéquatement représentées par les équations (11) et (12). Des variations de ces expressions, comme les développements de Redlich-Kister ou de Legendre⁽¹²⁾, peuvent aussi être utilisées.

Pour les systèmes binaires asymétriques, où les ions n'ont pas la même charge (e.g. une mixture de AX_3 et BX_2 ou encore une autre de A_2X_3 et AY_3), l'expérience a démontré qu'il est souvent possible de diminuer le nombre de termes en excès en remplaçant les fractions molaires par les fractions équivalentes dans les équations (11) et (12). Celles-ci se définissent comme suit pour un système à anion commun :

$$Y_A = \frac{q_A X_A}{q_A X_A + q_B X_B} \quad Y_B = \frac{q_B X_B}{q_A X_A + q_B X_B} \quad (13)$$

où q_A et q_B sont les charges des cations A et B en valeur absolue, et $q_A X_A + q_B X_B$ représente le nombre total d'équivalents par mole de cations dans la solution. Dans un système binaire à cation commun, il faut évidemment remplacer les cations par les anions.

Le terme idéal utilise toujours les fractions molaires à cause de la définition de l'entropie configurationnelle qui vient du modèle de Temkin⁽³⁾. Les optimisations comprises dans ce travail ont utilisé exclusivement les fractions équivalentes pour G^E .

Ainsi, l'expression utilisée tout au long de ce travail pour quantifier l'énergie de Gibbs par équivalent d'une solution de deux sels ioniques fondus (nous considérons encore un système à anion commun) est :

$$\begin{aligned}
G &= Y_A G_{AX}^0 + Y_B G_{BX}^0 - \frac{RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)}{q_A X_A + q_B X_B} \\
&+ Y_A Y_B [(h_0 + h_1 Y_B + h_2 Y_B^2 + \dots + h_r Y_B^r) \\
&- T (s_0 + s_1 X_B + s_2 X_B^2 + \dots + s_q X_B^q)] \text{ J/éq.}
\end{aligned} \quad (14)$$

L'activité d'un composant dans une solution liquide, solide ou gazeuse est un concept extrêmement important en thermodynamique. L'activité "a" d'un composant $A_{1/q_A} X_{1/q_X}$ (il sera symbolisé par AX pour simplifier la notation) dans une mixture des sels AX et BX est définie comme :

$$RT \ln a_{AX} = \frac{\partial (n_T G)}{\partial n_{AX}} \quad (15)$$

où G est l'énergie de Gibbs du mélange par équivalent, n_T , le nombre total d'équivalents, et n_{AX} , le nombre d'équivalents du sel AX. En dérivant l'équation (14), on obtient :

$$RT \ln a_{AX} = RT \ln \gamma_A X_A^{1/q_A} = RT \ln \gamma_A + RT \ln X_A^{1/q_A} \quad (16)$$

Le coefficient d'activité γ étant défini par l'expression :

$$G_{AX}^E = RT \ln \gamma_A = \frac{\partial (n_T G^E)}{\partial n_{AX}} \quad (17)$$

En fonction des polynômes, les propriétés partielles G_{AX}^E et G_{BX}^E des deux sels sont donc données par équivalent comme :

$$G_{AX}^E = \sum_{j=0} (h_j - Ts_j) (Y_B - jY_A) Y_B^{j+1} \quad (18)$$

$$G_{BX}^E = Y_A^2 \sum_{j=0} (h_j - Ts_j) (j + 1) Y_B^j \quad (19)$$

Il faut noter que les propriétés partielles en excès par équivalent sont reliées à la propriété en excès intégrale par équivalent par l'équation :

$$G^E = Y_A G_{AX}^E + Y_B G_{BX}^E \quad (20)$$

Phase Henrienne

Un comportement henrien est présumé lorsque le domaine d'existence d'une phase solide s'écarte peu de sa stoechiométrie. Dans ces conditions, l'activité du solvant est presque idéale ($a_{\text{solvant}} = X_{\text{solvant}}$) et l'activité du soluté vaut $\gamma^0 X_{\text{soluté}}$.

Dans ce travail, les solutions solides diluées ont été considérées comme des solutions henriennes et le coefficient d'activité a été exprimé comme:

$$RT \ln \gamma^0 = C - DT \quad (21)$$

où C et D sont des constantes ajustables, D ayant souvent été fixé à zéro.

Composé Intermédiaire

Dans plusieurs systèmes binaires, particulièrement les sulfates, on observe une tendance à former des composés intermédiaires (e.g. $AX_{1/2}.BX_{1/2}$). Ceux-ci sont classés en deux groupes, congruents et incongruents, et leurs caractéristiques seront décrites plus loin.

Pour un composé type tel $(A_mX)_x.(B_nX)_{1-x}$, deux grandeurs thermodynamiques sont souvent mentionnées dans les publications.

- L'énergie libre de fusion qui est exprimée dans ce travail comme:

$$\Delta G_{\text{fusion}}^{\circ} = E - FT \quad (22)$$

- L'énergie libre de formation à partir des liquides purs:

$$x A_m X_{(\text{liquide})} + (1-x) B_n X_{(\text{liquide})} = (A_m X)_x . (B_n X)_{1-x}$$

$$\Delta G_{\text{formation}}^{\circ} = E' - F'T \quad (23)$$

où E, F, E', F' sont des constantes tirées de l'optimisation ou de la littérature.

Pente Limite

A chaque transformation d'un sel pur (il peut s'agir d'une transformation solide-liquide ou solide-solide), il est possible d'approximer l'ampleur de la solubilité de la phase 1 (voir figure 1) en calculant la grandeur de la pente limite de l'univariant de la phase 2.

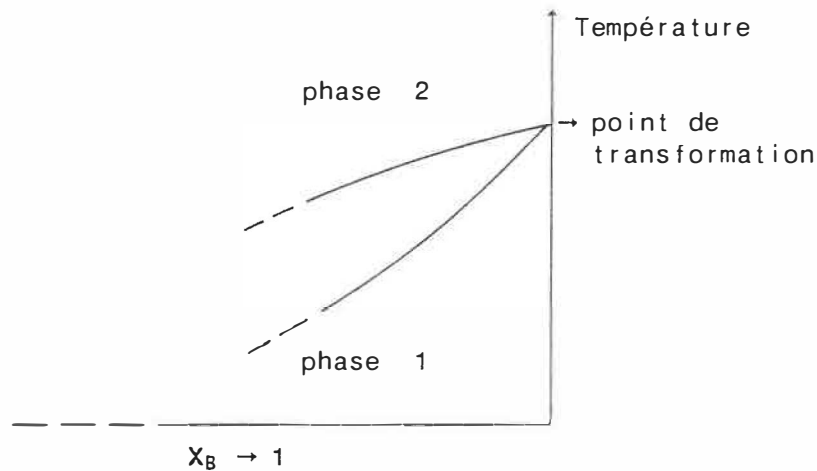


figure 1

Lors d'un équilibre entre un solide et un liquide, ou encore entre deux phases solides, une relation permet de relier les activités des deux phases :

$$RT \ln a_B^{(2)} - RT \ln a_B^{(1)} = \Delta_{\text{trans}} G_B^0 \quad (24)$$

En insérant les équations (16) et (17) dans la relation (24), on obtient :

$$RT \ln x_B^{(2)}/x_B^{(1)} + G_B^{E(2)} - G_B^{E(1)} = - \Delta_{\text{trans}}^0 G_B \quad (25)$$

Aux limites $x_B \rightarrow 1$ et $T \rightarrow T_{\text{trans}}^0$, les deux phases assument un comportement Raoultien (i.e. $a_B \rightarrow x_B$), $\ln x_B$ tend vers $(x_B - 1)$ et $\Delta_{\text{trans}}^0 G_B$ tend vers l'égalité suivante :

$$\Delta_{\text{trans}}^0 G_B \rightarrow \Delta_{\text{trans}}^0 H_B (1 - T/T^0) \quad (26)$$

En combinant tous ces résultats avec l'équation (25) et en dérivant, nous arrivons finalement, à la limite, à :

$$dx_B^{(2)}/dT - dx_B^{(1)}/dT = \Delta_{\text{trans}}^0 H_B / R(T^0)^2 \quad (27)$$

Dans le cas d'un sel $B = \text{Na}_2\text{SO}_4$ dans un mélange binaire $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$, il faut faire attention à ce que les deux côtés de l'équation (27) soient bien reliés à la même référence, i.e. par équivalent, par mole de cations, par mole d'anions, etc. Généralement, l'énergie de Gibbs de transformation est établie par mole du constituant. Ainsi, dans le cas mentionné, il faut multiplier le terme de gauche de l'équation (27) par 2 puisque chaque mole de K_2SO_4 ou de Na_2SO_4 fournit 2 moles de cations. Un raisonnement similaire pourrait être effectué pour les systèmes de sels asymétriques.

Ainsi, si la solubilité de la phase 1 est négligeable, l'équation suivante est donc valable :

$$dx_B^{(2)}/dT = \Delta H_{\text{trans}}^0 / \beta R(T^0)^2 \quad (28)$$

2. METHODES D'OPTIMISATION

A) Propriétés des sels purs

Il est nécessaire de préciser que pour tous les diagrammes optimisés dans ce travail, une série de coefficients représentant quantitativement les processus de fusion et de transformation des sels purs a été adoptée. Dans plusieurs des travaux expérimentaux, une différence appréciable existait entre les températures de fusion ou de transformation et les valeurs mentionnées ici. Les optimisations ont tenu compte de ces variations.

L'ensemble de ces propriétés apparaît au tableau 1. Elles ont été extraites d'une référence récente⁽¹³⁾. Cependant, quelques données ont été revisées durant les travaux. Ces dernières sont décrites et expliquées en annexe.

B) Utilisation du programme FITBIN

Nous avons déjà formulé les équations des propriétés en excès d'un système binaire. Le but de l'optimisation est d'obtenir les divers coefficients h_i et s_i . Toutes les propriétés thermodynamiques expérimentales peuvent être exprimées en fonction de ces coefficients⁽¹⁴⁾.

β est équivalent au nombre de particules étrangères qu'on introduit dans la solution infiniment diluée par l'addition d'une molécule de soluté. Par exemple, dans le système $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$, quand K_2SO_4 est ajouté à Na_2SO_4 , deux particules de K^+ sont étrangères et β vaut 2.

Lorsque la solution 1 présente une solubilité non négligeable, le terme $dx_B^{(1)}/dT$ diffère de zéro et l'équation devient plutôt:

$$dx_B^{(2)}/dT > \Delta H_{\text{trans.}}^0 / \beta R (T^0)^2 \quad (29)$$

Cette équation pourra donc nous donner un indice très important pour tester les diagrammes de phases quant à la présence de solubilité solide.

Influence de la pression

Dans tous les diagrammes étudiés, les petits changements de pression modifieront peu les calculs, car nous ne traitons que de phases condensées. La pression n'a donc pas été considérée dans les analyses et a toujours été fixée à une atmosphère. En admettant des extrapolations à des pressions très élevées ou très faibles, il serait essentiel de déterminer une expression des volumes molaires pour chacune des phases.

$$G^E = \sum_{j=0} (h_j - Ts_j) y_B^{j+1} y_A \quad (30)$$

$$G_{AX}^E = \sum_{j=0} (h_j - Ts_j) (y_B - j y_A) y_B^{j+1} \quad (31)$$

$$G_{BX}^E = y_A^2 \sum_{j=0} (h_j - Ts_j) (j + 1) y_B^j \quad (32)$$

Une énergie de Gibbs en excès pour un composé intermédiaire peut également être exprimée en fonction de ces coefficients :

$$G_{AX_x BX_{1-x}}^E = x G_{AX}^E + (1 - x) G_{BX}^E \quad (33)$$

Ainsi, lorsque l'on veut obtenir un nombre w de coefficients (somme des termes enthalpiques et entropiques) pour représenter le mieux possible une série N de données expérimentales (activités des différents composants, enthalpies en excès, points sur un diagramme, etc.), il s'agit d'optimiser simultanément toutes les équations donnant une propriété thermodynamique en fonction de ces coefficients.

Le programme FITBIN crée alors une matrice de dimension $N \times w$: chaque élément i, j correspond alors au nombre multipliant le coefficient j dans la mesure expérimentale i . Par exemple, si comme i ème mesure expérimentale, une enthalpie de mélange de -10 KJoules a été mesurée à une composition $X_B = \mu$ et que l'on veuille décrire les propriétés thermodynamiques de cette solution par 3 termes enthalpiques et aucun terme entropique, la ligne matricielle i sera composée des éléments suivants :

$$\begin{array}{l} \text{i i è m e} \\ \text{l i g n e} \end{array} \begin{bmatrix} \vdots \\ (1 - \mu)\mu & (1 - \mu)\mu^2 & (1 - \mu)\mu^3 \\ \vdots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_0 \\ h_1 \\ h_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vdots \\ -10 \text{ KJ} \\ \vdots \end{bmatrix}$$

Le programme FITBIN trouve alors le minimum de la somme du carré des déviations

$$S = \sum_{i=1}^N \left(f_i - \sum_{j=1}^3 h_j z_{ij} \right)^2 \quad (34)$$

où f_i représente la mesure expérimentale

z_{ij} , l'élément de matrice i, j

en cherchant la solution du système d'équations $dS/db_j = 0$ pour $j = 1, 2, 3$ par la méthode numérique de Gauss-Jordan.

Le lecteur a certainement remarqué que si la mesure expérimentale est un point d'équilibre entre deux phases (température, composition des deux phases et pression), l'utilisateur du programme FITBIN doit connaître les activités d'un des composants de la seconde phase en équilibre pour pouvoir exprimer cette mesure, en vertu de l'équation (24), en fonction des coefficients désirés. L'utilisateur devra alors supposer certaines hypothèses thermodynamiques en se basant sur les résultats expérimentaux^(15,16): phase henrienne, entropie en excès nulle, etc.

On rentre donc toutes les données jugées acceptables dans le programme FITBIN et on choisit le nombre de coefficients enthalpiques et entropiques désirés. L'exécution terminée, on obtient comme résultats la somme S, les coefficients et les propriétés thermodynamiques expérimentaux et calculés pour chaque composition entrée. Déjà, à cette étape, il est possible de remarquer des anomalies et ainsi d'apporter les correctifs nécessaires.

Les résultats du programme FITBIN peuvent être automatiquement transférés au programme POTCOMP qui calcule les diagrammes d'équilibres à partir des courbes d'énergie de Gibbs. L'utilisateur choisit une température initiale, une finale et un incrément. Puis, à chacune de ces températures, POTCOMP calcule la courbe d'énergie de Gibbs de chaque phase mentionnée dans FITBIN, trouve les points de tangence entre les courbes (ce qui correspond en fait aux lignes de conjugaison) et finalement, trace le diagramme calculé sur le terminal.

On vérifie alors si les univariants et invariants se situent en deça des erreurs expérimentales. Le processus se répète en changeant le nombre de coefficients, la pondération, etc., jusqu'à ce que l'utilisateur ait atteint la précision désirée.

Lorsqu'il y a présence d'un composé intermédiaire (voir par exemple la figure 9) dont on ne connaît pas l'enthalpie de fusion ou de transformation, l'équation (24) ne nous permet pas de relier les coefficients h_i , s_i et les points du diagramme mesurés dans le champ de cristallisation du composé. Dans une telle situation, l'optimisation se fait à deux niveaux : les coefficients h_i , s_i et l'énergie de Gibbs de fusion ou de transformation du composé. La démarche à suivre est la suivante : l'utilisateur laisse de côté les points expérimentaux du diagramme dans le champ de cristallisation du composé intermédiaire et optimise le reste des mesures expérimentales, dont les points du diagramme dans le champ de cristallisation des sels purs, jusqu'à ce que la précision soit jugée en deçà des erreurs expérimentales. En incorporant ensuite le composé intermédiaire dans les calculs, FITBIN optimisera à partir des coefficients h_i , s_i et de l'équation (24) une énergie de Gibbs de fusion ou de transformation du type de l'équation (22).

Cependant, la simplicité théorique du processus décrit se heurte souvent à des obstacles majeurs : impossibilité de concilier divers aspects du diagramme, phase intermédiaire, etc. Pour réduire ces problèmes, il est possible de mettre plus d'importance sur certaines données expérimentales en leur assignant un poids relatif plus grand.

Dans de nombreux cas, des sections du diagramme sont incompatibles l'une avec l'autre. En général, la température des invariants est la donnée la plus exacte à cause du plateau obtenu lors de l'analyse thermique⁽²⁾. De plus, si les sels employés lors des expérimentations sont purs (exactitude de la température du point de fusion), les points décrivant le liquidus près des extrémités sont plus fiables étant donné que la proportion de liquide se solidifiant est beaucoup plus élevée que près de l'eutectique ou lorsque le liquidus est très abrupt. Il en résulte donc que la composition des invariants est très souvent une donnée peu exacte.

Les transformations à l'état solide sont souvent très difficiles à obtenir par des mesures expérimentales. Un solidus, une lacune de miscibilité à l'état solide, un péritectique, etc. sont des équilibres retardés par les processus de diffusion, et le temps pour atteindre ces équilibres est souvent très grand. De plus, les techniques actuelles ne permettent pas d'établir clairement les invariants à l'état solide. La pondération de cette partie du diagramme reste donc sujette à interprétation de la part de l'utilisateur expérimenté.

C) Résultats

Les différentes étapes menant à l'optimisation complète d'un système varient dans chaque cas. Il est tout de même possible d'élaborer ici des concepts généraux.

Dans plusieurs systèmes binaires, certains chercheurs ont effectué une mesure calorimétrique de l'enthalpie de mélange. Ces résultats sont généralement d'une grande fiabilité et, si ce n'était pas déjà fait par les auteurs, ont été optimisés sous la forme type d'un développement polynomial des fractions équivalentes. Par la suite, lors de l'optimisation des autres mesures expérimentales, seuls des coefficients entropiques étaient calculés pour reproduire le diagramme, conjointement avec les termes enthalpiques. En ce qui a trait aux autres cas, sauf quelques exceptions, S^E a été présumé nul et un nombre suffisant de coefficients enthalpiques a été calculé pour représenter adéquatement le diagramme.

Dans les optimisations effectuées pour ce travail, le lecteur pourra remarquer trois grandes catégories de phases solides :

- composé stoechiométrique, ou une solubilité négligeable.
- solution solide avec domaine d'existence en compositions restreints.
- solution solide avec grand domaine d'existence en compositions.

Le premier cas ne soulève aucune difficulté. L'activité de cette phase solide reste toujours unitaire et le seul terme de l'équation (24) qui n'est peut-être pas connu est l'énergie de Gibbs de transformation ou de fusion. Une démarche telle que décrite précédemment permet d'optimiser cette énergie.

Les propriétés thermodynamiques du second type de phase solide sont calculées en supposant un comportement henrien. En observant la solubilité de cette phase solide à une ou plusieurs températures, nous pouvons facilement trouver le coefficient henrien. La démarche d'optimisation se poursuit alors en utilisant les équations (21) et (24).

Le troisième type de phase solide constitue la plus grosse difficulté étant donné le nombre d'inconnus: l'enthalpie de mélange et l'entropie en excès des deux phases en équilibres. Parfois même, des transitions hypothétiques pour les sels purs doivent être présumées si la structure ionique de cette solution solide ne trouve pas d'équivalent dans les différentes structures ioniques que peuvent prendre les sels purs. Dans de telles situations, il faut absolument simplifier le problème en annulant des termes, que ce soit l'entropie en excès et/ou l'enthalpie de mélange d'une des phases en équilibre, ou des deux.

Les diagrammes de phases optimisés sont présentés aux figures 2 à 71. L'ensemble des données expérimentales n'est pas toujours montré sur les diagrammes, mais elle a toujours été considérée dans le processus d'optimisation. Une description complète des phases liquides

pour les 54 systèmes apparaît au tableau 19. Les diagrammes de phases ont été calculés à partir de ces équations et sont considérés comme les "meilleurs" diagrammes optimisés compte tenu des données expérimentales actuellement disponibles. Les univariants ou invariants tracés en pointillé sont moins bien connus.

Une liste complète de l'énergie de Gibbs de fusion et/ou de formation est présentée au tableau 20.

L'exactitude des diagrammes est exprimée sous la forme d'erreur maximum qui représente la différence estimée entre le diagramme calculé et le diagramme réel.

3. DIAGRAMMES OPTIMISES

A) Systèmes Na//F,OH , Na//Cl,OH , K//F,OH et K//Cl,OH

Dans ces quatre systèmes, il y a présence de solutions solides assez étendues; cela va même jusqu'à l'obtention d'une lacune de miscibilité dans trois d'entre eux. La difficulté de reproduire la partie subsolidus lors de l'optimisation soulève certains doutes quant à la qualité des données expérimentales dans cette région.

L'enthalpie en excès du liquide n'a été mesurée dans aucun de ces systèmes.

TABLEAU 2A
MESURES EXPERIMENTALES

Système	# réf.	invariants expérimentaux			points expérimentaux	
		Type	X _B	°C	Auteur	Réf.
Na//F,OH	17,18	P	0.90-0.96	365-370	Scarpa-1915	17
		ES	0.68-0.80	260-267	Ruby-1967	18
Na//Cl,OH	17,19-22	M	0.94	314-320	Scarpa-1915	17
		P	0.69-0.75	350-360	Cohen-Adad & al-1965	19
		ES	0.73-0.74	160-205	Lantrapov & al-1959	20
					Antropoff & al-1926	21
K//F,OH	18,23	ES	0.63	185	Ruby-1967	18
					Scarpa-1915	23
K//Cl,OH	23-27	P	0.67-0.72	430-448	Scarpa-1915	23
		M	0.85	388	Ruby & al-1968	24
		E	-	401	Reshetnikov & al-1969	26
		ES	0.75-0.82	125-147		

Dans Na//F,OH, les liquidi^(17,18) s'accordent relativement bien (moins de 10° de différence) pour une composition $X_B < 0.5$; par la suite, l'écart peut atteindre jusqu'à 125°. Les diagrammes expérimentaux des deux auteurs^(17,18) présentent des morphologies semblables pour les parties solidus et subsolidus : solubilité de 10% à la température péritectique du côté de NaF, une solution solide β -NaOH qui s'étend sur une longue gamme de compositions (de $X_B = 1$ à $X_B = 0,52$ dans l'étude de Ruby⁽¹⁸⁾) et un eutectoïde.

A la transition solide $\alpha \rightarrow \beta$ -NaOH, l'analyse de la pente limite suggère la présence d'une solubilité non négligeable. Cependant, Ruby⁽¹⁸⁾ mesure des arrêts de température eutectoïde jusqu'à $X_B = 0.99$. L'hypothèse plus simple de solubilité nulle a été retenue.

A l'intérieur d'une première série d'essais, il s'est avéré impossible de maintenir la géométrie de la solution solide β -NaOH avec les températures des invariants. En considérant que les valeurs d'énergies libres de fusion et de transformation de NaOH ont été corroborées dans plusieurs autres optimisations de diagrammes binaires et que la précision de l'analyse thermique à l'état solide est incertaine, seules les températures des invariants et les données de solubilité⁽¹⁸⁾ ont été employées lors des calculs. Aucune solubilité dans α -NaOH n'a été introduite.

Pour Na//Cl,OH, l'écart entre les liquidi des différents auteurs^(17,19-21) s'étend jusqu'à 30°. Etant donné que la référence la

plus récente⁽²²⁾ n'est pas disponible, les résultats expérimentaux de la référence (19), qui sont également les plus abondants ont été utilisés pour cette analyse. Le minimum rapporté par ce groupe de chercheurs⁽¹⁹⁾ se trouve très près de l'axe $X_B = 1$. En sachant que la précision du minimum est fortement influencée par la pureté du sel NaOH utilisé, on peut noter que la température de fusion est d'un degré plus élevé et celle de transformation de trois degrés plus basses que les valeurs acceptées. La pente limite du côté de NaCl suggère de la solubilité. Cette phase solide a été représentée par un coefficient d'activité henrien dont l'état standard est NaOH solide.

$$RT \ln \gamma_B = 22035 - 10,725T \text{ joules/mol} \quad (35)$$

A l'intérieur du système K//F,OH, les données des deux auteurs^(18,23) diffèrent de 30° pour le liquidus et de 120° pour le solidus. La partie subsolidus a été étudiée plus en profondeur par Ruby⁽¹⁸⁾. Le liquidus expérimental le plus récent⁽¹⁸⁾ a été jugé plus fiable que celui de Scarpa⁽²³⁾. Lors de l'analyse, les paramètres thermodynamiques de la solution solide s'avèrent les plus critiques pour obtenir une morphologie consistante avec les résultats de Ruby. Ainsi, la solution liquide a été supposée idéale. La lacune de miscibilité à l'état solide telle que présentée impliquait des écarts positifs beaucoup trop grands qui détruisaient la partie supérieure de diagramme. Un solidus à mi-chemin entre ceux cités^(18,23) et une température eutectoïde dans la marge d'erreur de celle donnée par Ruby constitue un compromis acceptable pour l'état solide.

Dans $K//Cl,OH$, les travaux les plus récents^(24,26) présentent des liquidus parallèles en deçà d'une marge de 10° . L'autre référence⁽²³⁾ se retrouve jusqu'à 80° plus bas que ces derniers. Les données de (24,26) ont donc été utilisées dans l'optimisation. La forme du solidus ne permet pas de trancher s'il y a présence d'un péritectique ou d'un minimum; de toute façon, la région de deux phases est très étroite près du sel KOH . Etant donné l'utilisation de mesures de solubilité, les données de Ruby et al.⁽²⁴⁾ ont été jugées plus fiables, et la présence d'un péritectique quoiqu'encore possible a été omise. L'existence des composés proposés^(25,27) n'est basée sur aucune analyse rigoureuse et ils ont donc été négligés.

Tableau 2B

DETAILS SUR LES DIAGRAMMES CALCULÉS

Système	invariants calculés			commentaires	incertitude($^\circ C$)
	Type	X_B	$^\circ C$		
Na//F,OH	P	0.96	370		Liquidus: ± 10
	ES	0.90	265		
Na//Cl,OH	M	0.90	309		Tout: ± 15
	P	0.75	352		
	ES	0.73	206		
K//F,OH	ES	0.77	179	Solidus et subsolidus ne sont qu'un essai.	Liquidus: ± 10
K//Cl,OH	M	0.89	401	Incertitude plus grande sur la lacune.	Tout: ± 15
	ES	0.76	141		

Dans la partie subsolidus, la pente limite à la transition $\alpha \rightarrow \beta$ -NaOH ne suggère aucune solubilité. De plus, la température de l'eutectoïde varie fortement tout dépendant de l'analyse thermique,

effectuée par courbe de refroidissement^(23,26) ou par courbe de réchauffement⁽²⁴⁾. La première méthode peut créer de grands problèmes de surfusion, en conséquence, une fois de plus, les résultats de Ruby et al. ont été utilisés pour la partie subsolidus.

B) Systèmes Li//F,OH et Li//Cl,OH

Contrairement aux quatre systèmes présentés dans la section précédente, aucune solution solide ou solubilité n'apparaît ici. De plus, les données disponibles sont relativement dispersées et ne permettent pas un lissage très précis. Aucune mesure sur l'enthalpie en excès n'a été faite.

Tableau 3A
MESURES EXPERIMENTALES

Système	# réf.	invariants expérimentaux			données expérimentales	
		Type	X_B	°C	Auteur	Réf.
Li//F,OH	28,29	E	0.80	430-432	Scarpa-1915	28
					Schoch & al-1984	29
Li//Cl,OH	25,28,30	E P	0.58-0.66 0.5	262-285 297-315	Scarpa-1915	28
					Reshetnikov & al-1958	30

Pour le système Li//F,OH, l'analyse la plus récente⁽²⁹⁾ rapporte un point de fusion pour LiOH 21° plus bas que la valeur acceptée; le liquidus ne couvre que l'intervalle $0.26 \leq X_B \leq 1$ et l'eutectique cité dans le texte ($X_B = 0.85$) ne correspond pas à celui présenté sur le diagramme ($X_B = 0.8$). Les données de Scarpa⁽²⁸⁾ sont

multiples et ont été jugées plus fiables. Même si ce dernier⁽²⁸⁾ propose des solubilités de chaque côté du diagramme, l'hypothèse plus simple (basée sur l'observation des pentes limites) de solubilités nulles a été retenue.

Dans Li//Cl,OH , les données de Scarpa⁽²⁸⁾ sont largement éparpillées et ne correspondent pas à celles obtenues par Reshetnikov et Unzhakov⁽²⁸⁾. Les morphologie des parties centrales du diagramme diffèrent notablement. Reshetnikov et al.⁽³⁰⁾ présentent deux eutectiques, un péritectique, un composé 2:3 congruent et un autre 1:1 incongruent. Les points du liquidus⁽³⁰⁾ ne justifient pas tous ces invariants et composés. Quant à lui, Scarpa propose un eutectique, un péritectique et un composé 2:3 incongruent. Aucune analyse réelle n'a été effectuée sur les précipités solides. Le liquidus de Reshetnikov et al. a été utilisé pour l'optimisation et seul l'existence du composé LiCl.LiOH a été maintenue, car les deux autres possibilités (les deux composés présents ou seulement celui de proportion 2:3) donnaient des propriétés thermodynamiques anormales pour les composés en comparant avec d'autres composés de systèmes analogues.

TABLEAU 3B

DETAILS SUR LES DIAGRAMMES CALCULES

Système	invariants calculés			commentaires	incertitude(°C)
	Type	X _B	°C		
Li//F,OH	E	0.800	431		± 15
Li//Cl,OH	E	0.650	277		± 20
	P	0.50	315		

C) Systèmes A//F,NO₃ et A//Cl,NO₃ où A = Li,Na ou K

Tous ces systèmes sont fortement asymétriques : la différence entre les points de fusion des deux sels purs est d'environ 500°. A l'exception du système K//Cl,NO₃, les données expérimentales sont toujours groupées du côté du sel au plus faible point de fusion, le nitrate.

TABLEAU 4A
MESURES EXPERIMENTALES

Système	# réf.	invariants expérimentaux			points expérimentaux	
		Type	X _B	°C	Auteur	Réf.
Li//Cl,NO ₃	31-33	E	0.87-0.88	244-252	Tokoreva & al-1956	31
					Blidin & al-1940	32
Na//F,NO ₃	34	E	0.96	303	Nyankovskaya & al-1952	34
Na//Cl,NO ₃	35-43	E	0.93-0.95	294-304	Luzhnaya-1935	35
					Perman-1922	37
					Ko & al-1963	40
K//F,NO ₃	34	E	0.91	298	Nyankovskaya & al-1952	34
K//Cl,NO ₃	40,	E	0.94-0.95	320-322	Ko & al-1963	40
	44-52	P	0.82-0.88	359-362	Bergman & al-1947	44
					Kefer-1969	50
					Perman & al-1923	52

Dans tous les systèmes, aucune solubilité n'a été incluse d'un côté comme de l'autre du diagramme. A l'extrémité du sel nitrate, l'analyse de la pente limite sur les données disponibles confirme cette hypothèse. A l'autre extrémité du diagramme, dans le cas du système K//Cl,NO₃, l'étude de la pente limite suggérerait une solubilité

négligeable, et dans les cinq autres cas, l'absence de données expérimentales ne nous permettait pas de supposer autre chose qu'une solubilité négligeable.

Il n'y a aucune référence traitant le système Li//F,NO_3 . En se basant sur les systèmes analogues Na//F,NO_3 , K//F,NO_3 et Li//Cl,NO_3 , qui sont tous trois de simples eutectiques sans solubilité, un diagramme hypothétique a pu être calculé en posant la phase liquide idéale.

Pour Li//Cl,NO_3 , la référence la plus récente⁽³³⁾ n'a pas été disponible pour ce travail. Néanmoins, les deux autres séries de points caractérisant le liquidus^(31,32) s'entendent à 5° près, sauf autour de l'eutectique. Ainsi, la totalité des points expérimentaux en deçà de $X_B = 0.7$ a été utilisée pour les calculs.

Une seule référence⁽³⁴⁾ apporte de l'information sur Na//F,NO_3 et K//F,NO_3 et elle est très sommaire : seulement quelques points expérimentaux confinés près du sel nitreux. L'optimisation a été effectuée avec toutes les données mentionnées dans chaque cas.

Dans Na//Cl,NO_3 , les données expérimentales sont limitées à l'intervalle $X_B \geq 0.8$. Les points rapportés par les deux publications^(35,40) s'accordent à 5° près, et ceux de (21), quoiqu'un peu plus dispersés, ne s'écartent pas beaucoup des deux références précédentes. Les résultats de (36,37) ont servis aux calculs.

Pour K//Cl,NO₃, trois séries de points expérimentaux du liquidus(40,44,52) s'étendent sur la région $X_B \geq 0.5$. Seul Kefer(50) couvre toute la gamme de compositions, mais son point de fusion pour KCl est 10° plus élevé que la valeur acceptée. Ainsi, même si la pente limite de ce côté du diagramme suggère une certaine solubilité, cette hypothèse ne peut être retenue et nous avons supposé une solubilité nulle entre les deux sels. La présence d'un péritectique fait presque l'unanimité, mais la stoechiométrie du composé qui lui est associé n'est pas certaine. Uniquement deux auteurs(49,50) ont étudié la phase solide : Zhang et Li(49) proposent la présence de deux composés, 1:1 et 1:4 ; Kefer(50) note l'existence de KCl.KNO₃ de part et d'autre du diagramme. Seul le composé 1:1 a été inclus dans cette analyse. Les calculs ont utilisé les données les plus récentes, jugées les plus fiables, i.e. (40,44,50) pour $X_B \geq 0.5$.

TABLEAU 4B
DETAILS SUR LES DIAGRAMMES CALCULES

Système	invariants calculés			commentaires	incertitude(°C)
	Type	X_B	°C		
Li//F,NO ₃	E	0,95	251	Le diagramme est un essai.	---
Li//Cl,NO ₃	E	0,877	244		± 5
Na//F,NO ₃	E	0,965	303		± 10 ; $X_B > 0,85$ ± 50 ; $X_B < 0,85$
Na//Cl,NO ₃	E	0,933	298		± 5 ; $X_B > 0,7$ ± 15 ; $X_B < 0,7$
K//F,NO ₃	E	0,908	308		± 10 ; $X_B > 0,6$ ± 40 ; $X_B < 0,6$
K//Cl,NO ₃	E	0,940	319		± 10 ; $X_B > 0,5$
	P	0,85	356		± 20 ; $X_B < 0,5$

D) Systèmes A//NO₃,OH où A = Li, Na ou K

Dans chacun de ces systèmes, un ou plusieurs composés stoechiométriques apparaissent et il en découle plusieurs invariants.

TABLEAU 5A
MESURES EXPERIMENTALES

Système	# réf.	invariants expérimentaux			points expérimentaux	
		Type	X _B	°C	Auteur	Réf.
Li//NO ₃ ,OH	53,54	E	0.40	183	Diogenov-1951 & 1953	53,54
		P	0.48	195		
Na//NO ₃ ,OH	54,59	E	0.25-0.28	243-246	Bergman & al-1954	55
		E	0.58-0.59	262-266	Maksimenko-1912	56
		E	0.80-0.82	251-258	Janecke-1930	57
		M	0.6	264		
K//NO ₃ ,OH	55, 58-60	E	0.31-0.32	214-218	Bergman & al-1954	55
		E	0.66-0.68	220-223	Reshetnikov & al-1958	60

Il y a quelques mesures de l'enthalpie en excès du liquide pour les systèmes Na//NO₃,OH et K//NO₃,OH. Dans le premier cas, les données calorimétriques⁽⁵⁹⁾ ont été optimisées conjointement avec les points du liquidus choisis (voir plus bas). Dans le deuxième cas, le groupe de chercheurs⁽⁵⁹⁾ a rapporté des enthalpies molaires partielles en excès, i.e. aux deux limites H_A^E et H_B^E . Ces résultats ont été transformés en une équation valide à toutes les compositions.

Seul Diogenov^(53,54) a étudié le système Li//NO₃,OH. Il mentionne un composé de stoechiométrie 1:1, mais sans aucune analyse de la phase solide. De chaque côté du diagramme, les pentes limites

suggèrent des solubilités négligeables. L'ensemble des résultats^(53,54) a servi aux calculs.

En considérant l'étendue de 75° que couvre le diagramme $\text{Na//NO}_3, \text{OH}$, nous constatons que la dispersion des données⁽⁵⁵⁻⁵⁷⁾ est beaucoup moins importante qu'elle n'en a l'air. Dans le centre, les résultats de (55) se situent jusqu'à 10° au dessus de ceux de (56). Les points de fusion de NaOH et NaNO_3 sont corrects dans le cas de (55), mais ceux de (56,57) sont dans l'erreur d'à peu près 5° . Les données de Bergman et Reshetnikov⁽⁵⁵⁾ ont été optimisées conjointement avec les mesures d'enthalpie de mélange de Aghai-Khafri & al.⁽⁵⁹⁾. Seul Maksimenko⁽⁵⁶⁾ présente une solubilité de près de 10% de chaque côté du diagramme, mais cette hypothèse a été éliminée en vertu des pentes limites⁽⁵⁵⁾. Deux composés congruents dont les stoechiométries font l'unanimité ont été rapportés⁽⁵⁴⁻⁵⁸⁾ : $\text{NaNO}_3 \cdot \text{NaOH}$ ($267.5^\circ < T_{\text{fusion}} < 279^\circ$) et $\text{NaNO}_3 \cdot 2\text{NaOH}$ ($267^\circ < T_{\text{fusion}} < 272^\circ$). D'ailleurs, une analyse a été effectuée par Janecke⁽⁵⁷⁾ et confirme la présence de ces deux composés.

Reshetnikov a étudié le système $\text{K//NO}_3, \text{OH}$ à deux reprises^(59,60) dans les années 50, et ses résultats sont consistants à 5° près. Le composé congruent $\text{KNO}_3 \cdot \text{KOH}$ apparaît dans les deux articles. Retortillo et Moles⁽⁵⁸⁾ proposent plutôt l'existence du composé 1:2, mais ce n'est pas certain. De plus, même si Reshetnikov⁽⁶⁰⁾ a admis une solubilité de 10% du côté de KNO_3 , contrairement à

son étude précédente⁽⁵⁵⁾, la pente limite est parfaitement compatible avec la solubilité nulle et c'est cette dernière hypothèse qui a été conservée. L'ensemble des données expérimentales^(59,60) a servi aux calculs.

TABLEAU 5B
DETAILS SUR LES DIAGRAMMES CALCULES

Système	invariants calculés			commentaires	incertitude(°C)
	Type	X _B	°C		
Li//NO ₃ ,OH	E	0,392	186		± 10
	P	0,47	195		
Na//NO ₃ ,OH	E	0,293	248		± 5
	E	0,589	267		
	E	0,802	257		
K//NO ₃ ,OH	E	0,312	217		± 5
	E	0,637	225		

E) Systèmes Li,Na//OH , K,Li//OH et K,Na//OH

Ces trois systèmes à anion commun montrent des écarts négatifs pour la phase liquide. Des composés ou solutions henriennes font leur apparition dans la phase solide.

Des mesures de l'enthalpie en excès du liquide sont disponibles dans chaque cas. Deux auteurs^(59,71) donnent cette propriété thermodynamique pour K,Na//OH. Les résultats de Aghai-Khafri et al.⁽⁵⁹⁾ ont été obtenus à partir de solutions diluées. Lorsque ces quantités sont interpolées en une équation valide pour les compositions intermédiaires, la différence se chiffre à environ 100 Joules/mol

entre les deux^(59,71). Les résultats de Anderson et Kleppa⁽⁷¹⁾ ont été préférés et apparaissent, ainsi que les équations utilisées pour les deux autres systèmes, au tableau 19.

TABLEAU 6A
MESURES EXPERIMENTALES

Système	# réf.	invariants expérimentaux			points expérimentaux	
		Type	X _B	°C	Auteur	Réf.
Li,Na//OH	30,54, 61-67	E	0.71-0.74	210-220	Reshetnikov & al.-1958	30
		P	0.57-0.59	242-250	Barton & al-1959	61
		ES	0.9	258	Reshetnikov & al-1953	62
					Reshetnikov & al-1959	63
K,Li//OH	25,53,61 63,65, 68-72	E	0.29-0.31	226-227	Barton & al-1959	61
		P	0.63-0.66	314-317	Reshetnikov & al-1959	63
		M	-	227	Michaud-1967 & 1968	68,70
					Reshetnikov & al-1953	69
K,Na//OH	25,59,63 69,71, 73-77	E	0.49-0.50	170	Unzhakov-1952	25
		M	0.50	167-170	Reshetnikov & al-1959	63
		ES	0.13-0.15	219-230	Reshetnikov & al-1953	69
					Otto & al-1964	73
					Hevesy-1910	74
					Neumann & al-1914	75
					Khitrov-1954	77

Pour Li,Na//OH, quatre références^(30,61-63) donnent des points expérimentaux, et parmi celles-ci, trois proviennent d'analyses de Reshetnikov en compagnie d'un autre chercheur^(30,62,63). Tous^(30,61-63) s'accordent à 10° près du côté de LiOH, mais la différence entre les résultats conjoints de Reshetnikov et de l'autre rapport⁽⁶¹⁾ atteint jusqu'à 20° du côté de NaOH. Les pentes limites suggèrent l'absence de solubilité au niveau du point de fusion de LiOH et du point de transformation $\alpha \rightarrow \beta$ -NaOH, même si respectivement sont indiquées des solubilités de 25%^(30,62,63) et 10%^(14,47) sur les

diagrammes publiés. Une solubilité nulle est présumée dans ces cas. Au point de fusion de NaOH, la pente limite confirme l'existence de solubilité, ce qui est effectivement présenté^(30,62,63). Un composé 1:1⁽⁶¹⁾ ou 3:1^(30,62,63) a été associé au péritectique. L'identification des composés, ainsi que leur région de stabilité, a été étudiée⁽⁶⁴⁻⁶⁶⁾. Il en ressort que le péritectique dérive du composé 1:1, que l'existence du composé 3:1 est très incertaine et qu'un composé 2:1 existe dans la région subsolidus. Seul le composé 1:1 a été retenu dans cette analyse. L'optimisation a été réalisée sur les points de Reshetnikov^(30,62,63) et la solution solide β -NaOH a été représentée par une solution idéale henrienne

$$RT \ln \gamma_A = 38265 - 64,75T \text{ joules/mole} \quad (36)$$

relativement à l'état standard solide.

Michaud^(68,70) et Reshetnikov^(63,69) ont chacun analysé le système K,Li//OH. Les données du Français^(68,70) sont nombreuses et concordent à 5° près, comparativement aux études russes^(63,69) qui démontrent plus de dispersion. Aucune solubilité n'a été supposée de part et d'autre du diagramme en se basant sur les pentes limites et les arrêts de température (eutectique et péritectique) de Michaud⁽⁶⁸⁾. La présence d'un composé 1:2 associé au péritectique a été rapportée par la majorité des auteurs^(25,53,63,65,68-70,72). Seuls les américains⁽⁶¹⁾ proposent plutôt 2KOH.3LiOH. Des analyses ont été

faites sur la stoechiométrie^(65,68,72) et seul KOH.2LiOH est présent. Quelques auteurs^(25,63,68,72) ont suggéré une solubilité de KOH dans le composé 2:1, mais cela a été omis ici. Les calculs d'optimisation ont été effectués sur les données de Michaud^(68,70).

Dans K,Na//OH, les anciennes données^(74,75) sont imprécises si elles sont comparées aux plus récentes^(25,63,69,73,77) qui s'entendent à 10° près. D'ailleurs, l'ensemble de ces dernières données est utilisé pour les calculs. Les limites de solubilité proposées par (25,63,69) sont respectivement $X_B = 0.05$ et $X_B = 0.97$. Les arrêts de température eutectique de (73) s'étendent de 5 à 95%. D'une part, à $X_B = 1$, la pente limite suggère une solubilité nulle et c'est ce qui a été supposé ici. D'autre part, à $X_B = 0$, un peu de solubilité semble être présente en accord avec les données subsolidus^(25,63,69) qui démontrent l'existence d'un eutectoïde. Une solubilité a donc été introduite dans les phases riches en KOH, qui ont été représentées comme des phases henriennes

$$RT \ln \gamma_B^\beta = 4500 \text{ joules/mole} \quad (37)$$

pour la solution β -KOH dont l'état standard est β -NaOH, et

$$RT \ln \gamma_B^\alpha = 11000 \text{ joules/mole} \quad (38)$$

pour la solution α -KOH dont l'état standard est α -NaOH.

TABLEAU 6B
DETAILS SUR LES DIAGRAMMES CALCULES

Système	invariants calculés			commentaires	incertitude(°C)
	Type	X _B	°C		
Li,Na//OH	E	0,705	215		± 10
	P	0,58	249		
	ES	0,91	258		
K,Li//OH	E	0,313	226		± 10
	P	0,65	315		
K,Na//OH	E	0,515	170		± 10
	C	0,11	219		

F) Systèmes Li,Na//NO₃ , K,Li//NO₃ et K,Na//NO₃

L'intérêt porté sur ces sels comme stockeurs d'énergie solaire a permis d'obtenir une recrudescence d'analyses expérimentales pour ces trois systèmes.

Plusieurs mesures de l'enthalpie en excès de la phase liquide sont disponibles dans chaque cas : deux pour Li,Na//NO₃(89,90), trois pour K,Li//NO₃(89,100,101) et quatre pour K,Na//NO₃(89,101,121,123). L'écart entre les références est très acceptable. Une préférence a été accordée aux études faites par calorimétrie directe et les équations utilisées apparaissent au tableau 19.

TABLEAU 7A
MESURES EXPERIMENTALES

Système	# réf.	invariants expérimentaux			points expérimentaux	
		Type	X _B	°C	Auteur	Réf.
Li,Na//NO ₃	32,54, 78-92	E	0.40-0.48	183-204	Blidin-1940	32
					Carveth-1898	79
					Protsenko-1951 & 1952	81,82
					Campbell & al-1962	86
					Sinistri & al-1963	87
					Lehrman & al-1938	92
K,Li//NO ₃	78,79, 81,87, 89, 93-101	E	0.38-0.43	120-135	Carveth-1898	79
					Sinistri & al-1963	87
					Protsenko & al-1963	94
					Korobka & al-1967	97
					Bergman & al-1962	98
					Harkins & al-1915	99
K,Na//NO ₃	36,79, 99, 101-132	M	0.45-0.50	220-228	Carveth-1898	79
					Harkins & al-1915	99
		E	0.45-0.50	218-222	Kofler-1955	102
					Guthrie-1884	103
		ES	0.07-0.25	89-111	Hissink-1900	104
					Janecke-1942 & 1949	105
					Mensies & al-1911	106
					Quartaroli-1920	107
					Briscoe & al-1923	108
					Tamman & al-1931	109
					Bergman & al-1937 & 48	110
					Bergman & al-1948	111
					Vasenin & al-1938	112
					Platonov-1945	113
					Janecke & al-1949	115
					Protsenko & al-1950	116
					Bergman & al-1952	117
					Susarev & al-1969	120
					Kramer & al-1980	125
					Greis & al-1985	126
					Wiedemann-1985	127
					Bergman & al-1954	130

La majorité des données expérimentales du système Li,Na//NO_3 (79,81,82,87) se retrouvent à l'intérieur d'un écart de 5° sur toute l'étendue du diagramme. Les résultats de (92) sont un peu bas pour $X_B < 0.3$ à cause d'un point de fusion pour LiNO_3 4° plus bas que la valeur acceptée ; ceux de (86) sont nettement en dessous de tous les autres du côté de LiNO_3 et ceux de (32), un peu élevés du côté de NaNO_3 . Les pentes limites ne suggèrent aucune solubilité, ce qui ne fait pas l'unanimité dans la littérature. La majorité (32,78,79,81-86,87) propose les sels purs comme phases à l'équilibre, tandis que deux autres auteurs (90,91) ont analysé la phase solide et rapporté de la solubilité de chaque côté. Le diagramme a été bien lissé sans considérer de solubilités et en utilisant les données de (79,81,82,87).

Pour K,Li//NO_3 , presque toutes les références (79,87,97-99) s'accordent à 10° près. Seule l'étude (94) présente des données un peu plus dispersées. Trois groupes d'auteurs (87,96,98) proposent un péritectique ainsi qu'un composé $\text{KNO}_3 \cdot \text{LiNO}_3$ à cause d'une discontinuité dans la courbe du liquidus, et cet invariant se situerait aux environs de 140°C et $X_B \approx 0.48$. Rien n'est certain sur ce point. D'ailleurs, lors de calculs préliminaires, un eutectique et un péritectique étaient inclus dans l'analyse et les propriétés thermodynamiques qui en découlaient étaient fortement différentes de composés 1:1 dans des systèmes analogues. Le composé a donc été omis ici, mais l'existence ou non de cette phase solide ne peut être confirmée. Les calculs ont utilisé les données conjointes de (79,87,97-99).

L'information sur le système K,Na//NO₃ présente deux morphologies pour le diagramme : un minimum avec solution complète ou un eutectique avec solubilités étendues. Lorsque les données du liquidus sont groupées sur un même graphique, plusieurs références peuvent être écartées immédiatement: les points de (107,116) et (106,112,125) sont respectivement trop bas et trop élevés du côté de KNO₃, ceux de (109,113,126) et (106,116), respectivement trop bas et trop élevés du côté de NaNO₃. Définissant un liquidus avec une incertitude de 10°, le reste des données expérimentales a servi aux calculs.

Le solidus a été étudié aussi abondamment que le liquidus(79,102,105,108,109,115,117,119,120,125,126,130). Pour ceux qui décrivent le système comme comprenant un eutectique(79,117,130), les limites de solubilité sont au maximum $X_B = 0.15$ et $X_B = 0.76$. Quatre références(109,120,125,126) présentent un solidus extrêmement aplati sur le même intervalle, mais en considérant plutôt cette forme comme un minimum. Les autres travaux(102,105,108,115,119) ne montrent pas un minimum aussi plat et se situent donc à des températures plus élevées.

La partie subsolidus a été analysée grâce plusieurs méthodes(102,109,112,114,115,117,126,128,130,131), mais pour tous les travaux faits avant 1974, la transition de NaNO₃ n'est pas précisée. Seul Klement(128), avec des mesures dans l'intervalle $0.95 \leq X_B \leq 1$, et Greis et al.(126) ont noté cette transition. Ainsi, l'eutectoïde simple de Greis se transformait en eutectoïde et lacune de miscibilité

dans les autres rapports^(102,109,112,114,115,117,130,131). Il est nécessaire de préciser qu'une grande part de l'incertitude dans le diagramme sous 130° provient probablement du fait que KNO_3 présente différentes transitions durant le chauffage et le refroidissement⁽¹³²⁾. Lorsqu'il est chauffé à partir de la température de la pièce, il se transforme ($\alpha \rightarrow \beta$) à $\approx 130^\circ\text{C}$. En refroidissant, la structure $\beta\text{-KNO}_3$ se change ($\approx 124^\circ\text{C}$) en une structure trigonale $\gamma\text{-KNO}_3$ similaire à $\beta\text{-KNO}_3$ pour finalement atteindre l'état $\alpha\text{-KNO}_3$ à $\approx 100^\circ\text{C}$. Cette différence est explicitement confirmée par les travaux de Greis et al. qui rapportent deux diagrammes différents selon qu'un chauffage ou un refroidissement a été effectué. Les données de Greis en mode chauffage ont été utilisées pour les calculs.

La pente limite du côté de la transition $\alpha \rightarrow \beta\text{-NaNO}_3$ ^(126,128) n'indique aucune solubilité. A l'autre extrémité du diagramme, les solubilités rapportées par la littérature au niveau de l'eutectoïde sont 5%⁽¹¹²⁾, 2%^(115,126) et 10%⁽¹³¹⁾. De plus, la pente limite^(117,126) indique une solubilité importante ce qui est contredit par les arrêts de température eutectoïdes de Greis et al. qui vont aussi loin que 0,02. Néanmoins, une solution henrienne a été supposée pour bien représenter les données expérimentales⁽¹²⁶⁾

$$RT \ln \gamma_B = 6500 \text{ joules/mole} \quad (39)$$

relativement à l'état standard solide.

TABLEAU 7B

DETAILS SUR LES DIAGRAMMES CALCULES

Système	invariants calculés			commentaires	incertitude(°C)
	Type	Xg	°C		
Li,Na//NO ₃	E	0,462	195		± 5
K,Li//NO ₃	E	0,422	125		± 10
K,Na//NO ₃	M	0,49	223		Liquidus ± 5
	ES	0,25	110		Solidus ± 10 Subsolidus ± 20

G) Systèmes A//CO₃,SO₄ où A = Li, Na ou K

Les anions carbonates, tout comme les sulfates occupent des volumes importants dans l'espace. Il en résulte donc une tendance relativement importante à créer des solutions solides. Dans les trois cas, la précision des données expérimentales nous a permis de représenter les diagrammes avec une grande facilité.

TABLEAU 8A
MESURES EXPERIMENTALES

Système	# réf.	invariants expérimentaux			points expérimentaux	
		Type	X _B	°C	Auteur	Réf.
Li//CO ₃ ,SO ₄	133-137	E	0,60-0,62	533-573	Le Chatelier-1894	133
		ES	≈0,9	540-548	Amadori-1912	134
					Dissanayake & al-1986	137
Na//CO ₃ ,SO ₄	134, 136 138-145	M	0,30-0,43	810-830	Amadori-1912	134
					Le Chatelier-1894	138
					Gitlesen & al-1964	139
					Sementsova & al-1959	140
K//CO ₃ ,SO ₄	134, 138 146, 147	ES	0,11	350	Amadori-1912	134
					Le Chatelier-1894	138
					Levin & al-1973	146
					Barde & al-1967	147

Lorsque tous les points expérimentaux du liquidus (133,134, 137) du système Li//CO₃,SO₄ sont rassemblés sur un même graphique, il est immédiatement possible d'éliminer la plus ancienne référence(133). La différence entre les deux autres études disponibles augmente jusqu'à 35° près de l'eutectique. Seule la plus récente étude(137) sépare nettement les invariants eutectiques et eutectoïdes. Pour les trois autres publications(134,136), faites antérieurement, les

températures des deux invariants sont très rapprochées, sinon pratiquement identiques. Les données expérimentales de Dissanayake & al.⁽¹³⁷⁾ ont servi aux calculs d'optimisation.

Au point de fusion de Li_2CO_3 et au point de transformation de Li_2SO_4 , les pentes limites suggèrent une solubilité nulle, ce qui a été présumé ici. A $X_B = 1$, une solution solide est confirmée tant par les résultats expérimentaux^(134,137), qui indiquent une solubilité de 10% de Li_2CO_3 dans $\beta\text{-Li}_2\text{SO}_4$, que par la pente limite à cette extrémité. La solution solide a été représentée par un coefficient henrien indépendant de la température :

$$RT \ln \gamma_A = 15000 \text{ joules/mol} \quad (40)$$

relativement à l'état standard solide.

Dans $\text{Na}/\text{CO}_3, \text{SO}_4$, l'ensemble du diagramme liquidus-solidus ne couvre que 60° . Ainsi, des erreurs dans les points de fusion expérimentaux des composés purs peuvent grandement affecter les frontières d'équilibre entre les phases. Les points de fusion rapportés par Amadori⁽¹³⁴⁾ et Le Chatelier⁽¹³⁸⁾ s'écartent jusqu'à 38° des valeurs acceptées. Les données de Sementsova & al.⁽¹⁴⁰⁾ apparaissent seulement comme des points sur un diagramme et sont peu utiles dans cette analyse. Le groupe suédois⁽¹³⁹⁾ rapporte des points de fusion exacts et des données (liquidus et solidus) précises. Leurs travaux ont donc été utilisés pour l'optimisation.

Khlapova⁽¹⁴²⁾ a étudié l'état solide grâce à trois types de méthodes expérimentales. Il note des transitions solides pour les deux sels ainsi que des solutions solides et quelques composés intermédiaires. Cependant, les résultats n'ont pas les quantités et qualités nécessaires pour être d'une quelconque utilité dans cette analyse.

Tous les auteurs^(134,138,146,147) rapportent une solubilité solide complète aux températures du liquidus pour le système $K_2CO_3-K_2SO_4$. Aucun minimum ou maximum n'est présent. La région de deux phases est très étroite (un maximum de $\approx 20^\circ$). Barde & al.⁽¹⁴⁷⁾ sont les seuls auteurs à obtenir des points expérimentaux pour le liquidus et le solidus. Leurs résultats sont nombreux et montrent une dispersion d'à peine 5° pour le liquidus et 10° pour le solidus. En comparaison avec ceux-ci, les données les plus anciennes⁽¹³⁸⁾ sont plutôt imprécises ; celles d'Amadori⁽¹³⁴⁾ sont relativement basses, probablement à cause de points de fusion pour les sels purs trop bas (K_2CO_3 par 5° et K_2SO_4 par 3°). Les travaux de Levin & al.⁽¹⁴⁶⁾ sont présentés sous forme de courbe déjà lissée dont l'échelle est si petite qu'il serait difficile d'en soutirer la moindre information.

A part quelques données d'Amadori pour $X_B > 0,7$, seul Levin et al.⁽¹⁴⁶⁾ présentent un diagramme subsolidus, encore une fois sous forme de courbe lissée. Ils le décrivent comme un eutectoïde et une région de deux phases avec un maximum plutôt aplati.

Lors des calculs du subsolidus, l'importance a été accordée à la morphologie présentée par Levin et al. La phase solide stable aux plus hautes températures possède une structure hexagonale. La solution riche en K_2CO_3 , rapportée comme une phase monoclinique⁽¹⁴⁶⁾, a été représentée par un coefficient henrien:

$$RT \ln \gamma_B = 4700 \text{ Joules/mol} \quad (41)$$

par rapport à l'état standard de la solution solide hexagonale. L'autre solution solide est orthorhombique et elle a été calculée en supposant une transition hypothétique orthorhombique - hexagonale pour K_2CO_3 donnée par:

$$\Delta_{\text{trans.}} G^0 (\text{ortho.} \rightarrow \text{hexa.}) = 25 - 0,25T \text{ joules/mol} \quad (42)$$

TABLEAU 8B

DETAILS SUR LES DIAGRAMMES CALCULES

Système	invariants calculés			commentaires	incertitude(°C)
	Type	X _B	°C		
Li//CO ₃ ,SO ₄	E	0,596	575		± 10 ; X _B < 0,7
	ES	0,89	551		± 20 ; X _B > 0,7
Na//CO ₃ ,SO ₄	M	0,37	828		Liquidus: ± 5 Solidus: ± 5
K//CO ₃ ,SO ₄	ES	0,06	351	La portion subsolidus n'est qu'un essai.	Liquidus: ± 5 Solidus: ± 10

H) Systèmes Li,Na//CO₃, K,Li//CO₃ et K,Na//CO₃

Pour les trois systèmes considérés ici, chaque mole de sel correspond à deux équivalents, le terme idéal de l'énergie libre par mole sera donc de:

$$\Delta_{\text{idéal}} G = 2RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (43)$$

TABLEAU 9A
MESURES EXPERIMENTALES

Système	# réf.	invariants expérimentaux			points expérimentaux	
		Type	X _B	°C	Auteur	Réf.
Li,Na//CO ₃	136,138	E	0,45-0,52	496-510	Le Chatelier-1894	138
	148-159	P	0,5	501-510	Eitel & al-1929	149
					Rolin & al-1964	152
					Janz & al-1961	153
					Volkova-1958	155
					Burmistrova & al-1976	156
K,Li//CO ₃	148,149	E	0,59-0,63	468-491	Rolin & al-1964	152
	151-153	E	0,39-0,45	472-501	Janz & al-1961	153
	155,158				Volkova-1958	155
	160-162				Reshetnikov & al-1968	160
					Le Chatelier-1894	161
K,Na//CO ₃	152,158	M	0,56-0,61	690-716	Rolin & al-1964	152
	162-172				Reisman-1959	163
					Niggli-1919	164
					Le Chatelier-1894	166
					Amadori-1903	167
					Sackur-1910	169
					Makarov & al-1940	170
					Belyaev & al-1952	171

Pour Li,Na//CO_3 , la dispersion totale de l'ensemble des données(138,149,152,153,155,156) expérimentales du liquidus atteint 50° . La présence ou non d'un composé intermédiaire a alimenté de nombreux débats. Quelques auteurs rapportent l'existence d'un composé congruent 1:1 et de deux eutectiques(148,149,151,156); d'autres présentent le système comme un simple eutectique(152,153); d'autres proposent un eutectique et un composé incongruent(136,154). La dispersion des données est beaucoup trop grande dans l'intervalle 0,4 - 0,5 pour présumer de l'existence d'un composé intermédiaire, en se basant seulement sur la forme du liquidus.

Deux auteurs(149,156) ont examiné les précipités solides et notent l'existence du composé. Les résultats de Eitel et Shaliks(149) ont été obtenus à partir d'échantillons solides refroidis à la température de la pièce et pourraient être dûs à de fausses transitions solides observées sur des sels alcalins carbonates sans la protection d'une atmosphère gazeuse de CO_2 (159). Ainsi la présence d'un composé n'a pas été clairement établie par les mesures aux rayons-X. De plus, les résultats obtenus par conductivité électrique(156), quoiqu'abondants, ne sont pas plus concluants. Aucun composé intermédiaire n'a été assumé ici. Les données des références (152,153), concordantes à 10° près, ainsi que la mesure de l'enthalpie de mélange(158) ont été utilisées dans cette analyse.

La majorité des auteurs(136,138,148-156) ne suppose aucune solubilité d'un côté comme de l'autre. Seul Khlapova et Elenskaya(157)

propose une solubilité de 8,4% de Li_2CO_3 dans Na_2CO_3 en se basant sur leurs mesures aux rayons-X. La pente limite^(152,153) de ce côté du diagramme est en accord avec cette dernière supposition. Elle a été représentée par un coefficient henrien:

$$RT \ln \gamma_A = 27400 \text{ joules/mol} \quad (44)$$

Des données les plus récentes^(152,153,155,160) sur le système K,Li// CO_3 , celles de Rolin et Recapet⁽¹⁵²⁾ sont relativement plus élevées que celles de Janz et Lorenz⁽¹⁵³⁾ et les deux autres^(155,160), relativement plus basses. Janz & al. notent un problème de surfusion important dans la région de l'eutectique et estiment qu'il est nécessaire de fournir des sites de germination pour obtenir des résultats reproductibles. Ces dernières données, combinées aux mesures de l'enthalpie de mélange⁽¹⁵⁸⁾, ont servi de référence lors de l'optimisation.

Les travaux de Janz et Perano⁽¹⁶²⁾ mesurent une enthalpie de fusion pour le composé $(\text{K}_2\text{CO}_3.\text{Li}_2\text{CO}_3)_{0,5}$ de l'ordre de 36400 joules. La valeur calculée (36562 joules) se situe à l'intérieur des marges d'erreurs expérimentales.

Toutes les études^(152,153,164,166,167,169-171) définissent le système K,Na// CO_3 comme un minimum. Lorsque toutes les données du liquidus sont comparées, on observe que les résultats de Reisman⁽¹⁶³⁾ et de Niggli⁽¹⁶⁴⁾ s'accordent à 5° près, que ceux des références

(166,167,169,171) sont élevés et que ceux de Makarov & al.⁽¹⁷⁰⁾ sont bas. Les données les plus récentes de Rolin et Recapet⁽¹⁵²⁾, malgré un peu de dispersion, s'accordent bien avec les résultats de (163,164). Ces trois dernières références, ainsi que l'enthalpie de mélange de la référence (158), ont été utilisées pour l'optimisation.

Le solidus décrit par Makarov & al.⁽¹⁷⁰⁾ est constamment plus élevé, parfois jusqu'à 25°, que celui rapporté par Reisman⁽¹⁶³⁾. Les travaux effectués sous une atmosphère gazeuse de CO₂⁽¹⁶³⁾ ont été préférés.

Dans la région du subsolidus, Amadori⁽¹⁶⁷⁾ n'a mesuré que quelques points. Deux autres études^(163,170) fournissent une information beaucoup plus riche, mais avec des univariants plutôt étranges. En chauffant à partir de la température de la pièce à leur point de fusion, K₂CO₃ et Na₂CO₃ subiront respectivement une et deux transitions bien connues. Deux eutectoïdes ou plus^(163,170) résulteraient de ces transitions. Les deux études montrent également une frontière d'équilibre pratiquement horizontale à 500 °C⁽¹⁷⁰⁾ ou 610 °C⁽¹⁶³⁾. Cette ligne aplatie correspond à la présence d'un composé 1:1⁽¹⁷⁰⁾ ou au sommet d'une lacune de miscibilité⁽¹⁶³⁾. A 25 °C, Reisman déduit l'existence de plusieurs phases solides à partir de ses résultats aux rayons X. En utilisant sa nomenclature pour les différentes phases, elles sont β ($0 \leq X_B \leq 0,1$), γ ($0,3 \leq X_B \leq 0,45$), δ ($0,55 \leq X_B \leq 0,78$) et ϵ ($0,85 \leq X_B \leq 1$). La phase α représente la phase solide stable aux températures les plus élevées. La phase cen-

trale $\gamma^{(163)}$ ou le composé 1:1⁽¹⁷⁰⁾ suggèrent qu'il y a une phase centrale stable à des températures relativement élevées. L'étendue ($0,3 < X_B < 0,7$) ainsi que l'horizontalité de la frontière d'équilibre ne peut être thermodynamiquement consistante avec la présence d'un composé ou d'une lacune de miscibilité. De plus, les mesures aux rayons X⁽¹⁶³⁾ ne détectent pas la présence d'un composé. Finalement, comme le mentionne lui-même Reisman, cette frontière peut très bien être due à des impuretés de chlorures dans les carbonates, puisque, dans les systèmes NaCl - Na₂CO₃ et KCl - K₂CO₃, il y a présence d'eutectiques dans l'intervalle de 600 - 630 °C. Le diagramme du subsolidus a été optimisé en négligeant les résultats ayant trait à cette frontière de phases.

Les trois phases solides résultant des transitions à l'état solide ont été représentées par des coefficients henriens :

$$RT \ln \gamma_B = 8400 \text{ joules/mol} \quad (45)$$

pour la phase riche en K₂CO₃, et

$$RT \ln \gamma_A = 14400 \text{ joules/mol} \quad (46)$$

$$RT \ln \gamma_A = 14000 \text{ joules/mol} \quad (47)$$

pour respectivement, les phases α - Na₂CO₃ et β - Na₂CO₃. Tous ces coefficients sont calculés par rapport à l'état standard solide.

TABLEAU 9B
DETAILS SUR LES DIAGRAMMES CALCULES

Système	invariants calculés			commentaires	incertitude(°C)
	Type	X _B	°C		
Li,Na//CO ₃	E	0,480	500		± 5 (côté Li ₂ CO ₃) ± 10 (côté Na ₂ CO ₃)
K,Li//CO ₃	E	0,620	488		± 10
	E	0,430	499		
K,Na//CO ₃	M	0,59	710	La partie subsolidus n'est qu'un essai.	Liquidus: ± 10 Solidus: ± 10
	ES	0,29	143		
	ES	0,87	263		

1) Système Li,Na//SO₄

En considérant tous les points du liquidus, la dispersion maximum atteint 35°. Les données les plus récentes(173-175,178,184, 187) définissent un liquidus à l'intérieur d'un intervalle de 15° et elles ont été utilisées comme référence pour cette analyse. L'écart entre ces différentes séries de points expérimentaux devient cependant critique aux températures les plus basses ($0,3 < X_B < 0,6$) où les problèmes de surfusion apparaissent régulièrement(178). Ceci crée une certaine ambiguïté lors de l'analyse des résultats expérimentaux. Les points du solidus(173-175,184,187), tous à l'intérieur de 10°, indiquent la présence de deux solutions solides. Les pentes limites confirment cette hypothèse.

Deux mesures de l'enthalpie de mélange(67,190) sont disponibles. Les résultats de Østvold et Kleppa(67) ont été préférés à

ceux de Holm⁽¹⁹⁰⁾. Ce dernier auteur présente une équation pour l'enthalpie de mélange à peu près 250 joules plus positifs que la référence (67).

TABLEAU 10A
MESURES EXPERIMENTALES

Système	# réf.	invariants expérimentaux			points expérimentaux	
		Type	X _B	°C	Auteur	Réf.
Li,Na//SO ₄	67,83,	M	0,37-0,40	584-596	Le Chatelier-1894	133
	133,136	E	0,37-0,40	584-596	Schroeder & al-1972	173
	150,	P	0,48-0,50	608-624	Staffanson-1972	174
	173-190	P	0,58-0,64	629-644	Schroeder & al-1968	175
		ES	0,20-0,25	462-475	Nacken-1907	176
		ES	0,95-0,98	212-244	Bakumskaya & al-1956	177
		PS	0,5	512-520	Akopov-1968	178
		PS	0,41	505-508	Klochko-1933	179
					Bergman & al-1954	180
					Kordes & al-1954	181
					Speranskaya & al-1955	182
					Schroeder-1975	184
					Augustsson & al-1967	187
					Diogenov & al-1966	188

La morphologie du diagramme à l'état solide a été clarifiée tout récemment. Le péritectique rapporté à 616 ± 8 °C (83,136,177, 178,182,188) était associé au composé intermédiaire 1:1, mais cette hypothèse a été détruite par des travaux subséquents(173-175,184). Le péritectique près de 635 °C était associé au composé 1:2 ou 2:3, mais encore une fois, des travaux plus détaillés ont éliminé cette hypothèse. De plus, Hilmy⁽¹⁸⁵⁾ a examiné les précipités de solutions aqueuses à 70 °C par des rayons-X et n'a détecté que le composé intermédiaire 1:1.

Des études ont également établi que la solution solide riche en Li_2SO_4 pouvait contenir jusqu'à 60% de Na_2SO_4 . Quant à eux, les chercheurs suédois^(173,174,184,186) ont démontré d'une manière concluante qu'il existait trois solutions solides en contact avec le solidus. La solution riche en Li_2SO_4 est de structure cubique à faces centrées et elle est présente jusqu'à $\approx 34\%$. La structure de la solution solide riche en Na_2SO_4 est hexagonale ($X_B > 0,54$). Une phase centrale est cubique centrée. Le composé intermédiaire 1:1 se transforme en cette phase c.c.

La pente limite^(173-176,178,179,182,184) à la transformation $\alpha \rightarrow \beta \text{Li}_2\text{SO}_4$ n'indique aucune solubilité pour la phase $\alpha - \text{Li}_2\text{SO}_4$. Pour la partie subsolidus du diagramme, les travaux de Schroeder⁽¹⁸⁴⁾ ont été adoptés comme référence. La morphologie du subsolidus, quoique complexe, est similaire au système $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Ag}_2\text{SO}_4$ ⁽¹⁸⁹⁾. Les invariants dans la partie subsolidus peuvent être décrits comme suit : les transitions à l'état solide de Li_2SO_4 et Na_2SO_4 donnent lieu à deux eutectoïdes, la transformation du composé 1:1, à un péritectoïde, et finalement, un autre péritectoïde suite à la découverte de la phase solide centrale c.c.

Tous les travaux sur le subsolidus^(173-176,178,179,182,184) rapportent que la frontière d'équilibre à basse température de la solution solide hexagonale exhibe un point d'inflexion et/ou descend presque verticalement à la température de transition de Na_2SO_4 . Ces résultats suggèrent que le système se situe à la limite de

L'apparition d'une lacune de miscibilité, mais aucune donnée métastable ne confirme cette hypothèse. Schroeder⁽¹⁸⁴⁾ et Staffanson⁽¹⁷⁴⁾ rapportent qu'à la température du point d'inflexion (480 °C), la solubilité de LiNaSO_4 dans la phase hexagonale change soudainement. Ceci cause des effets calorimétriques dans les résultats de l'analyse thermique.

Pour représenter les trois types de solutions solides, cubique à faces centrées, cubique centrée et hexagonale, il a été nécessaire de trouver des valeurs d'enthalpie de fusion hypothétiques pour les sels purs :

$$\Delta_{\text{fusion}}^{\text{G}^{\circ}} \text{Na}(\text{SO}_4)_{0,5} (\text{c.f.c.}) = 7400 - 7,000T \text{ joules/équivalent.} \quad (48)$$

$$\Delta_{\text{fusion}}^{\text{G}^{\circ}} \text{Na}(\text{SO}_4)_{0,5} (\text{c.c.}) = 6811 - 7,000T \text{ joules/équivalent.} \quad (49)$$

$$\Delta_{\text{fusion}}^{\text{G}^{\circ}} \text{Li}(\text{SO}_4)_{0,5} (\text{c.c.}) = 3250 - 3,967T \text{ joules/équivalent.} \quad (50)$$

$$\Delta_{\text{fusion}}^{\text{G}^{\circ}} \text{Li}(\text{SO}_4)_{0,5} (\text{hex.}) = 3000 - 4,000T \text{ joules/équivalent.} \quad (51)$$

TABLEAU 10B

DETAIL SUR LE DIAGRAMME CALCULÉ

Système	invariants calculés			commentaires	incertitude(°C)
	Type	X _B	°C		
Li,Na//SO ₄	E	0,38	591	Les lignes en pointillées n'ont pas été optimisées.	Liquidus: ± 15
	P	0,59	638		
	ES	0,21	470		
	ES	0,99	244		
	PS	0,41	511		

J) Système K,Li//SO₄

Sur la majorité du diagramme, la dispersion des points expérimentaux décrivant le liquidus varie entre 20 et 30 °C. Les données de Diogenov⁽¹⁸⁸⁾ sont relativement plus basses que les autres. Les travaux les plus précis et les plus minutieux ont été effectués par les chercheurs suédois^(184,201) ; ils ont d'ailleurs été pris comme référence pour cette analyse. La mesure de l'enthalpie de mélange a été tirée de la référence (67).

TABLEAU 11A
MESURES EXPERIMENTALES

Système	# réf.	invariants expérimentaux			points expérimentaux	
		Type	X _B	°C	Auteur	Réf.
K,Li//SO ₄	67,93,	E	0,38-0,43	698-726	Nacken-1907	176
	150,176	E	0,80-0,82	520-538	Bergman & al-1954	180
	180,181	P	0,76-0,78	538-550	Kordes & al-1954	181
	183-185	C	0,95-0,96	564-568	Schroeder-1975	184
	188	C	0,575	536	Diogenov & al-1966	188
	191-206	ES	≈0,02	577	Akopov-1967	191
		ES	0,51-0,55	420-432	Bergman & al-1955	200
					Schroeder & al-1969	201
					Dombrovskaya-1933	202
					Augustsson & al-1967	205
					Bergman & al-1954	206

En plus des deux eutectiques, il y a un ou plusieurs péritectiques qui ont été rapportés. La stoechiométrie des composés intermédiaires associés à ces péritectiques était soit 2:1(180,183,191,192,194) ou 3:1(184,188,201). Cependant, ces composés ne sont pas encore confirmés. Lors de calculs préliminaires pour

l'optimisation du liquidus, la présence des composés 2:1 et 3:1 s'est avérée thermodynamiquement douteuse. Seul le composé 1:1, dont l'analyse suivra dans les prochains paragraphes, a été présumé existant ici.

Les pentes limites indiquent peu ou pas de solubilité à chaque extrémité du diagramme. La diminution des températures de transition à l'état solide pour K_2SO_4 et Li_2SO_4 donne un bon indice sur la présence de solubilité. Ces résultats donnent lieu à un eutectoïde du côté de K_2SO_4 et à un catatectique du côté de Li_2SO_4 .

Le composé intermédiaire congruent 1:1 est présent dans tous les diagrammes rapportés. Les transitions à l'état solide de $KLiSO_4$ ont été examinées par plusieurs^(176,184,191,193,201,203). Les valeurs de 436 °C et de 673 °C des chercheurs suédois^(184,201) ont été retenues ici.

L'enthalpie de fusion du composé $KLiSO_4$ a été mesurée par calorimétrie⁽²⁰³⁾. Une valeur de 29626 joules/mol est rapportée. Lors de calculs préliminaires pour l'optimisation des données du liquidus, les paramètres thermodynamiques suivants ont été calculés pour ce composé :

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{fusion}} H &= 26600 \text{ joules/mol} \\ \Delta_{\text{fusion}} S &= 26,742 \text{ Joules/mol.Kelvin}\end{aligned}\tag{52}$$

En tenant compte de la marge d'erreur expérimentale, ces valeurs s'accordent très bien aux propriétés mesurées⁽²⁰³⁾ et seront utilisées ici. Pour la transition à 436 °C, les mêmes auteurs rapportent une enthalpie de transition de 5406 joules/mol, i.e. à peu près 18% de l'enthalpie de fusion. Cependant, en étudiant les résultats des analyses thermiques de Schroeder⁽¹⁸⁴⁾, les effets enthalpiques produits aux points de transition (436 °C) et de fusion sont de grandeur similaire. L'énergie de Gibbs pour la transition à 436 °C a donc été présumée égale à :

$$\Delta_{\text{trans}} G = 26000 - 36,672T \text{ joules/mol} \quad (53)$$

Pour la transition à 673 °C, en comparant toujours avec les mesures des analyses thermiques de Schroeder⁽¹⁸⁴⁾, la valeur suivante est suggérée :

$$\Delta_{\text{trans}} G = 3800 - 4,016T \text{ joules/mol} \quad (54)$$

Les chercheurs suédois^(184,201) ont observé les mailles élémentaires des trois formes du composé 1:1. A basse température (<436 °C), la structure est hexagonale, aux températures intermédiaires (436 °C → 673 °C), orthorhombique, et finalement, à haute température (673 °C → fusion), elle redevient hexagonale.

Les diagrammes de phases d'Akopov⁽¹⁹¹⁾ et de Nacken⁽¹⁷⁶⁾ suggèrent une solubilité de Li₂SO₄ dans le composé KLiSO₄. Des arrêts de température eutectiques et péritectiques, ainsi que l'abaissement

de la température de transition à 436 °C du côté de Li_2SO_4 le prouvent indéniablement. Les mesures de diffraction aux rayons-X^(184,201) montrent que la phase KLiSO_4 orthorhombique admet jusqu'à 3,5 % molaire de Li_2SO_4 . La structure hexagonale du composé KLiSO_4 (celle stable aux plus hautes températures) forme également une solution solide. Il en résulte un catatectique à 536 °C et $X_B = 0,575$ ^(184,201). Ces deux solutions solides ont été incluses dans l'optimisation.

Toutes les solutions solides ont été représentées par un coefficient henrien:

$$RT \ln \gamma_{\text{Li}(\text{SO}_4)_{0,5}} = 27000 \text{ joules/mol} \quad (55)$$

$$RT \ln \gamma_{\text{K}(\text{SO}_4)_{0,5}} = 11000 \text{ joules/mol} \quad (56)$$

pour, respectivement, les solutions solides β - Li_2SO_4 et β - K_2SO_4 par rapport à l'état solide β standard, et:

$$RT \ln \gamma_{\text{Li}(\text{SO}_4)_{0,5}} = 4900 \text{ joules/mol} \quad (57)$$

$$RT \ln \gamma_{\text{Li}(\text{SO}_4)_{0,5}} = 7000 \text{ joules/mol} \quad (58)$$

pour les deux solutions solides de Li_2SO_4 dans le composé KLiSO_4 par rapport à l'état standard du liquide Li_2SO_4 . Il est à noter, que pour ces deux dernières solutions, leur énergie idéale est multipliée par

un facteur 1/2 puisque pour chaque molécule de $\text{Li}(\text{SO}_4)_{0,5}$ ajoutée dans un équivalent du composé, il n'y a qu'une demi particule qui est "étrangère".

Sur le diagramme calculé, la légère déviation observé lorsqu'on se rapproche du point de fusion du composé 1:1 est un effet thermodynamique normal découlant des calculs.

TABLEAU 11B
DETAIL SUR LE DIAGRAMME CALCULE

Système	invariants calculés			commentaires	incertitude(°C)
	Type	X_B	°C		
K,Li//SO ₄	E	0,41	701		Tout: ± 10
	E	0,81	537		
	C	0,97	566		
	C	0,57	563		
	ES	0,01	577		
	ES	0,51	432		

K) Système K,Na//SO₄

Le système a été décrit comme un minimum par presque tous les auteurs. Quatre références (176,208,217,218) décrivent des liquidi concordant à 10° près. La dispersion augmente cependant après $X_B > 0.8$. Toutes ces données (176,208,217,218), conjointement avec l'enthalpie de mélange mesurée par Ostvold et Kleppa⁽⁶⁷⁾, ont été utilisées pour l'optimisation. Les points du solidus ont été obtenus grâce aux expériences de Bellanca^(208,217).

TABLEAU 12A
MESURES EXPERIMENTALES

Système	# réf.	invariants expérimentaux			points expérimentaux	
		Type	X _B	°C	Auteur	Réf.
K,Na//SO ₄	67,138	M	0,75-0,82	823-845	Le Chatelier-1894	138
	150,168	E	0,79	836	Nacken-1907	176
	176,185	ES	0,22-0,25	425-444	Hilmy-1953	185
	193	ES	0,90-0,95	178-195	Janecke-1908	207
	207-223				Perrier & al-1940	208
					Eysel-1973	209
					Bellanca & al-1951	212
					Eysel-1972	214
					Sackur-1912	216
					Bellanca-1942	217
					Akopov & al-1954	218
					Nacken-1910	221
					Vant'Hoff & al-1903	223

Dans la partie du subsolidus, deux eutectoïdes et une phase centrale ont été rapportés. Tout récemment, Eysel^(209,214) a pu amener des élucidations quant à la nature de cette phase centrale. Elle a été décrite comme étant "de composition variable"⁽¹⁶⁸⁾, ou encore comme un solution solide dont la souche était le composé 1:1⁽²¹⁷⁾, 2:1⁽²²⁰⁾ ou 3:1^(176,185,193,215,222). On attribue plusieurs compositions au minéral naturel glasérite (ou aphthitalite) : il s'agit parfois de la composition $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ ou encore d'une composition variable, dépendant de la température de formation du minéral. Les frontières d'équilibre à basses températures ont été clarifiées par Eysel^(209,214) et par Hilmy⁽¹⁸⁵⁾. De ces travaux, on conclut que la

phase centrale est asymétrique et de composition variable. A mesure qu'on baisse la température, son domaine d'existence diminue pour finalement atteindre la composition 3:1 à des températures sous 0 °C.

A la transition solide $\alpha \rightarrow \beta$ K_2SO_4 , la pente limite et les plus récents diagrammes publiés(185,208,209,212,214,217) indiquent de la solubilité. A l'autre extrémité, la pente limite ne suggère aucune solubilité, mais la température de transition de Na_2SO_4 rapportée se trouve 8 °C plus bas que la valeur acceptée. L'étendue d'existence de la phase centrale semble bien établie si l'on considère le nombre de chercheurs indépendants(175,185,209,214,217,223) et la variété de méthodes de mesure utilisées. L'optimisation du diagramme de la partie subsolidus a donc tenté le plus possible de respecter les frontières délimitant la phase centrale.

Les phases $\alpha - K_2SO_4$ et $\alpha - Na_2SO_4$ ont été représentées par des coefficients henriens, respectivement :

$$RT \ln \gamma_{Na(SO_4)_{0,5}} = 7500 \text{ joules/mol} \quad (59)$$

$$RT \ln \gamma_{K(SO_4)_{0,5}} = 7500 \text{ joules/mol} \quad (60)$$

par rapport à l'état solide β standard.

Le calcul de la phase centrale a causé certaines difficultés étant donné le nombre important de paramètres à établir. Cette phase, nommée glasérite, a été représentée comme une solution idéale entre

les compositions $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ et $\alpha - Na_2SO_4$. Une énergie de Gibbs de transformation de cette phase solide à partir de la solution solide β , est décrite comme :

un équivalent de la solution β à

$$X_B = 0,25 \rightarrow 1/4(K_3Na(SO_4)_2) \quad (61)$$

est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta G_{\text{form}} = -7320 + 14,2 T \text{ joules/mol} \quad (62)$$

Une transition hypothétique de Na_2SO_4 à partir de la phase $\beta - Na_2SO_4$ a été présumée :

$$\Delta_{\text{trans}} G^0 = 3000 - 9,4T \text{ joules. (mole de } Na_2SO_4)^{-1} \quad (63)$$

Il faut préciser encore une fois que le terme de l'énergie idéale pour cette phase est multiplié par un facteur 0,75 pour la même raison que dans la section précédente (système $K, Li//SO_4$).

TABLEAU 12B

DETAIL SUR LE DIAGRAMME CALCULÉ

Système	invariants calculés			commentaires	incertitude(°C)
	Type	X_B	°C		
K, Na//SO ₄	M	0,75	832	La partie subsolidus n'est qu'un essai.	Liquidus: ± 10
	ES	0,21	434		Solidus: ± 15
	ES	0,95	238		

L) Systèmes A//CO₃,NO₃ et A//NO₃,SO₄ où A = Li, Na ou K

Pour tous ces systèmes, les points du liquidus rapportés étaient toujours confinés à une extrémité du diagramme, du côté du nitrate pur. En effet, les nitrates, comparativement aux carbonates ou aux sulphates, ont une température de fusion beaucoup plus basse. La différence entre les points de fusion des deux sels peut atteindre jusqu'à 700 °C. Ainsi, même sous la température de fusion du carbonate ou du sulphate, le mélange se volatilise et se décompose. Les points du liquidus deviennent très difficiles à obtenir à hautes températures. Les systèmes sont donc fortement asymétriques.

A l'extrémité du nitrate, dans chaque système, la pente limite du liquidus a toujours validé l'hypothèse d'une solubilité nulle. A l'autre extrémité, l'absence de données expérimentales ne nous permet pas de présumer autre chose qu'une solubilité nulle. L'enthalpie en excès n'a été mesurée que pour le système Na//NO₃,SO₄ à des compositions $X_B < 0,1$.

Pour le système Na//NO₃,SO₄, les données de Amadori⁽²²³⁾ et Luzhnaya⁽²²⁶⁾ sont relativement plus basses que celles de Bergman et Vaksberg⁽¹¹⁰⁾, parfois jusqu'à 20° dans la pente abrupte du liquidus. Une optimisation séparée sur chaque série de points expérimentaux a été effectuée. Les résultats de Bergman et Vaksberg donnaient les propriétés thermodynamiques les plus valables lorsque comparées à des systèmes similaires.

TABLEAU 13A
MESURES EXPERIMENTALES

Système	# réf.	invariants expérimentaux			points expérimentaux	
		Type	X _B	°C	Auteur	Réf.
Li//CO ₃ ,NO ₃	224	E	0.98	250	Amadori-1913	224
Na//CO ₃ ,NO ₃	224	E	0.98	304	Amadori-1913	224
K//CO ₃ ,NO ₃	224	E	0.96	326	Amadori-1913	224
Li//NO ₃ ,SO ₄	83,93, 224	E	0.01-0.02	245-252	Amadori-1913	224
Na//NO ₃ ,SO ₄	83,110 224-227	E	0.03-0.05	296-304	Bergman & al-1937	110
					Amadori-1913	224
					Luzhnaya-1935	226
K//NO ₃ ,SO ₄	93,103 110,224 228-230	E	0.01-0.03	332-338	Bergman & al-1937	110
					Amadori-1913	224
					Perman & al-1923	229
					Kuz'mina-1935	230

Dans le système K//NO₃,SO₄, les données de Amadori⁽²²⁴⁾ sont relativement plus basses et celles de Perman et Howells⁽²²⁹⁾ plus élevées (ceci est probablement dû à une température de fusion de KNO₃ 3° plus élevée que la valeur acceptée) que celles des deux autres auteurs^(110,230). Les quelques points de Kuz'mina⁽²³⁰⁾ s'accordent bien avec ceux de Bergman et Vaksberg⁽¹¹⁰⁾. Ces dernières données^(110,230) ont été choisies pour l'optimisation.

Dans la plupart des optimisations, l'eutectique et les points du liquidus étaient lissés simultanément. Dans les autres cas, l'importance a été mise sur les points du liquidus et non pas sur l'eutectique, comme c'est le cas généralement. En effet, l'invariant est situé trop près du nitrate pur pour que la température ou la com-

position soit considérée comme une mesure fiable. Tous ces systèmes exhibent de grandes déviations positives.

TABLEAU 13B
DETAILS SUR LES DIAGRAMMES CALCULES

Système	invariants calculés			commentaires	incertitude(°C)
	Type	X_B	°C		
Li//CO ₃ ,NO ₃	E	0,997	254,6		± 10 ; $X_B > 0,7$ ± 20 ; $X_B < 0,7$
Na//CO ₃ ,NO ₃	E	0,978	306		± 10 ; $X_B > 0,7$ ± 20 ; $X_B < 0,7$
K//CO ₃ ,NO ₃	E	0,964	326		± 10 ; $X_B > 0,7$ ± 30 ; $X_B < 0,7$
Li//NO ₃ ,SO ₄	E	0,015	253,3		± 10 ; $X_B < 0,3$ ± 50 ; $X_B > 0,3$
Na//NO ₃ ,SO ₄	E	0,047	301		± 10
K//NO ₃ ,SO ₄	E	0,009	334		± 15 ; $X_B < 0,2$ ± 50 ; $X_B > 0,2$

M) Systèmes A//F,SO₄ où A = Li, Na ou K

L'enthalpie de mélange de tous ces systèmes a été mesurée par calorimétrie directe⁽¹⁵⁾, et quelquefois aussi par des expériences sur des mélanges solides-liquides⁽²⁴⁾. Pour chaque système, les résultats par calorimétrie directe ont été jugés plus fiables et ont été utilisés dans cette analyse.

Dans Li//F,SO₄, tous les points expérimentaux^(231,232,234) s'accordent à 5° près. Comme les résultats de Schmitz-Dumont et Heckmann⁽²³¹⁾ ne sont présentés que sous la forme de points sur un dia-

gramme, l'optimisation a été faite exclusivement sur les données des deux autres références(232,234).

TABLEAU 14A
MESURES EXPERIMENTALES

Système	# réf.	invariants expérimentaux			points expérimentaux	
		Type	X _B	°C	Auteur	Réf.
Li//F,SO ₄	231-234	E	0,56-0,59	531-535	Schmitz-Dum. & al-1949	231
					Speranskaya & al-1955	231
					Kleppa & al-1980	234
Na//F,SO ₄	150,231	E	0,36-0,41	772-781	Schmitz-Dum. & al-1949	231
	234-242	E	0,70-0,74	742-750	Kleppa & al-1980	234
					Bergman & al-1959	235
					Wolters-1910	236
					Mukimov-1940	237
K//F,SO ₄	231	E	0,58-0,59	864-883	Schmitz-Dum. & al-1949	231
	233-235	E	0,16-0,17	776-788	Kleppa & al-1980	234
	237,238				Bergman & al-1959	235
	242-244				Mukimov & al-1940	237
					Karandeef-1909	243

Pour Na//F,SO₄, cinq auteurs(231,234-237) présentent des données expérimentales. Quatre références(231,234,235,237) s'accordent à 10° près, sauf aux alentours de l'eutectique où la dispersion augmente. Comparativement à ces derniers, les résultats de Wolters(236) sont plus bas (ses températures de fusion pour les sels purs sont d'ailleurs plus basses que les valeurs acceptées). L'optimisation a donc été effectuée sur les résultats les plus récents(234,235) qui sont jugés représentatifs de l'ensemble.

Un composé congruent $\text{NaF} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ a été observé par la majorité des chercheurs(150,231,234-237,239,241). Son point de fusion varie entre 781 et 787 °C. Sa stoechiométrie a été vérifiée par diffraction aux rayons-X(231). Ce composé a donc été inclus dans cette optimisation.

Pour le système K//F,SO_4 , les travaux de Mukimov(237) et Karandeev(243) présentent des points de fusion pour les sels purs qui s'écartent des valeurs acceptées, parfois jusqu'à une différence de 10°. De plus, La courbe de leur liquidus se trouve nettement en dessous de résultats plus récents(234,235). Les données de Schmitz-Dumont et Heckmann(231) apparaissaient encore sous la forme de points sur un diagramme et elles n'ont donc pas été considérées lors de cette analyse. Les données de Kleppa et Julsrud(234), et, de Bergman et Rubleva(235) s'entendent bien et ont servi à l'optimisation.

TABLEAU 14B

DETAILS SUR LES DIAGRAMMES CALCULES

Système	invariants calculés			commentaires	incertitude(°C)
	Type	X _B	°C		
Li//F,SO ₄	E	0,587	531		± 5
Na//F,SO ₄	E	0,411	779		± 10
	E	0,712	748		
K//F,SO ₄	E	0,169	779		± 10
	E	0,575	869		

La présence d'un composé intermédiaire $\text{KF.K}_2\text{SO}_4$ ne fait aucun doute. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour examiner la phase solide^(231,237,243) et la stoechiométrie 1:1 en ressort toujours.

N) Systèmes $\text{A//CO}_3\text{.F}$ où $\text{A} = \text{Li, Na ou K}$

Les trois prochains systèmes ne présentent aucune difficulté. Mis à part un composé intermédiaire $\text{KF.K}_2\text{CO}_3$, on ne retrouve ici que des eutectiques, et des solubilités négligeables. L'absence de solubilité a d'ailleurs été démontrée tant par les pentes limites sur les données disponibles que par des analyses de diffraction aux rayons-X⁽²³¹⁾ sur les précipités solides.

TABLEAU 15A
MESURES EXPERIMENTALES

Système	# réf.	invariants expérimentaux			points expérimentaux	
		Type	X_B	°C	Auteur	Réf.
$\text{Li//CO}_3\text{,F}$	231,245	E	0,45-0,49	600-608	Schmitz-Dum. & al-1949	231
	246				Metalloy Corp.-1945	245
$\text{Na//CO}_3\text{,F}$	231,238	E	0,38-0,40	686-700	Schmitz-Dum. & al-1949	231
	246-250				Amadori-1913	247
$\text{K//CO}_3\text{,F}$	231,238	E	0,46-0,48	682-688	Schmitz-Dum. & al-1949	231
	246,247	E	0,60-0,62	677-682	Amadori-1913	247
	250					

Lors de l'optimisation des systèmes Li//F,CO_3 et Na//F,CO_3 , toutes les données disponibles étaient utilisées (voir tableau 15A). Pour le système K//F,CO_3 , les résultats des références^(231.247)

s'entendent bien. Cependant, comme les données de Schmitz-Dumont et Heckmann⁽²³¹⁾ n'apparaissent que sous la forme d'une courbe sur un diagramme, l'optimisation n'a été effectuée que sur les résultats de Amadori⁽²⁴⁷⁾. Le composé congruent $\text{KF.K}_2\text{SO}_4$, rapporté avec un point de fusion entre 684 et 688 °C^(231,238,246,247), a été étudié en détails par Amadori⁽²⁴⁷⁾ : sa stoechiométrie a été confirmée par diffraction aux rayons-X.

TABLEAU 15B

DETAILS SUR LES DIAGRAMMES CALCULÉS

Système	invariants calculés			commentaires	incertitude(°C)
	Type	X _B	°C		
Li//CO ₃ ,F	E	0,500	609		± 10
Na//CO ₃ ,F	E	0,410	694		± 10
K//CO ₃ ,F	E	0,456	687		± 5
	E	0,602	679		

0) Systèmes A//Cl,CO₃ et A//Cl,SO₄ où A = Li, Na ou K

Pour la majorité de ces systèmes, la quantité de données expérimentales décrivant le liquidus est relativement abondante. Aucune des références ne mentionne la présence de solubilité. Dans quelques cas, même si l'étude des pentes limites sur les données disponibles suggèrent la présence d'une solution solide, une erreur appréciable sur la température du point de fusion du sel pur ou tout simplement un manque de données ne nous permet pas de soutenir cette hypothèse.

TABLEAU 16A
MESURES EXPERIMENTALES

Système	# réf.	invariants expérimentaux			points expérimentaux	
		Type	X _B	°C	Auteur	Réf.
Li//Cl, CO ₃	135, 292	E	0,24-0,28	506-507	Metalloy Corp.-1944	292
Na//Cl, CO ₃	133, 150	E	0,41-0,47	632-645	Le Chatelier-1894	133
	164, 169				Niggli-1919	164
	216, 247				Sackur-1912	169
	249, 250				Sackur-1910	216
	270				Amadori-1913	247
	293-295				Belyaev & al-1953	294
K//Cl, CO ₃	39, 169	E	0,35-0,38	623-636	Sackur-1912	169
	216, 247				Sackur-1910	216
	249, 250				Amadori-1913	247
	296-298				Radishchev-1933	297
Li//Cl, SO ₄	135, 179	E	0,35-0,37	476-488	Klochko-1933	179
	251-263				Zakhvalinskii & al-1971	251
					Evseeva & al-1951	258
					Bergman & al-1953	259
					Bergman & al-1954	260
					Dergunov-1951	261
					Lesnykh & al-1953	262
					Akopov & al-1968	263
Na//Cl, SO ₄	150, 176	E	0,45-0,48	623-634	Klochko-1933	179
	216, 218				Sackur-1912	216
	226, 236				Akopov & al-1954	218
	237				Wolters-1910	236
	264-274				Mukimov-1940	237
					Janecke-1908	264
					Palkin-1950	266
					Bergman & al-1955	269
					Fedorov & al-1959	272
K//Cl, SO ₄	218, 237	E	0,23-0,29	688-694	Akopov & al-1954	218
	260, 263				Mukimov-1940	237
	264, 270				Bergman & al-1954	260
	275-278				Janecke-1908	264
					Dombrovskaya-1933	275
					Janecke & al-1936	276

Dans le système Na//Cl,CO_3 , les données les plus anciennes⁽¹³³⁾ diffèrent grandement de celles des autres travaux plus récents^(164,169,216,247,294) et n'ont donc pas été considérées dans cette analyse. Amadori⁽²⁴⁷⁾, et, Belyaev et Sholokhovich⁽²⁹⁴⁾ présentent un point de fusion imprécis pour NaCl ; ceci cause donc une dispersion de leurs points expérimentaux du côté de NaCl . Sur le reste du diagramme, l'accord est bon entre auteurs ^(164,169,216,247,294). L'optimisation a été effectuée sur les résultats de ^(164,169,216) du côté de NaCl et sur l'ensemble des données expérimentales^(164,169,216,247,294) du côté du Na_2CO_3 .

Pour le système K//Cl,CO_3 , les données de Sackur^(169,216) sont limitées aux solutions diluées. Ses résultats suggèreraient de la solubilité du côté de K_2CO_3 , mais cette hypothèse est contredite par les données plus abondantes de Amadori⁽²⁴⁷⁾. L'optimisation a donc négligé les travaux de Sackur et s'est plutôt servie des résultats conjoints de Amadori⁽²⁴⁷⁾ et de Radishchev⁽²⁹⁷⁾.

Dans le système Na//Cl,SO_4 , la dispersion des données expérimentales du liquidus atteint 20° uniformément sur tout le diagramme. La majorité des résultats^(179,216,218,236,237,268) se situe dans un intervalle de 5° . Les points de Palkin⁽²⁶⁶⁾ et ceux de Bergman & al.⁽²⁶⁹⁾ sont respectivement 15 et 10° plus élevés. Le point de fusion de Na_2SO_4 rapporté dans les références ⁽²⁷²⁾ et ⁽²⁶⁴⁾ est

respectivement de 8 et 13° plus élevé que la valeur acceptée. Les travaux de Nagorny et Zimina⁽²⁶⁸⁾ ont donc été jugés représentatifs et ont servi à l'optimisation.

TABLEAU 16B
DETAILS SUR LES DIAGRAMMES CALCULES

Système	invariants calculés			commentaires	incertitude(°C)
	Type	X _B	°C		
Li//Cl,CO ₃	E	0,262	509		± 10
Na//Cl,CO ₃	E	0,450	633		± 10
K//Cl,CO ₃	E	0,366	629		± 5
Li//Cl,SO ₄	E	0,368	480		± 15 ; X _B > 0,75 ± 10 ; X _B < 0,75
Na//Cl,SO ₄	E	0,481	628		± 5
K//Cl,SO ₄	E	0,263	690		± 5 (côté KCl) ± 15 (côté K ₂ SO ₄)

P) Systèmes A//CO₃,OH où A = Li, Na ou K

Encore une fois, ces trois systèmes sont de simples eutectiques sans solution solide. La différence entre les températures de fusion des hydroxides et des carbonates est d'au moins 250°. Ainsi, l'eutectique se trouve toujours près du sel hydroxyde pur.

Reshetnikov a étudié le système Li//CO₃,OH à deux reprises^(280,281). Il n'y a aucune consistance entre les deux séries de résultats. De plus, les diagrammes de phases qu'elles présentent ne sont pas valables thermodynamiquement. Nous n'avons donc considéré

que les travaux des auteurs français⁽²⁷⁹⁾, même si leur point de fusion de Li_2CO_3 est plus bas que la valeur acceptée de près de 20° .

TABLEAU 17A
MESURES EXPERIMENTALES

Système	# réf.	invariants expérimentaux			points expérimentaux	
		Type	X_B	$^\circ\text{C}$	Auteur	Réf.
$\text{Li//CO}_3,\text{OH}$	279-281	E	0,82-0,90	419-442	Cohen-Adad & al-1961	279
					Perfil'eva & al-1964	280
					Reshetnikov & al-1968	281
$\text{Na//CO}_3,\text{OH}$	20,75 77,279 282-284	E	0,90-0,94	283-292	Neumann & al-1914	75
					Khitrov-1954	77
					Cohen-Adad & al-1961	279
					Seward-1942	282
					Seward-1955	283
					Rolin & al-1964	284
$\text{K//CO}_3,\text{OH}$	70,77, 279,281 285	E	0,90-0,91	360-367	Michaud-1968	70
					Khitrov-1954	77
					Cohen-Adad & al-1961	279

Pour le système $\text{Na//CO}_3,\text{OH}$, les courbes du liquidus définies par les références (271,282-284) sont concordantes à 10° près. En le comparant à ces dernières, le liquidus rapporté par Khitrov⁽⁷⁷⁾ est uniformément plus élevé que les autres. Neumann et Bergve⁽⁷⁵⁾ présentent des résultats fortement dispersés et ils proposent un minimum plutôt qu'un eutectique. Seules ces deux dernières références ont été exclues de l'optimisation.

Lorsqu'on trace sur un même graphique toutes les données expérimentales du système $\text{K//CO}_3,\text{OH}$, deux liquidi se dessinent. Le premier groupe (70,77) se trouve jusqu'à 50° au dessus du second

(279) On ne peut dire par simple inspection quelle série de résultats se rapproche le plus du comportement réel. Lors d'une première vague de calcul, en supposant une phase idéale, le liquidus calculé se trouvait entre les deux groupes de données expérimentales. Il a donc été décidé que la présomption d'une solution idéale reflèterait mieux les propriétés thermodynamiques de cette phase liquide.

TABLEAU 17B
DETAILS SUR LES DIAGRAMMES CALCULES

Système	invariants calculés			commentaires	incertitude(°C)
	Type	X _B	°C		
Li//CO ₃ ,OH	E	0,822	418		± 5
Na//CO ₃ ,OH	E	0,917	285		± 10
K//CO ₃ ,OH	E	0,907	367		± 20

Q) Systèmes A//OH,SO₄ où A = Li, Na ou K

Ces trois systèmes ont présenté certaines difficultés lors de l'optimisation : il n'y a aucune donnée expérimentale ayant trait au système Li//OH,SO₄ ; la stoechiométrie de composés intermédiaires a alimenté plusieurs débats dans le cas de Na//OH,SO₄ ; seulement quelques points sont disponibles pour K//OH,SO₄.

TABLEAU 18A
MESURES EXPERIMENTALES

Système	# réf.	invariants expérimentaux			points expérimentaux	
		Type	X _B	°C	Auteur	Réf.
Na//OH,SO ₄	287-291	E	0,04-0,06	290-293	Bergman & al-1952	287
		P	0,33-0,36	480-485	Ravich & al-1954	290
		P	0,08-0,10	316	Andersson-1982	291
K//OH,SO ₄	287	E	0,05	370	Bergman & al-1952	287

En comparant avec les systèmes analogues Na//OH,SO₄ et K//OH,SO₄, on a pu calculer un diagramme hypothétique. Il se peut cependant qu'un ou plusieurs composés intermédiaires soient présents, comme dans le système Na//OH,SO₄ ou dans les systèmes isostructuraux analogues M//OH,CO₄ (M = Li, Na, K)^(26,286).

Dans le système Na//OH,SO₄, les données de Ravich et Elenevskaya⁽²⁹⁰⁾ vont jusqu'à 25° plus haut que celles de Bergman et Khitrov⁽²⁸⁷⁾. Andersson⁽²⁹¹⁾, pour sa part, n'a pas publié un nouveau diagramme de phase, il n'a fait que mesurer à nouveau les températures des invariants présentés dans le travail de Ravich et Elenevskaya.

Un invariant péritectique aux alentours de 480 °C a été rapporté par tous les auteurs⁽²⁸⁷⁻²⁹¹⁾, mais la stoechiométrie du composé qui lui est associée n'est pas connue précisément. Certains chercheurs^(288,290,291), en ayant étudié la phase solide, proposent

une stoechiométrie 2:3 et notent une transition solide à 418 °C. Les autres^(287,291) soutiennent plutôt un rapport 1:1, et ce, sans preuve formelle.

Un second péritectique est cité à 316 °C^(288,290,291) et le composé $2\text{NaOH} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ y est rattaché. Quoique l'existence des composés 2:1 et 2:3 soit possible, le diagramme calculé n'illustre que le composé $\text{NaOH} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$. Une optimisation a été effectuée séparément sur chaque série de points expérimentaux^(287,290). L'eutectique calculé à partir des données de Bergman et Khitrov⁽²⁸⁷⁾ se rapprochait le plus des valeurs expérimentales. Les résultats de ces derniers ont donc été préférés à ceux de Ravich et Elenevskaya pour le calcul du diagramme.

TABLEAU 18B

DETAILS SUR LES DIAGRAMMES CALCULÉS

Système	invariants calculés			commentaires	incertitude(°C)
	Type	x_B	°C		
Li//OH,SO ₄	E	0,27	395	Le diagramme n'est qu'un essai.	---
Na//OH,SO ₄	E	0,064	292		± 10
	P	0,34	470		
K//OH,SO ₄	E	0,056	377	-	± 10 ; $x_B < 0,4$ ± 25 ; $x_B > 0,4$

TABLEAU 19

ENERGIE DE GIBBS EN EXCES DES PHASES

$$G^E = Y_A Y_B (h_0 + h_1 Y_B + h_2 Y_B^2 - T [s_0 + s_1 Y_B + s_2 Y_B^2]) \text{ J/équ.}$$

Système	Phase	Coefficients de l'énergie de Gibbs en excès					
		h_0	h_1	h_2	s_0	s_1	s_2
Li//F,OH	liquide	-902	871	0	0	0	0
Li//Cl,OH	liquide	-11524	-13872	0	0	0	0
Na//F,OH	liquide	3261	-7352	8717	0	0	0
	solide	15050	-2956	0	0	0	0
Na//Cl,OH	liquide	-2131	-11443	6468	0	0	0
	solide	1409	-4722	5484	0	0	0
K//F,OH	liquide	0	0	0	0	0	0
	solide	9173	6802	-8180	5,94	0	0
K//Cl,OH	liquide	674	-8929	0	0	0	0
	solide	8309	4108	-11727	0	0	0
Li//F,NO ₃	liquide	0	0	0	0	0	0
Li//Cl,NO ₃	liquide	1713	0	0	0	0	0
Na//F,NO ₃	liquide	8069	-7180	0	0	0	0
Na//Cl,NO ₃	liquide ^a	1674	0	0	0,596	0	0
K//F,NO ₃	liquide	-1388	0	0	0	0	0
K//Cl,NO ₃	liquide	627	0	0	0	0	0
Li//NO ₃ ,OH	liquide	-11017	-7587	0	0	0	0
Na//NO ₃ ,OH	liquide	-4039	0	0	0	0	0
K//NO ₃ ,OH	liquide ^b	-2176	84	0	6,463	2,624	0
Li,Na//OH	liquide ^c	-7100	300	0	1,132	0	0
K,Li//OH	liquide ^d	-11430	-12580	4340	-3,392	-6,462	0
K,Na//OH	liquide ^d	-2580	490	0	9,233	-8,047	0
Li,Na//NO ₃	liquide ^e	-1937	63	0	0,874	0	0
K,Li//NO ₃	liquide ^e	-7360	-2301	1937	5,334	0	0
K,Na//NO ₃	liquide ^f	-1640	-280	0	0	0	0
	solide β	-2529	8366	0	-18,241	16,902	0

Dans les cas mentionnés, les équations d'enthalpie de mélange proviennent de a) Kleppa & al.(41), b) Aghai-Khafri & al.(59), c) Østvold & al.(67), d) Andersen & al.(71), e) Kleppa & al.(89), f) Meschel & al.(101)

TABLEAU 19 (SUITE)

Système	Phase	Coefficients de l'énergie de Gibbs en excès					
		h ₀	h ₁	h ₂	s ₀	s ₁	s ₂
Li//CO ₃ , SO ₄	liquide	-2415	4482	0	0	0	0
Na//CO ₃ , SO ₄	liquide	0	0	0	0	0	0
	solide	2000	3000	0	0	0	0
K//CO ₃ , SO ₄	liquide	0	0	0	0	0	0
	sol. hex.	4500	0	0	0	0	0
	sol. ort.	5500	-4000	0	0	0	0
Li, Na//CO ₃	liquide ^g	-12490	2590	0	-5,600	0	0
K, Li//CO ₃	liquide ^g	-27560	-11000	0	-16,393	4,657	0
K, Na//CO ₃	liquide ^g	-5030	-1270	0	0	0	0
	solide	10406	6476	0	2,852	0	0
Li, Na//SO ₄	liquide ^c	-11381	2887	0	0	0	0
	sol. c.f.c.	-1200	1000	6000	0	0	0
	sol. c.c.	-4300	0	0	0	0	0
	sol. hex.	1600	0	0	0	0	0
K, Li//SO ₄	liquide ^c	-21423	-7782	0	-9,400	2,000	0
K, Na//SO ₄	liquide ^c	-4393	0	0	0	0	0
	solide β	5050	4638	0	0	0	0
Li//CO ₃ , NO ₃	liquide	7743	-6526	0	0	0	0
Na//CO ₃ , NO ₃	liquide	6462	-5213	0	0	0	0
K//CO ₃ , NO ₃	liquide	4319	-3113	0	0	0	0
Li//NO ₃ , SO ₄	liquide	1314	9499	0	0	0	0
Na//NO ₃ , SO ₄	liquide ^h	112	0	0	-1,700	-5,308	0
K//NO ₃ , SO ₄	liquide	363	4536	0	0	0	0
Li//F, SO ₄	liquide ⁱ	-629	-718	0	2,352	0	0
Na//F, SO ₄	liquide ⁱ	272	-433	0	3,257	-4,087	0
K//F, SO ₄	liquide ⁱ	-1748	971	0	1,522	0	0
Li//CO ₃ , F	liquide	-1477	0	0	0	0	0
Na//CO ₃ , F	liquide	-450	0	0	0	0	0
K//CO ₃ , F	liquide	-1150	0	0	0	0	0

Dans les cas mentionnés, les équations d'enthalpie de mélange proviennent de g) Andersen & al.⁽¹⁵⁸⁾, h) Kleppa & al.⁽²²⁷⁾, i) Kleppa & al.⁽²³⁴⁾

TABLEAU 19 (SUITE)

Système	Phase	Coefficients de l'énergie de Gibbs en excès					
		h ₀	h ₁	h ₂	s ₀	s ₁	s ₂
Li//Cl,CO ₃	liquide	-1712	0	0	0	0	0
Na//Cl,CO ₃	liquide	498	0	0	0	0	0
K//Cl,CO ₃	liquide	-547	2940	0	0	0	0
Li//Cl,SO ₄	liquide	-56	671	0	0	0	0
Na//Cl,SO ₄	liquide	1059	393	0	0	0	0
K//Cl,SO ₄	liquide	2136	-2076	0	0	0	0
Li//CO ₃ ,OH	liquide	-3484	-1611	0	0	0	0
Na//CO ₃ ,OH	liquide	-1678	-1636	0	0	0	0
K//CO ₃ ,OH	liquide	0	0	0	0	0	0
Li//OH,SO ₄	liquide	-3000	0	0	0	0	0
Na//OH,SO ₄	liquide	-3105	0	0	0	0	0
K//OH,SO ₄	liquide	-3991	1523	0	0	0	0

TABLEAU 20
LISTE DES COMPOSES STOECHIMETRIQUES

Composé	Type	Temp. (°C)	Energie (Joules/mole)
(LiCl.LiOH) _{1/2}	incongruent	----	$\Delta_{\text{fus}}G^{\circ} = 11212 - 19,067 \text{ T}$ $\Delta_{\text{form}}G^{\circ} = -15827 + 13,306 \text{ T}$
(KCl.KNO ₃) _{1/2}	incongruent	----	$\Delta_{\text{fus}}G^{\circ} = 33433 - 50,467 \text{ T}$ $\Delta_{\text{form}}G^{\circ} = -33276 + 44,706 \text{ T}$
(LiOH.LiNO ₃) _{1/2}	incongruent	----	$\Delta_{\text{fus}}G^{\circ} = 7084 - 15,118 \text{ T}$ $\Delta_{\text{form}}G^{\circ} = -15025 + 44,706 \text{ T}$
(NaNO ₃ .NaOH) _{1/2}	congruent	271	$\Delta_{\text{fus}}G^{\circ} = 13619 - 25,034 \text{ T}$ $\Delta_{\text{form}}G^{\circ} = -14628 + 19,272 \text{ T}$
(NaNO ₃ .2NaOH) _{1/3}	congruent	271	$\Delta_{\text{fus}}G^{\circ} = 11998 - 22,075 \text{ T}$ $\Delta_{\text{form}}G^{\circ} = -12896 + 16,784 \text{ T}$
(KNO ₃ .KOH) _{1/2}	congruent	235	$\Delta_{\text{fus}}G^{\circ} = 13765 - 27,695 \text{ T}$ $\Delta_{\text{form}}G^{\circ} = -14299 + 19,364 \text{ T}$
(LiOH.NaOH) _{1/2}	incongruent	----	$\Delta_{\text{fus}}G^{\circ} = 8922 - 16,875 \text{ T}$ $\Delta_{\text{form}}G^{\circ} = -10660 + 10,831 \text{ T}$
(KOH.2LiOH) _{1/3}	incongruent	----	$\Delta_{\text{fus}}G^{\circ} = 19654 - 33,350 \text{ T}$ $\Delta_{\text{form}}G^{\circ} = -24385 + 29,771 \text{ T}$
KLiCO ₃	congruent	503	$\Delta_{\text{fus}}G^{\circ} = 36562 - 47,074 \text{ T}$ $\Delta_{\text{form}}G^{\circ} = -44827 + 39,068 \text{ T}$
LiNaSO ₄	incongruent	----	$\Delta_{\text{form}}G^{\circ} = -26050 + 25,000 \text{ T}$
KLiSO ₄	congruent	722	$\Delta_{\text{fus}}G^{\circ} = 26600 - 26,742 \text{ T}$ $\Delta_{\text{ort-hex}}G^{\circ} = 26000 - 36,672 \text{ T}$ $\Delta_{\text{hex-ort}}G^{\circ} = 3800 - 4,016 \text{ T}$
(NaF.Na ₂ SO ₄) _{1/2}	congruent	785	$\Delta_{\text{fus}}G^{\circ} = 21629 - 20,432 \text{ T}$ $\Delta_{\text{form}}G^{\circ} = -21635 + 14,493 \text{ T}$
(KF.K ₂ SO ₄) _{1/2}	congruent	872	$\Delta_{\text{fus}}G^{\circ} = 38629 - 33,726 \text{ T}$ $\Delta_{\text{form}}G^{\circ} = -38996 + 27,457 \text{ T}$
(KF.K ₂ CO ₃) _{1/2}	congruent	688	$\Delta_{\text{fus}}G^{\circ} = 18041 - 18,760 \text{ T}$ $\Delta_{\text{form}}G^{\circ} = -18424 + 12,999 \text{ T}$
(NaOH.Na ₂ SO ₄) _{1/2}	incongruent	----	$\Delta_{\text{fus}}G^{\circ} = 18323 - 24,014 \text{ T}$ $\Delta_{\text{form}}G^{\circ} = -19358 + 18,253 \text{ T}$

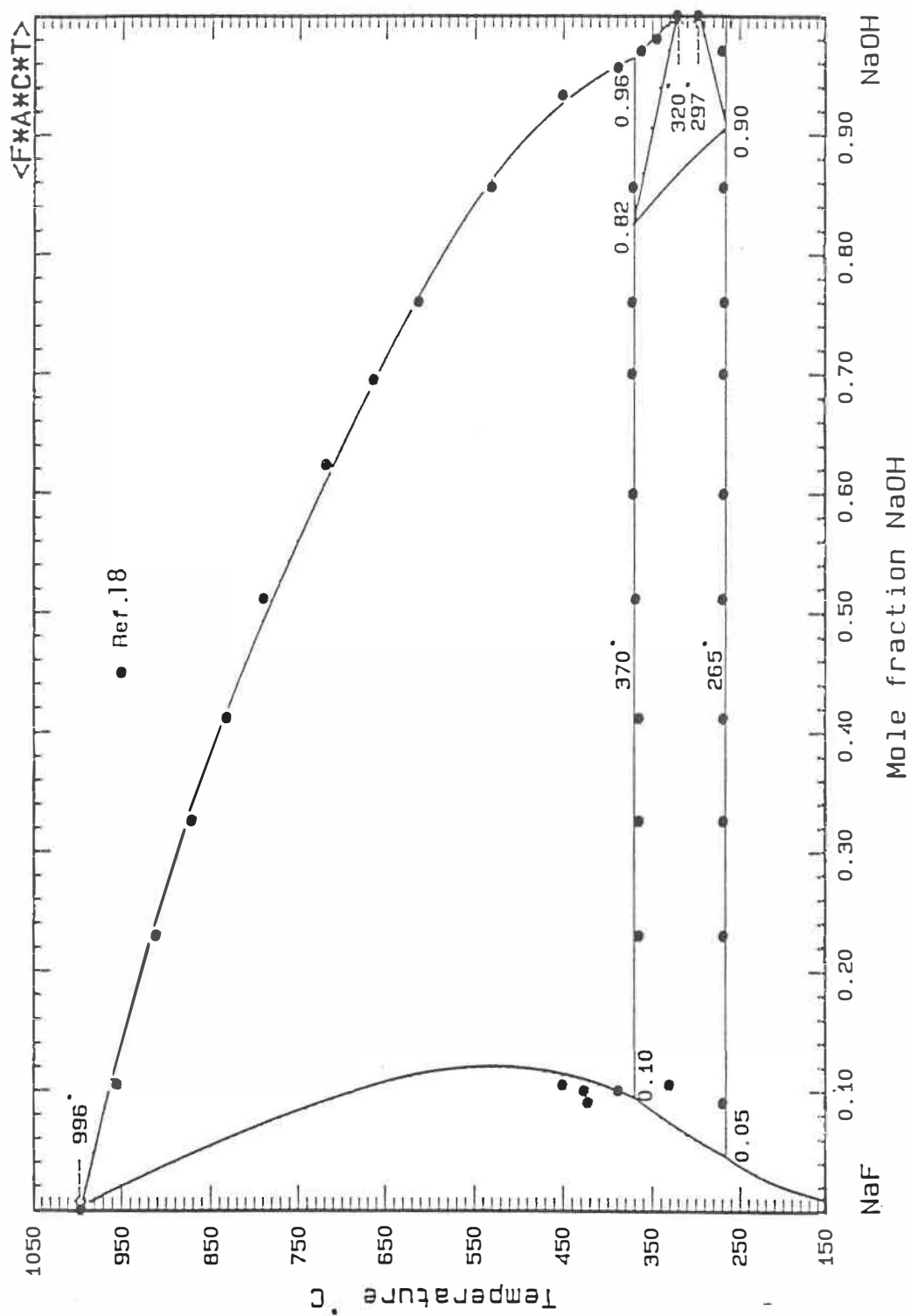


FIGURE 2

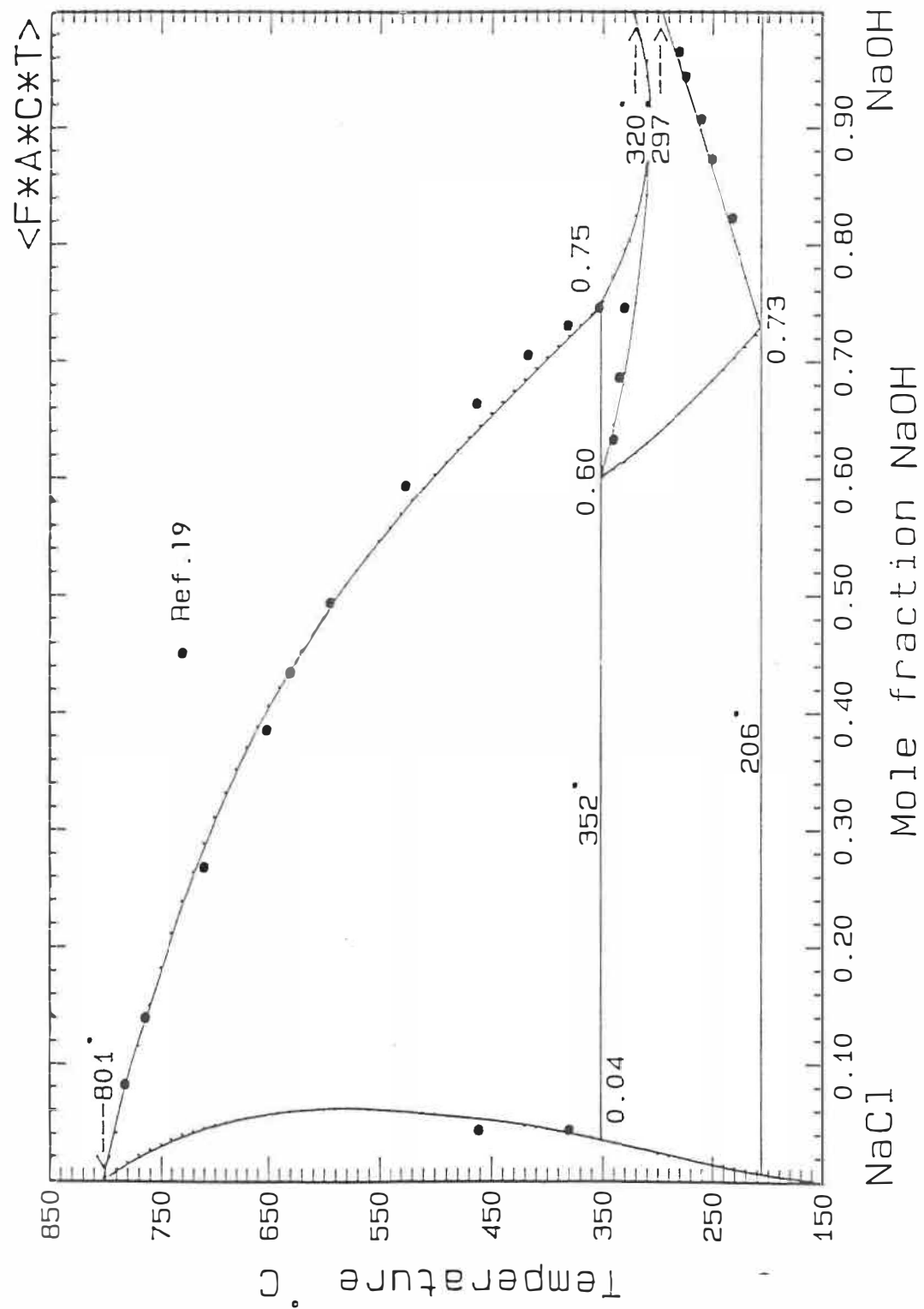


FIGURE 3

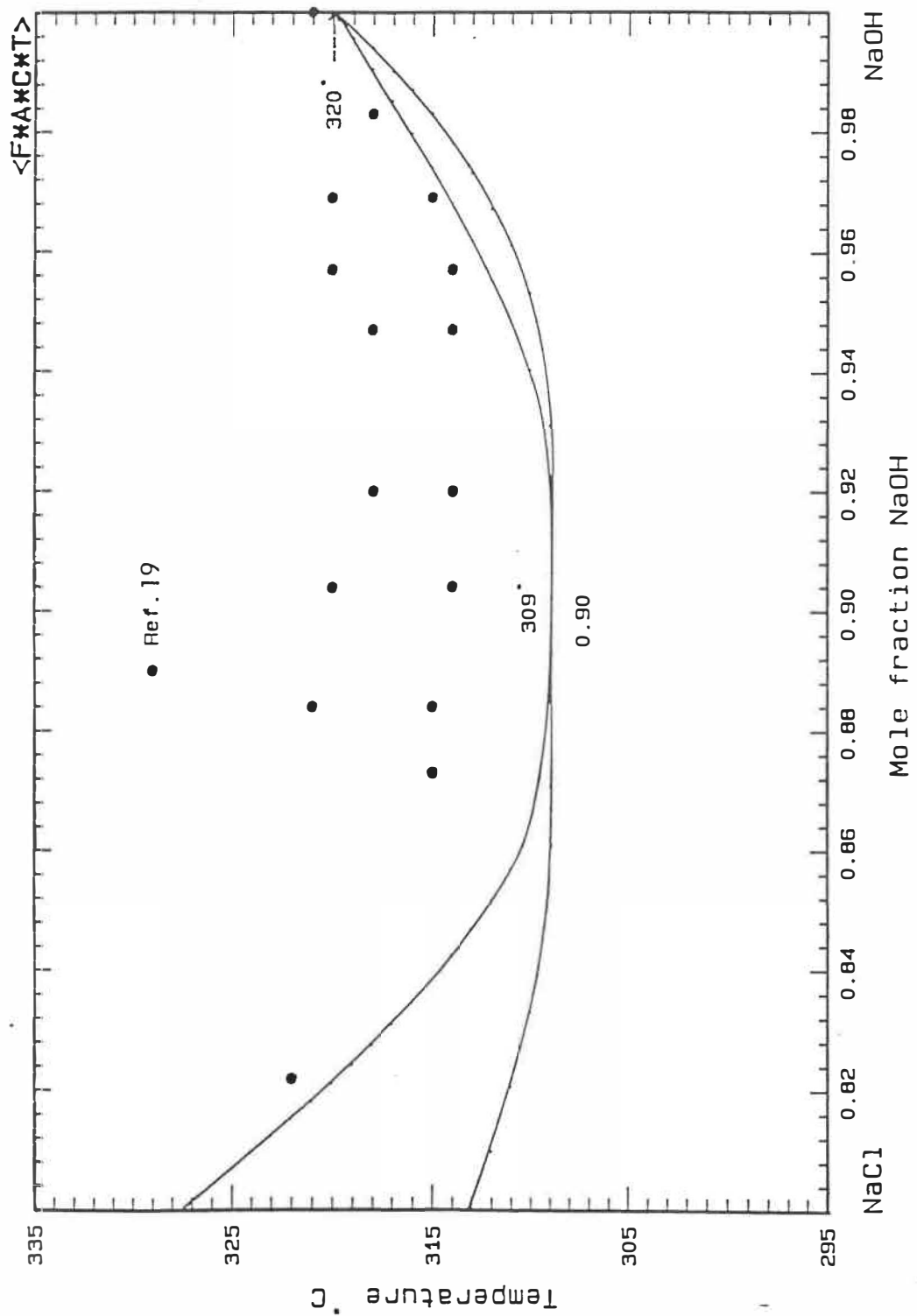


FIGURE 4

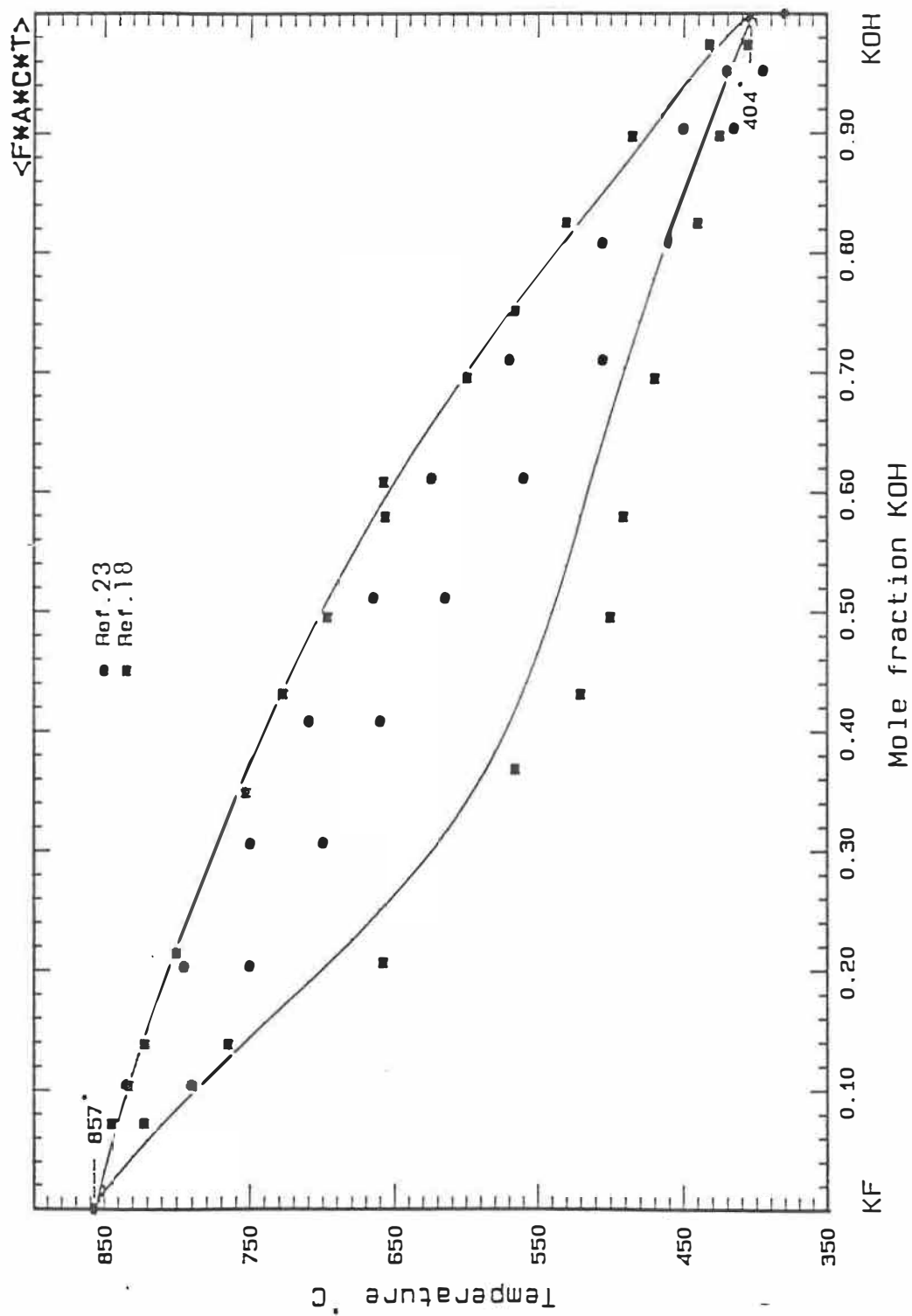


FIGURE 5

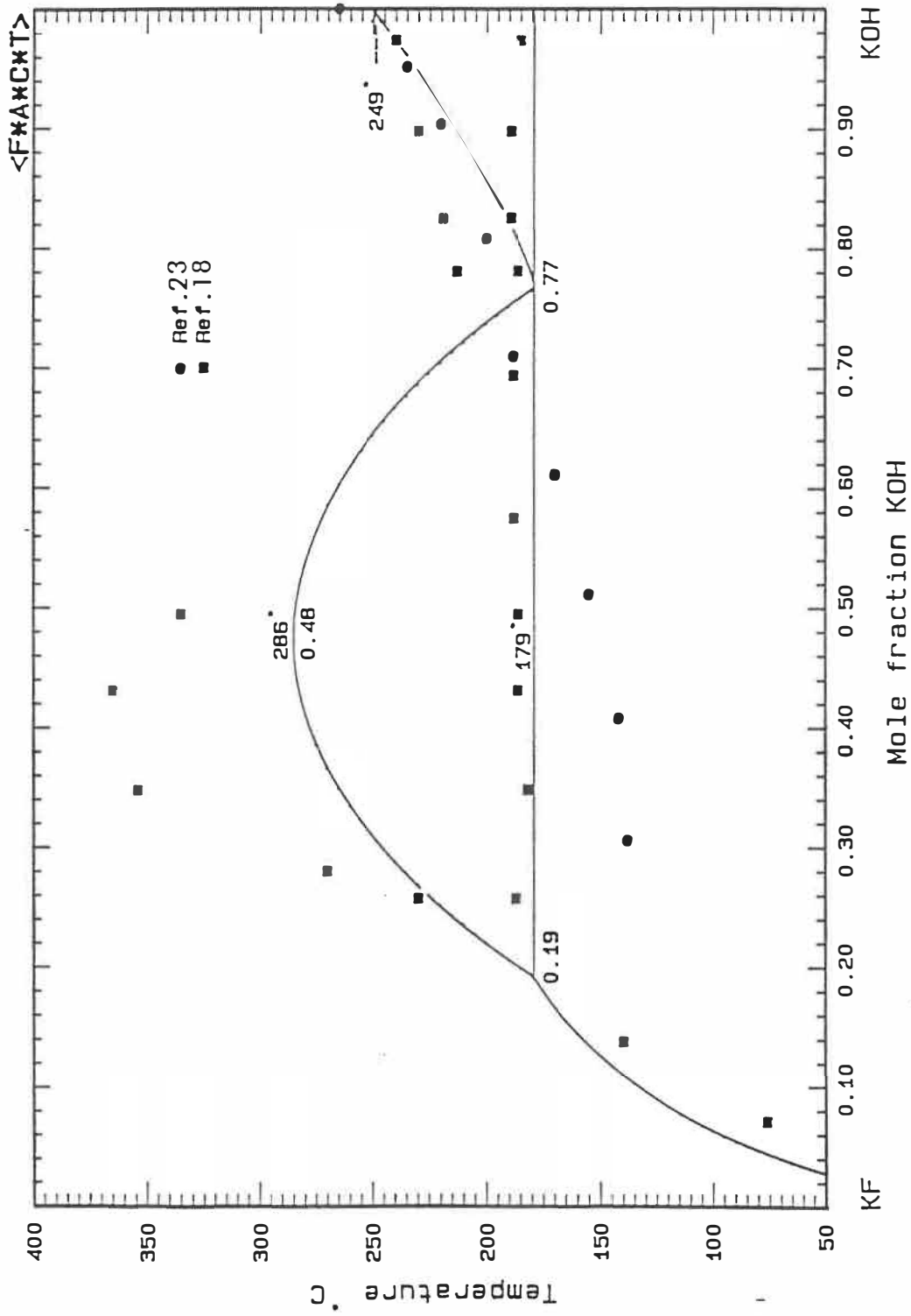


FIGURE 6

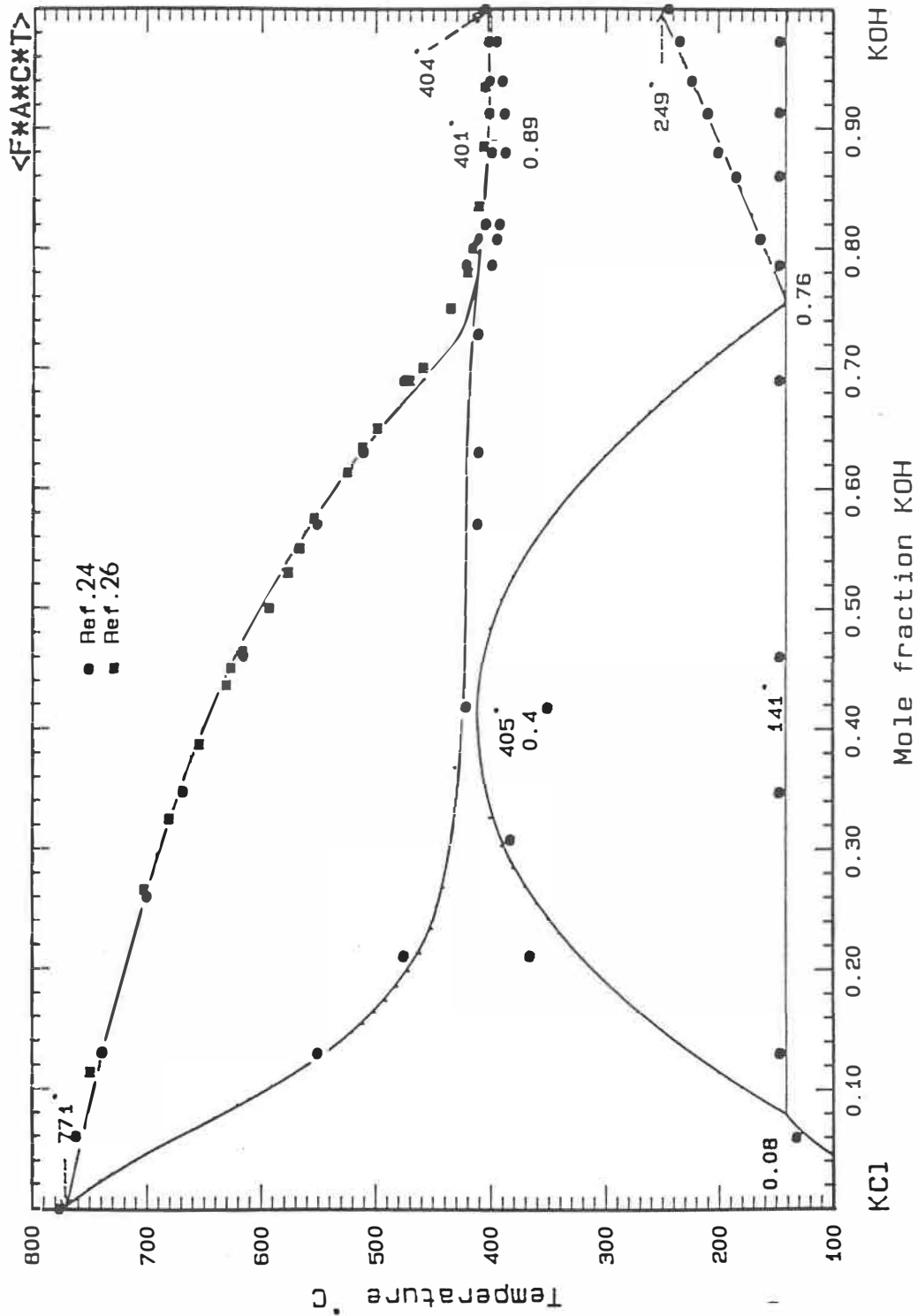


FIGURE 7

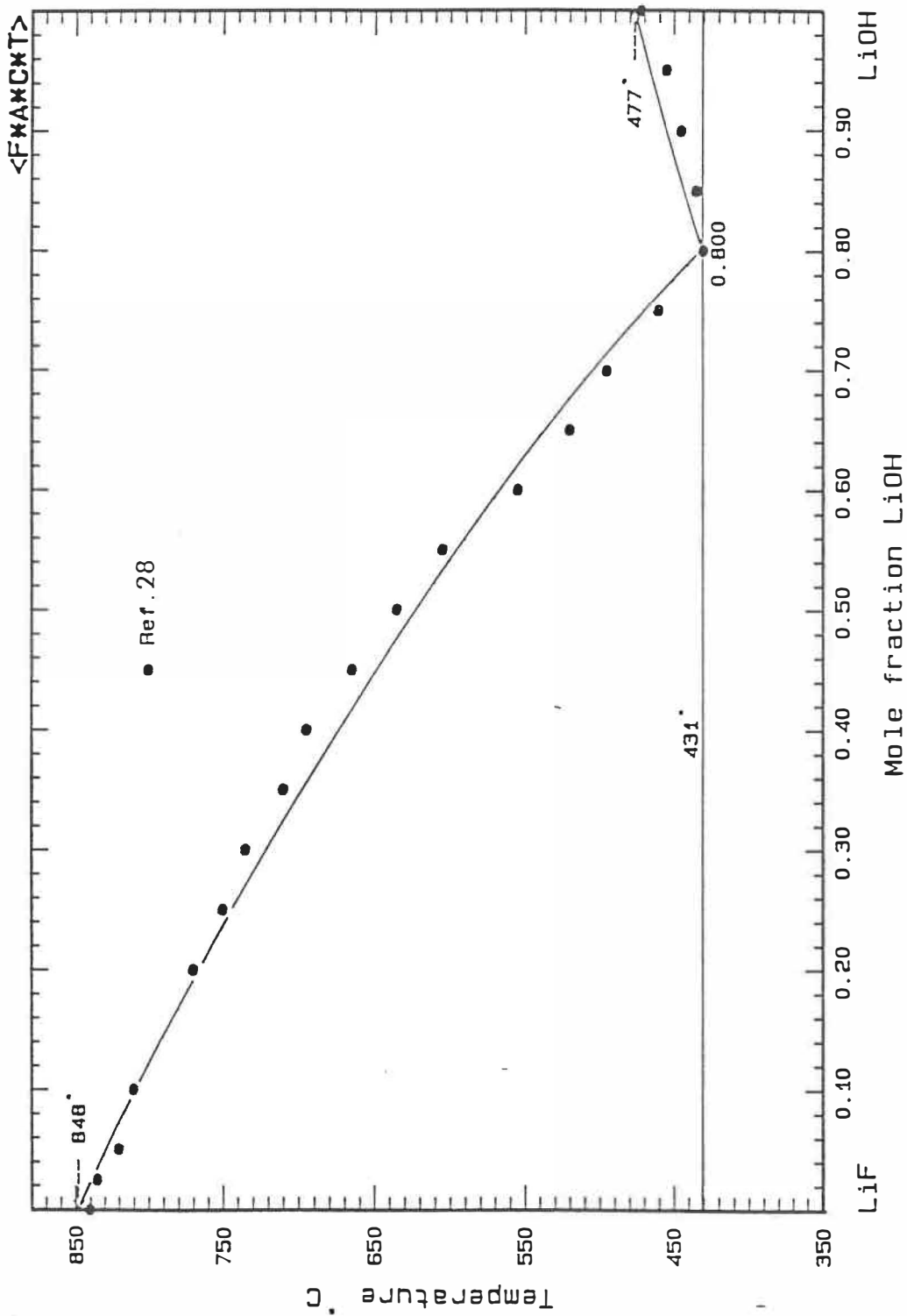


FIGURE 8

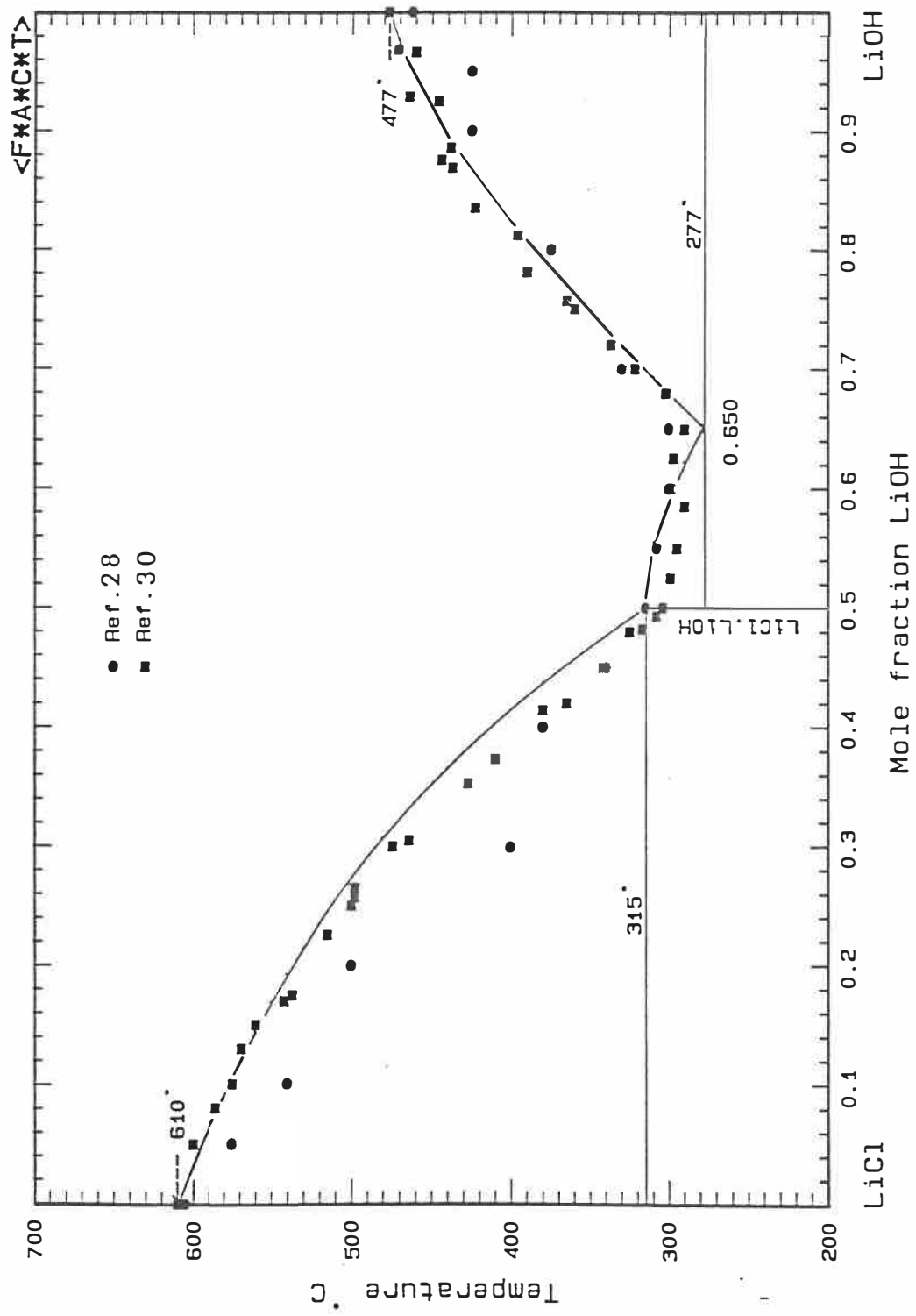


FIGURE 9

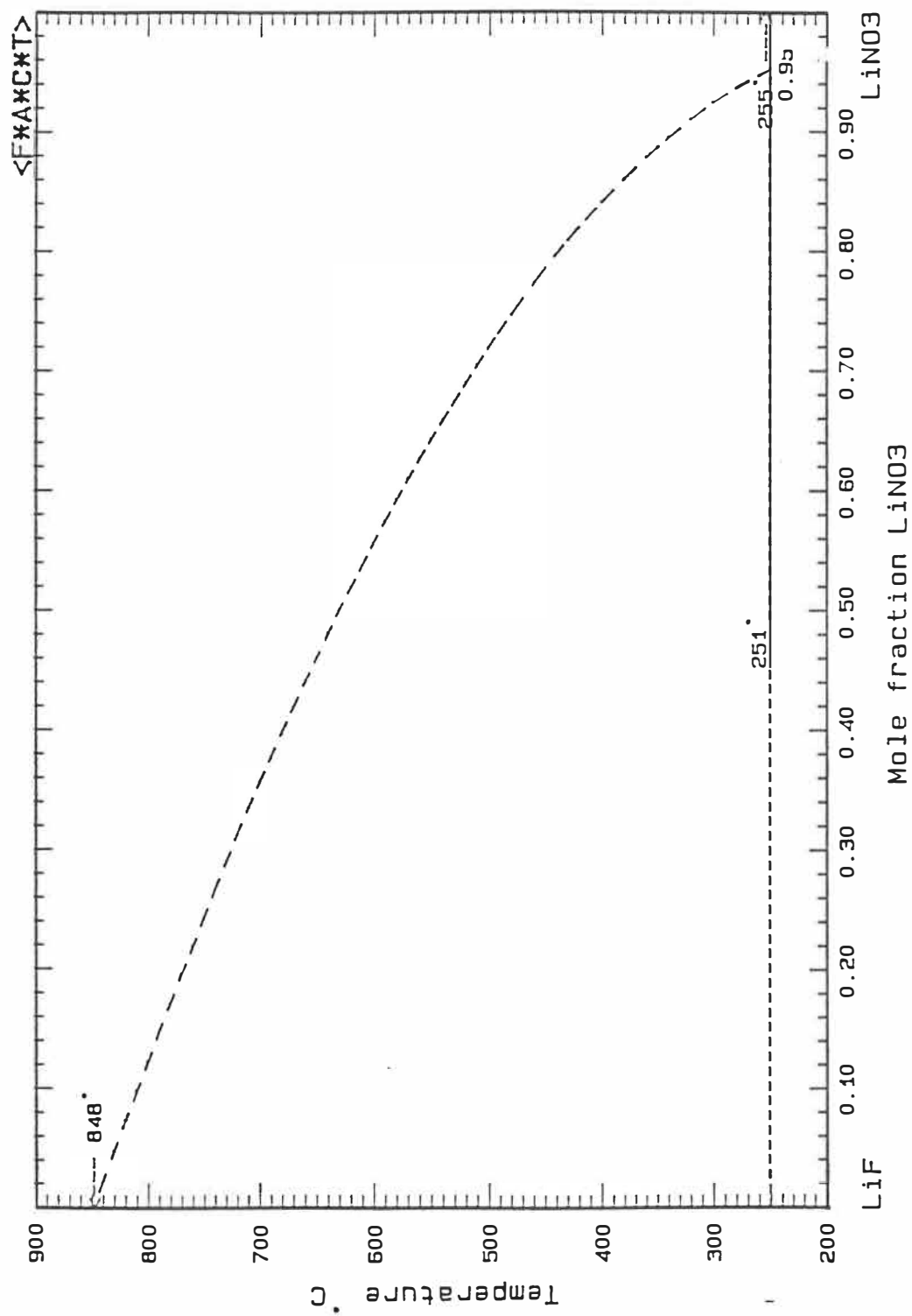


FIGURE 10

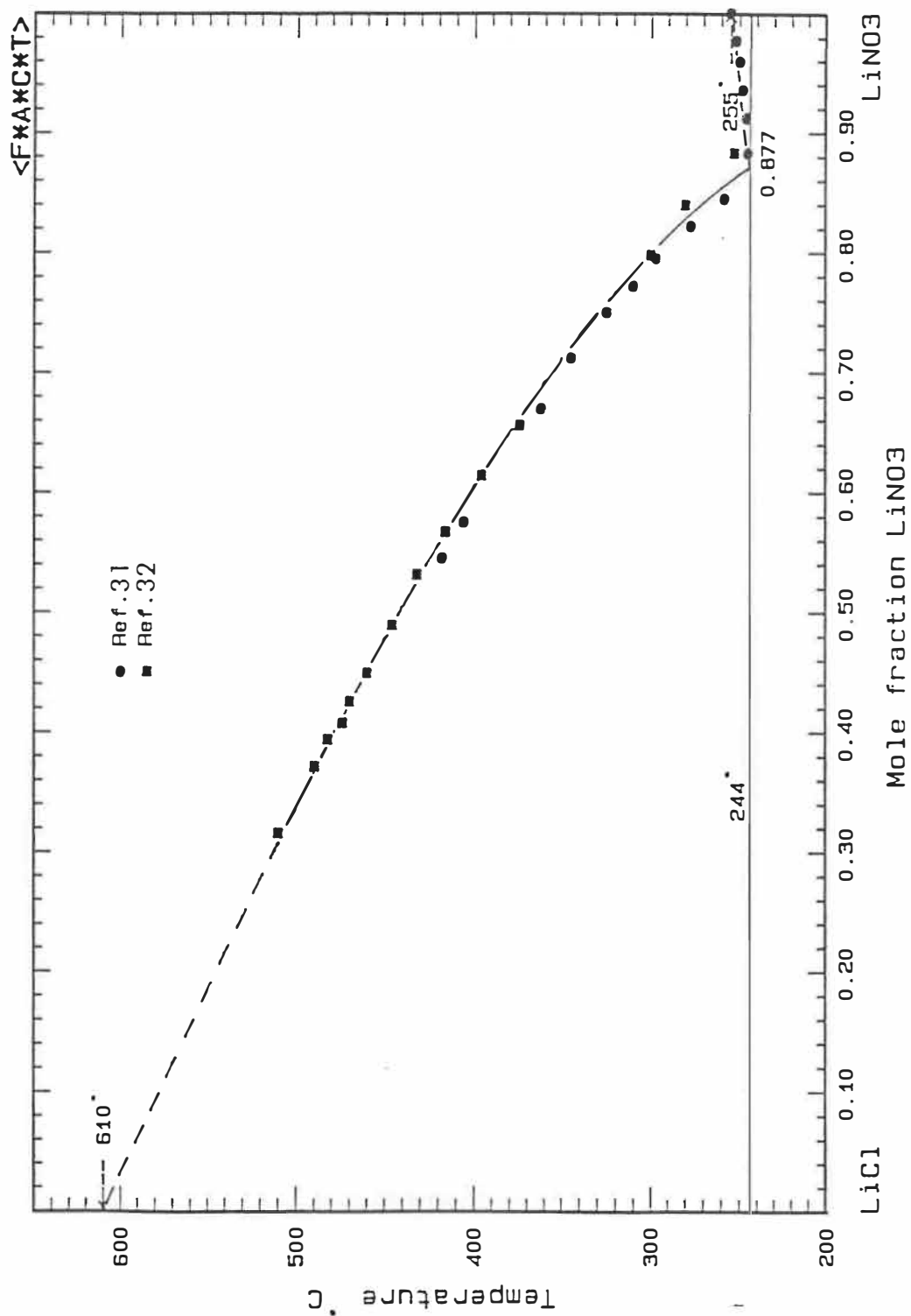


FIGURE 11

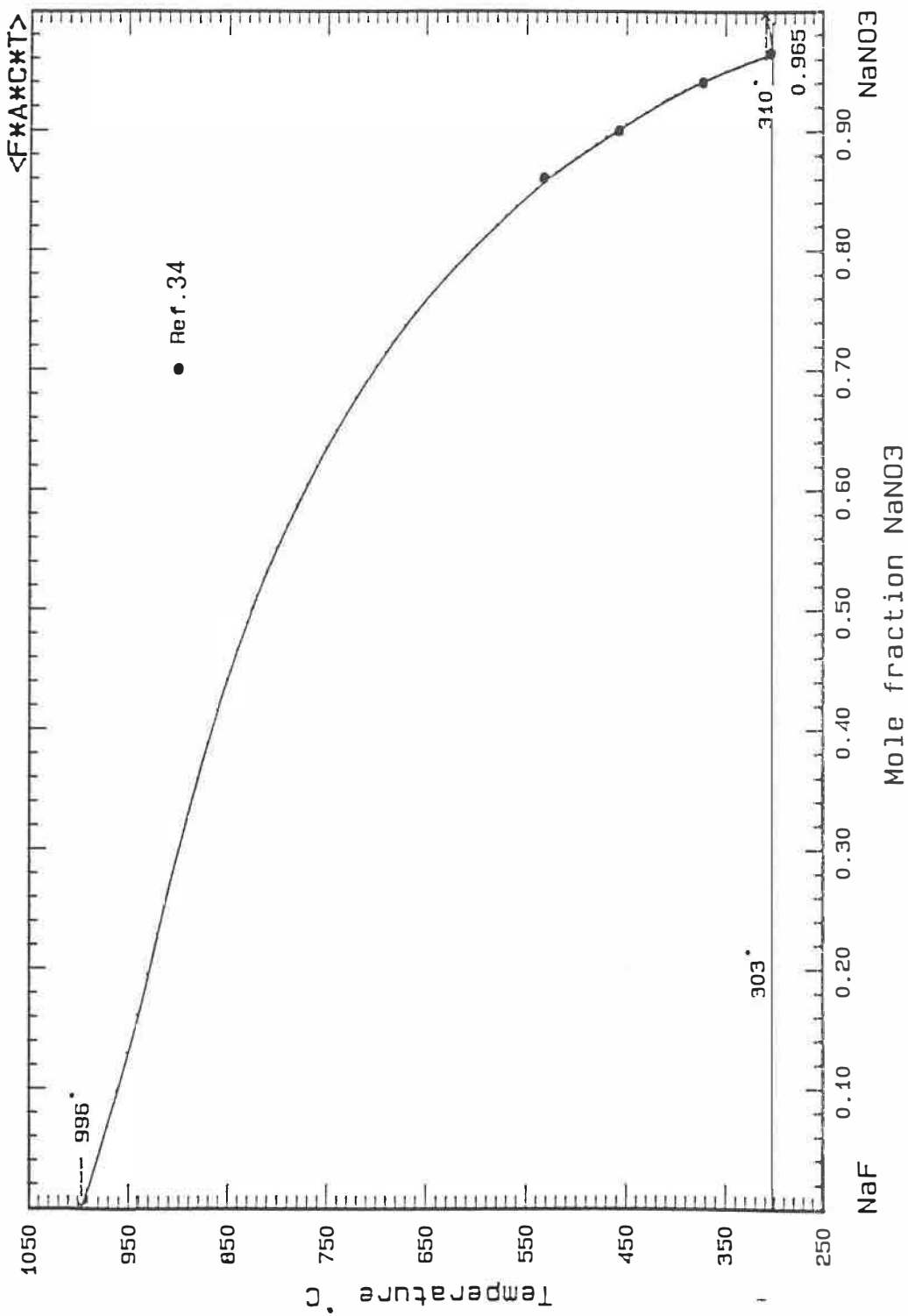


FIGURE 12

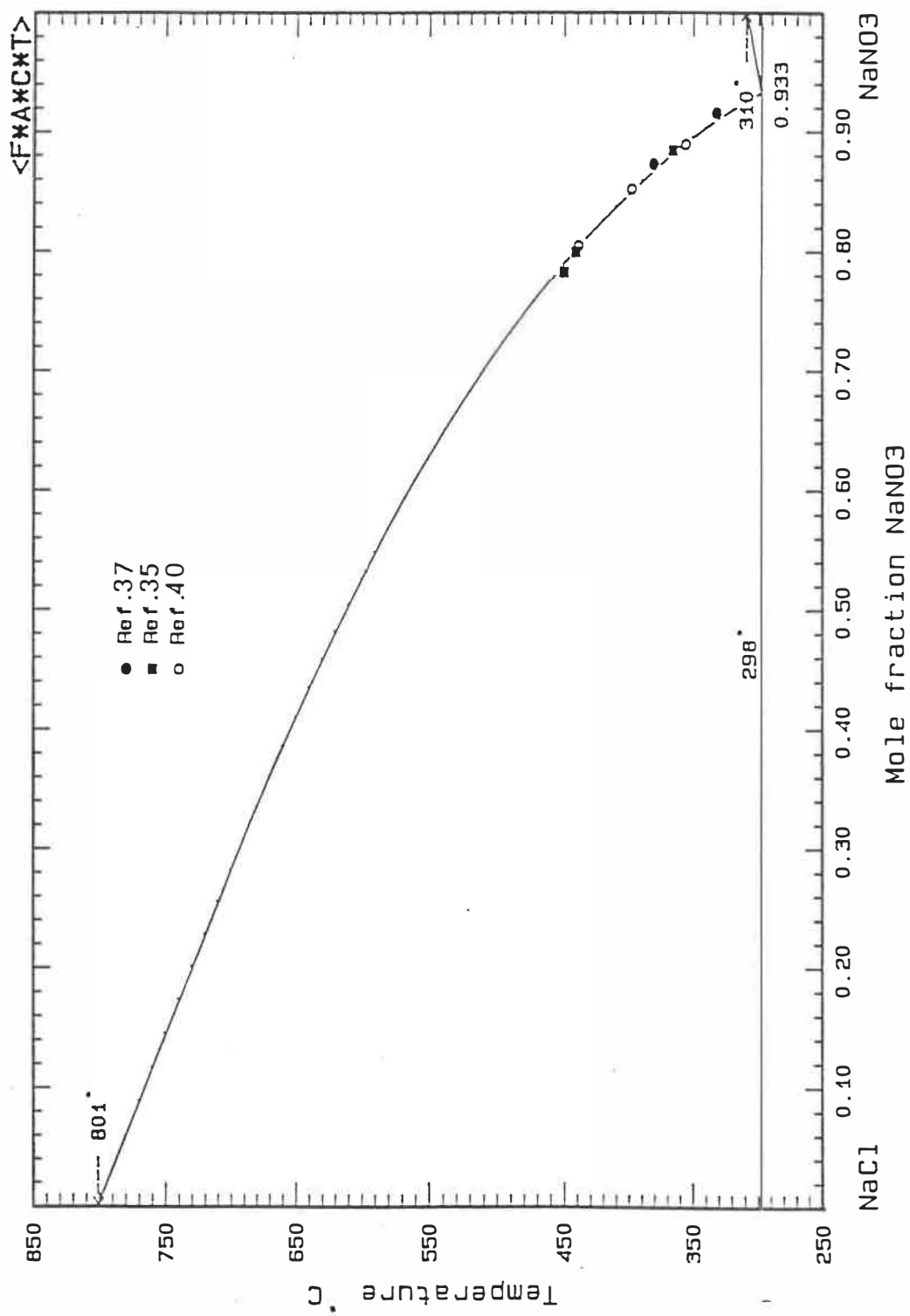


FIGURE 13

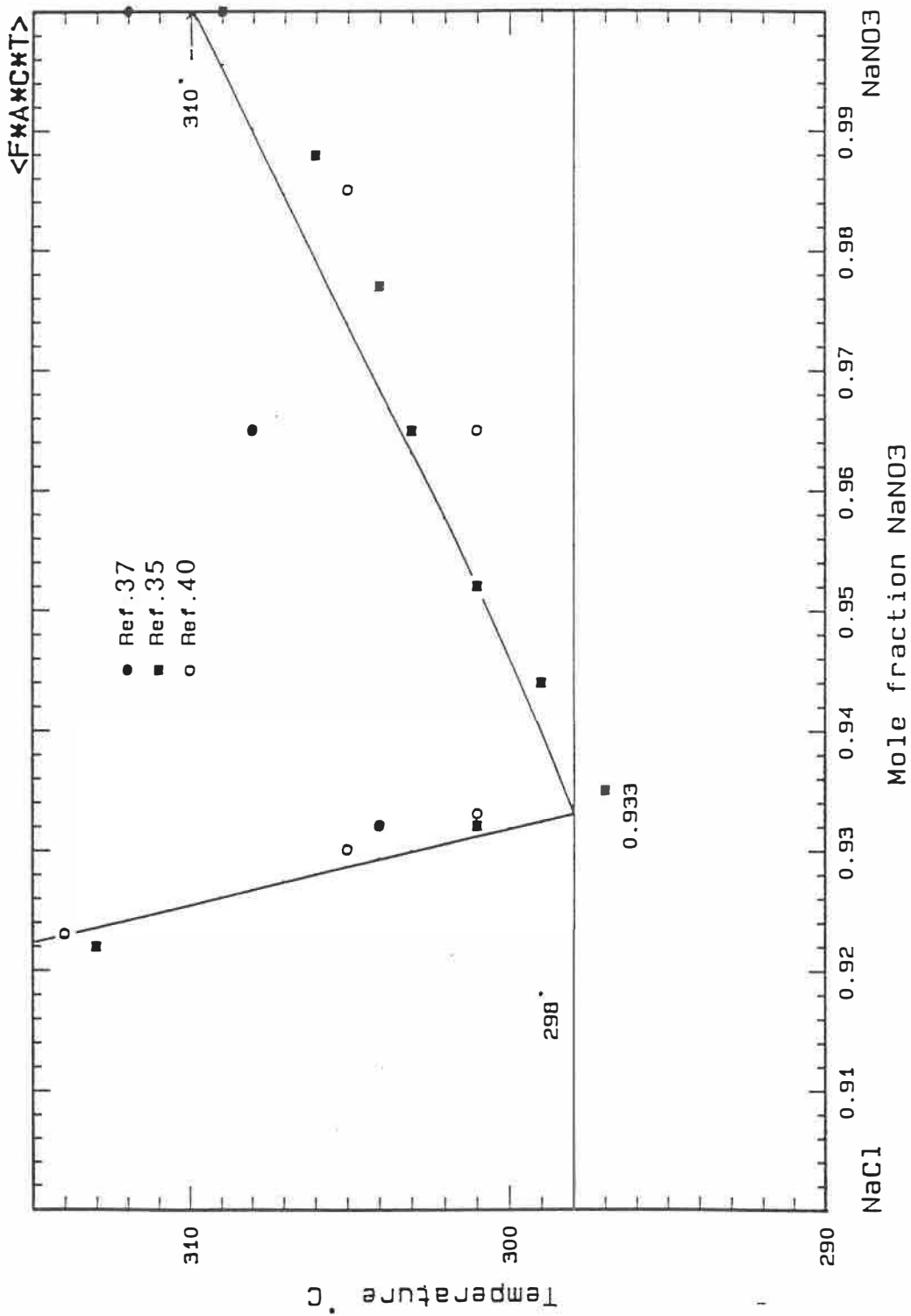


FIGURE 14

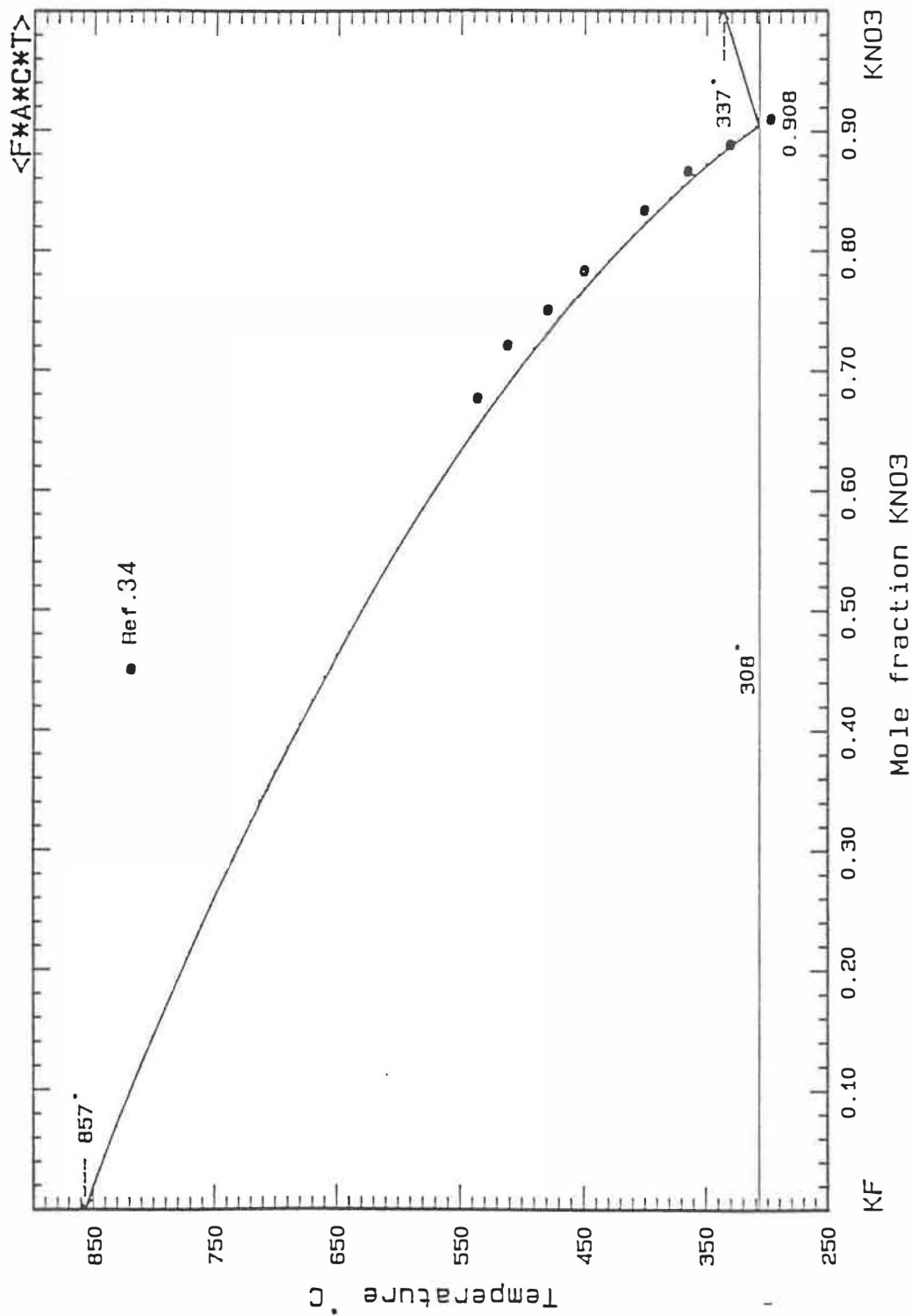


FIGURE 15

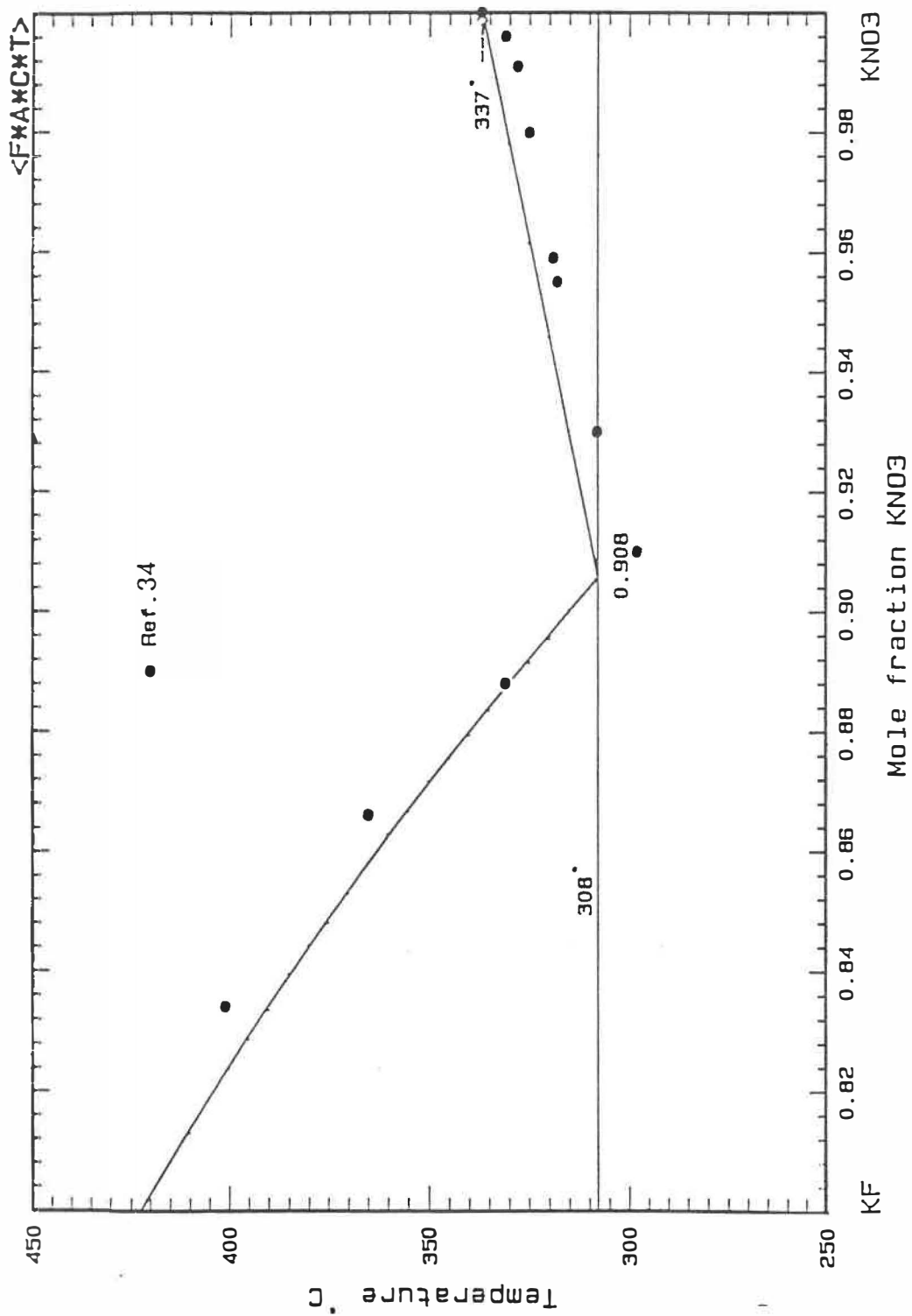


FIGURE 16

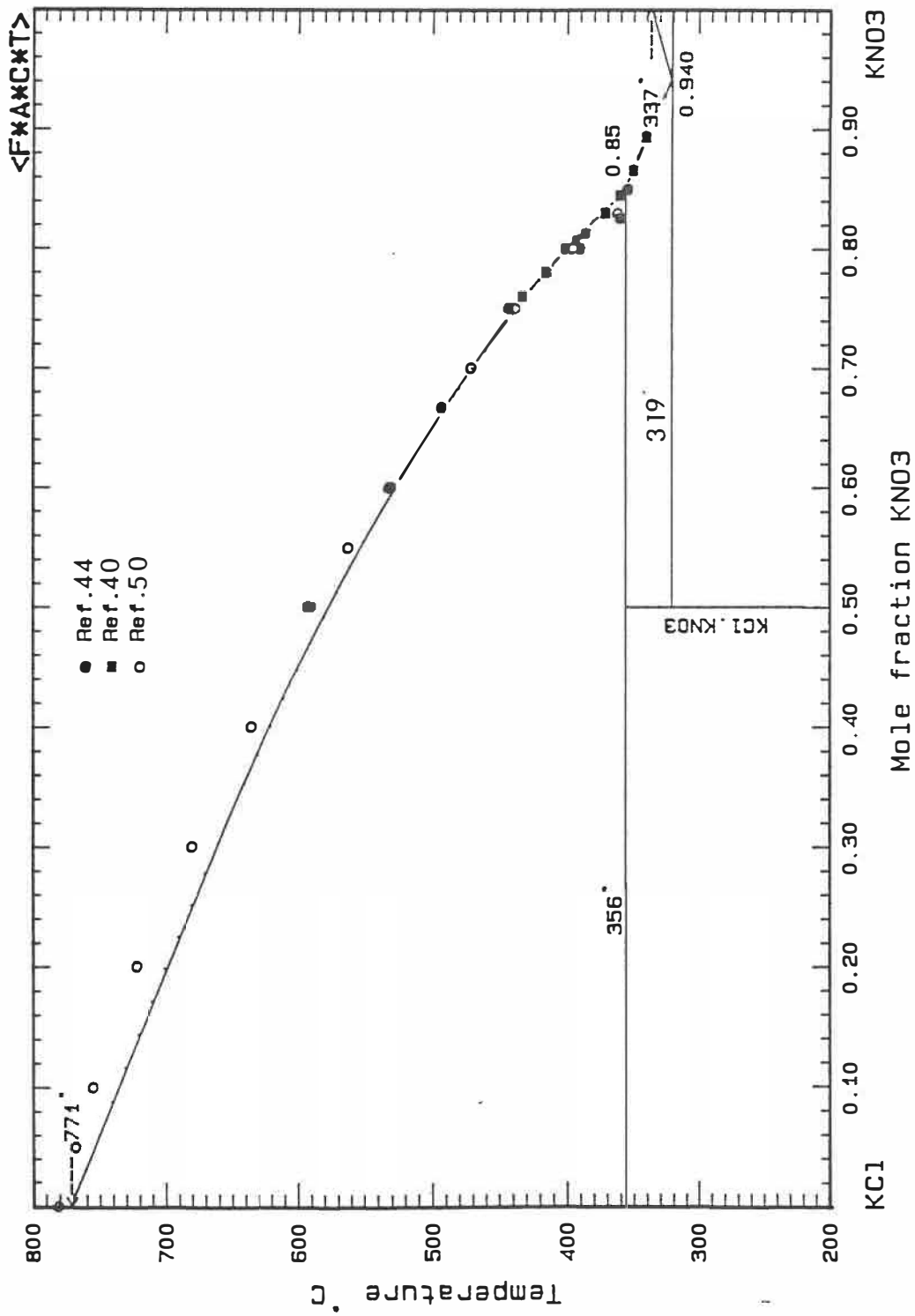


FIGURE 17

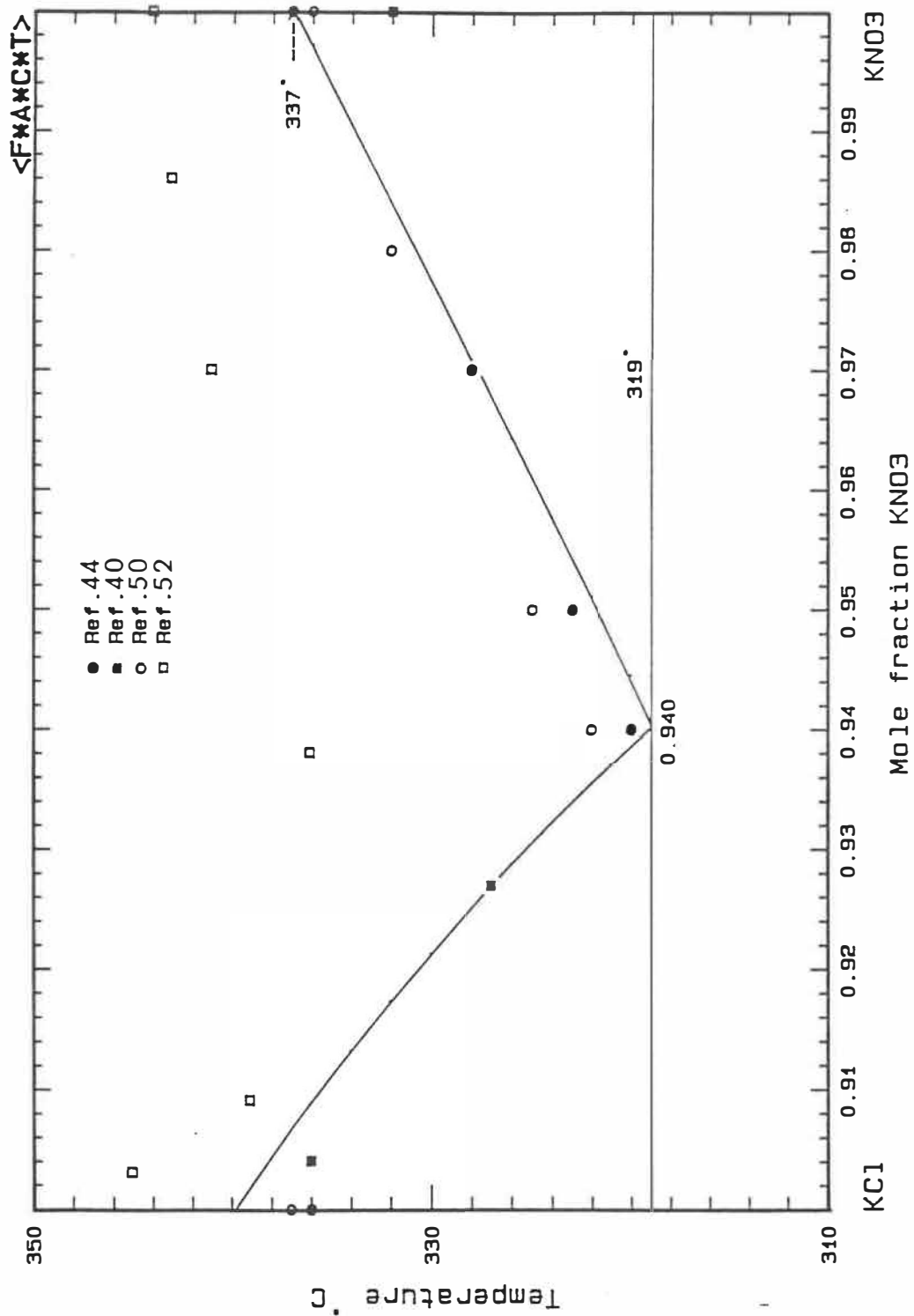


FIGURE 18

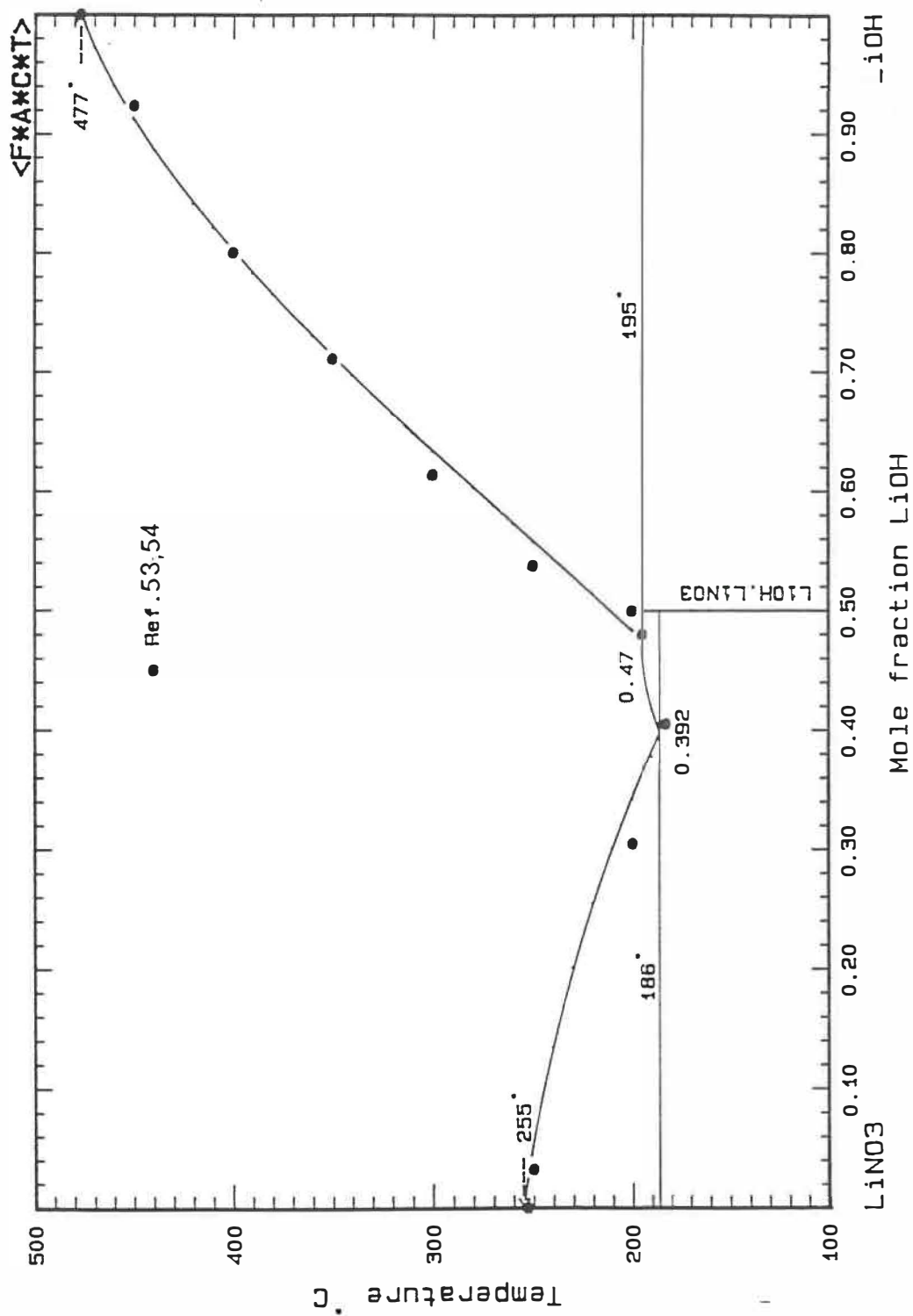


FIGURE 19

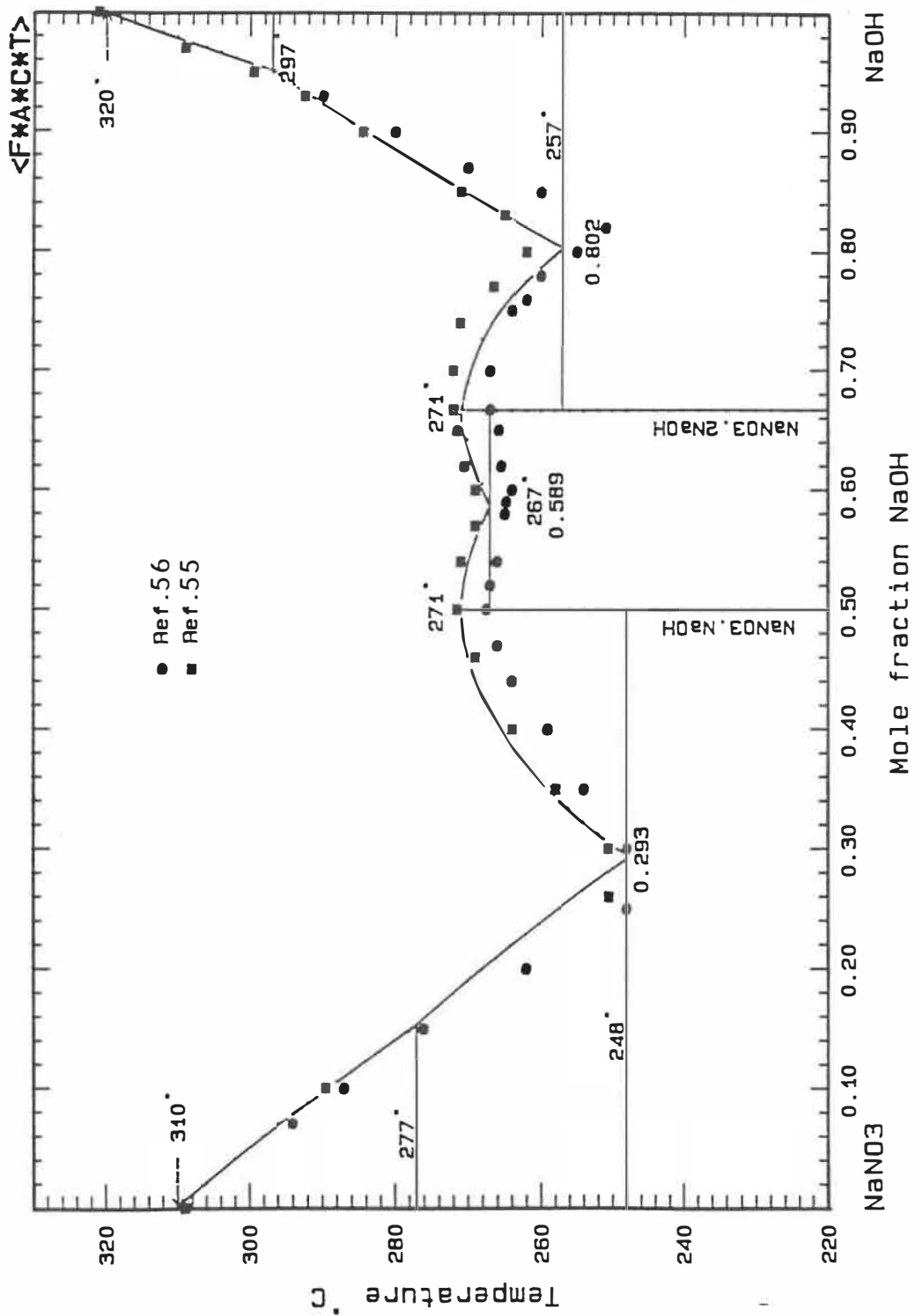


FIGURE 20

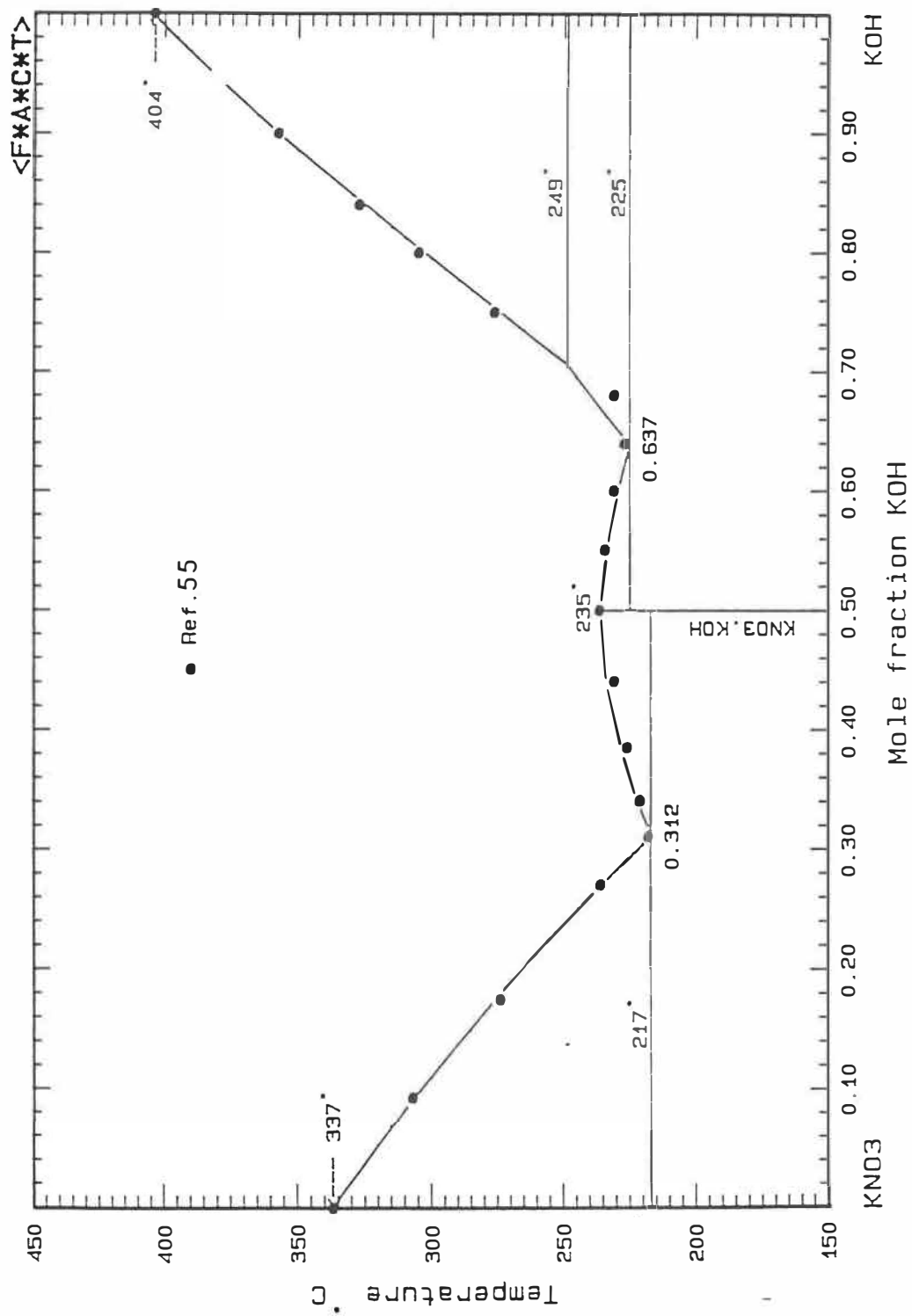


FIGURE 21

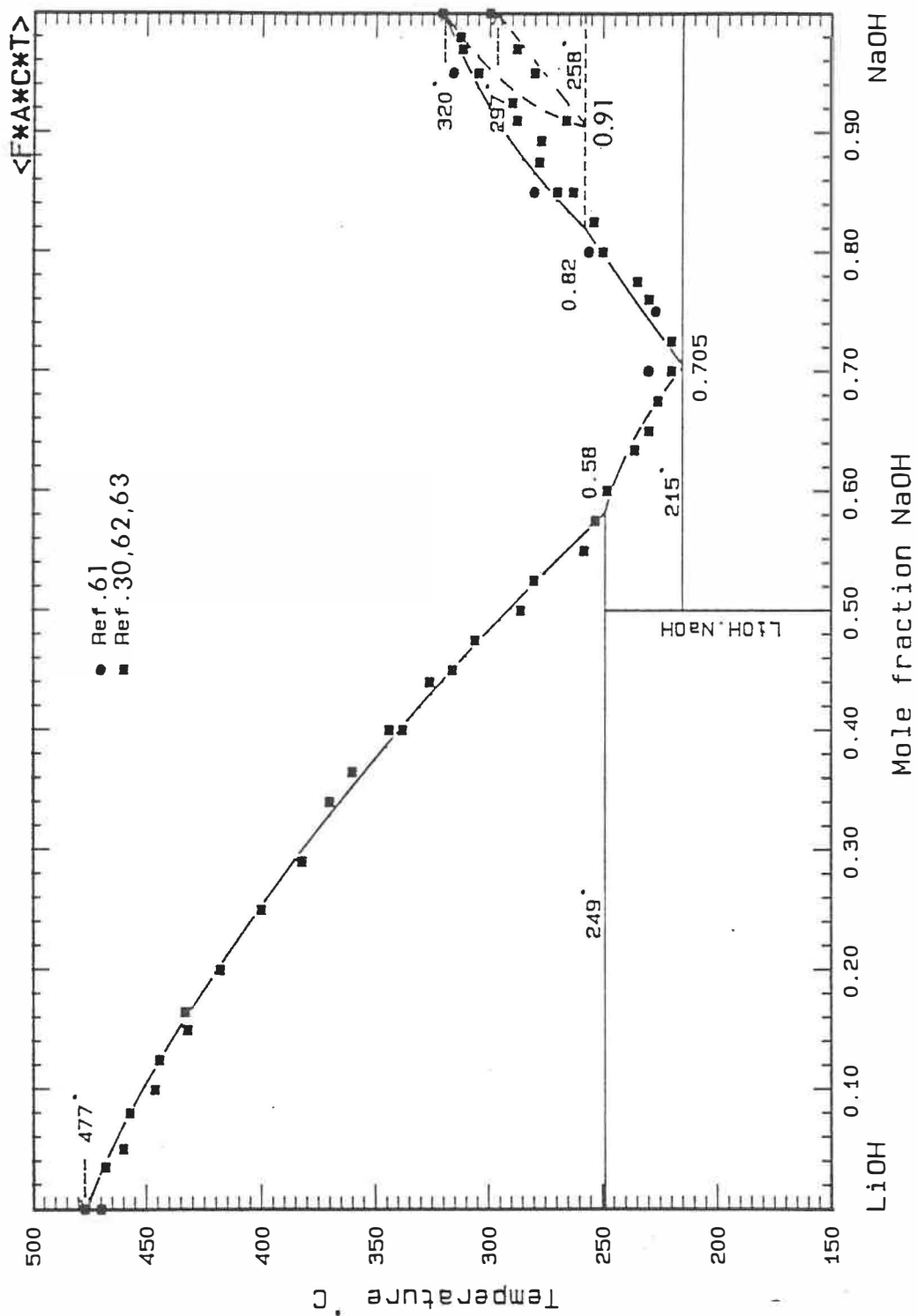


FIGURE 22

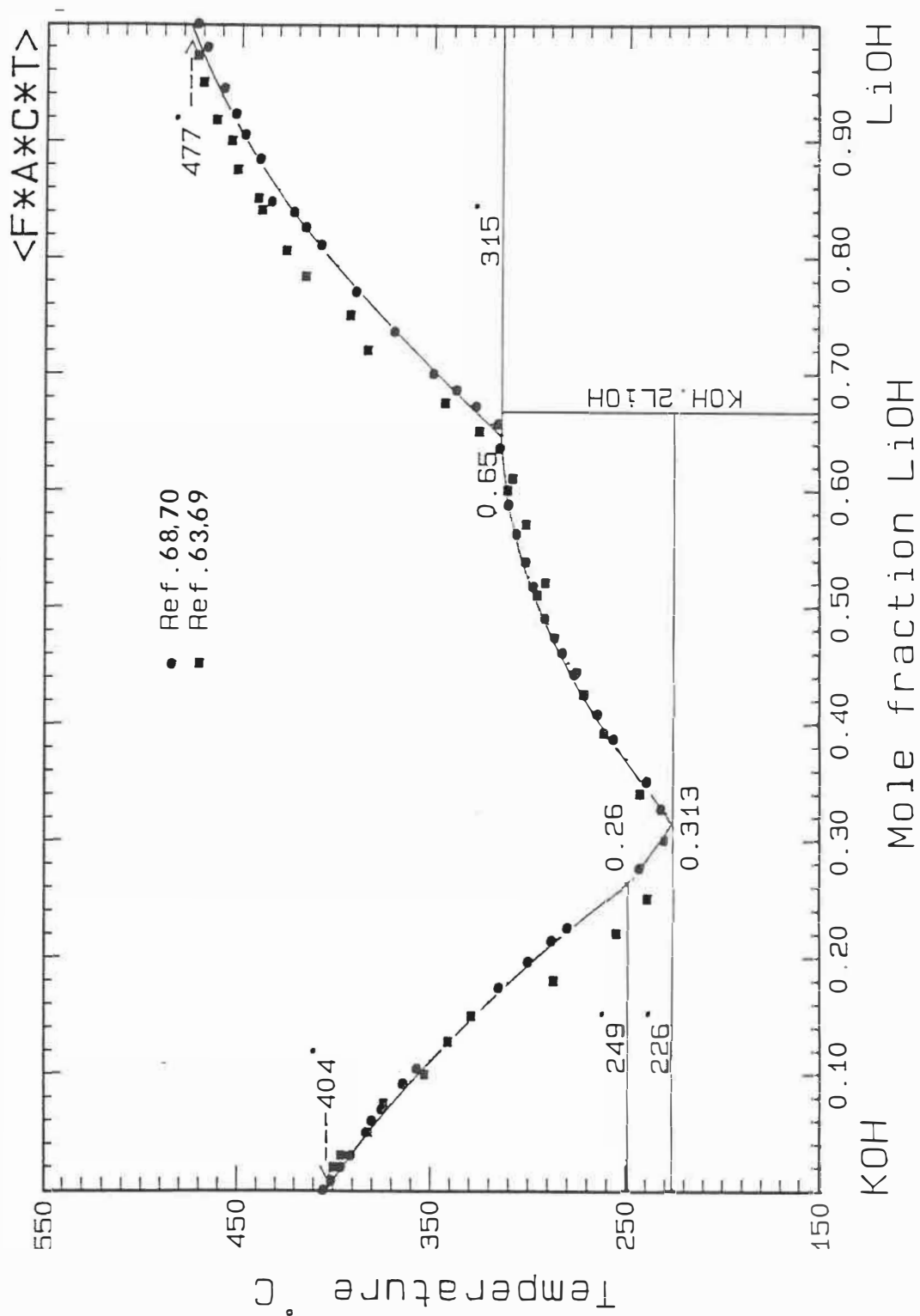


FIGURE 23

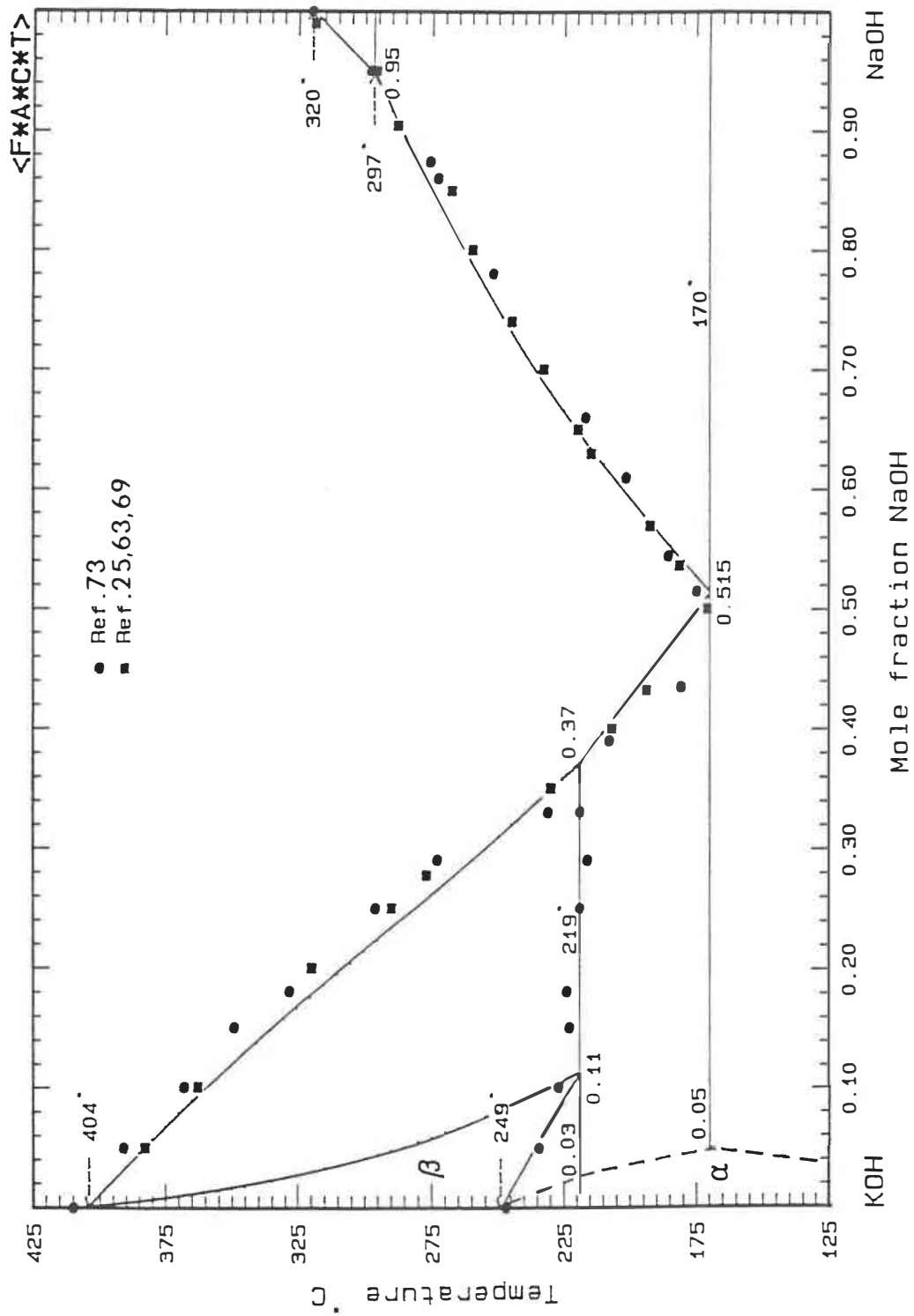


FIGURE 24

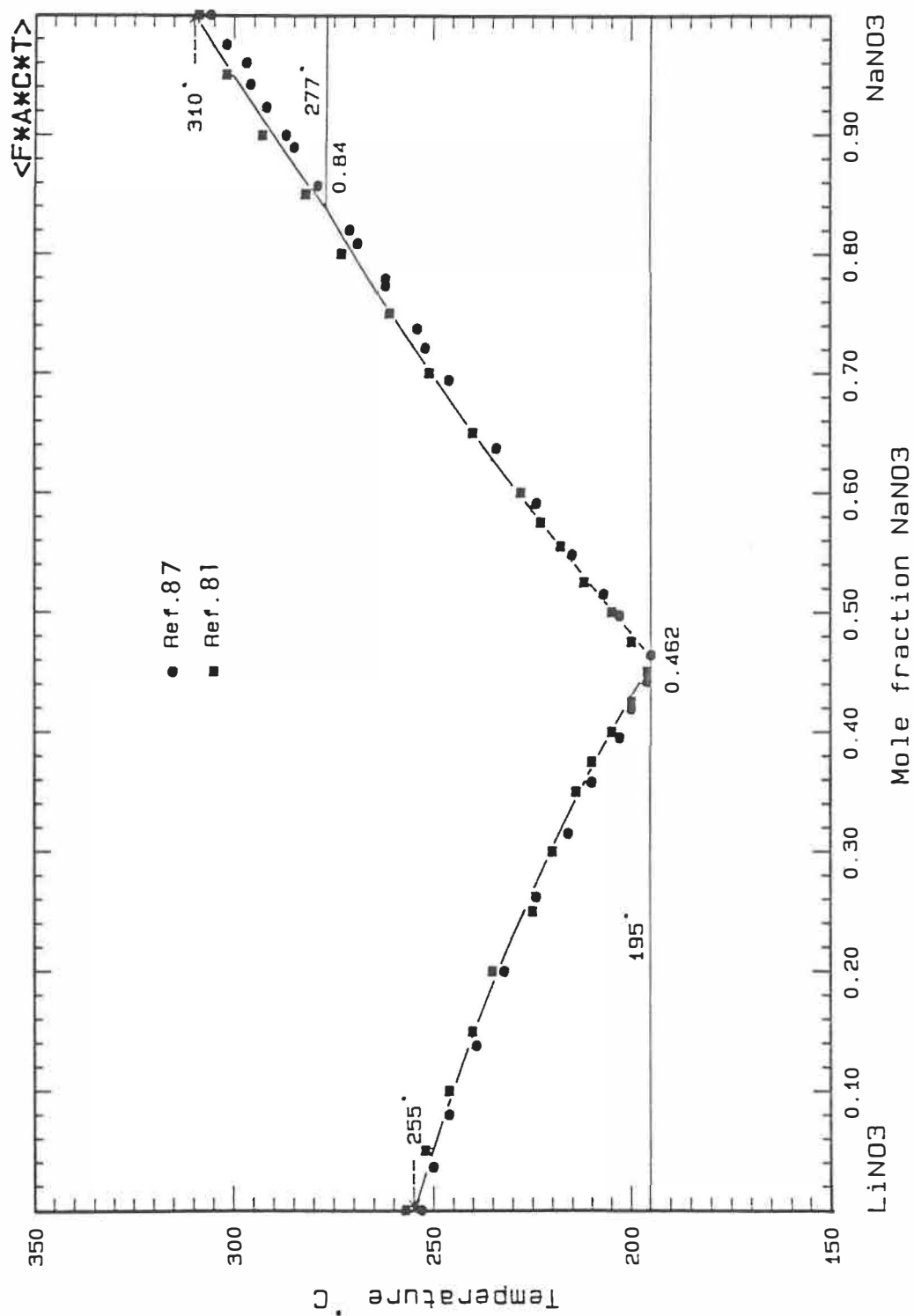


FIGURE 25

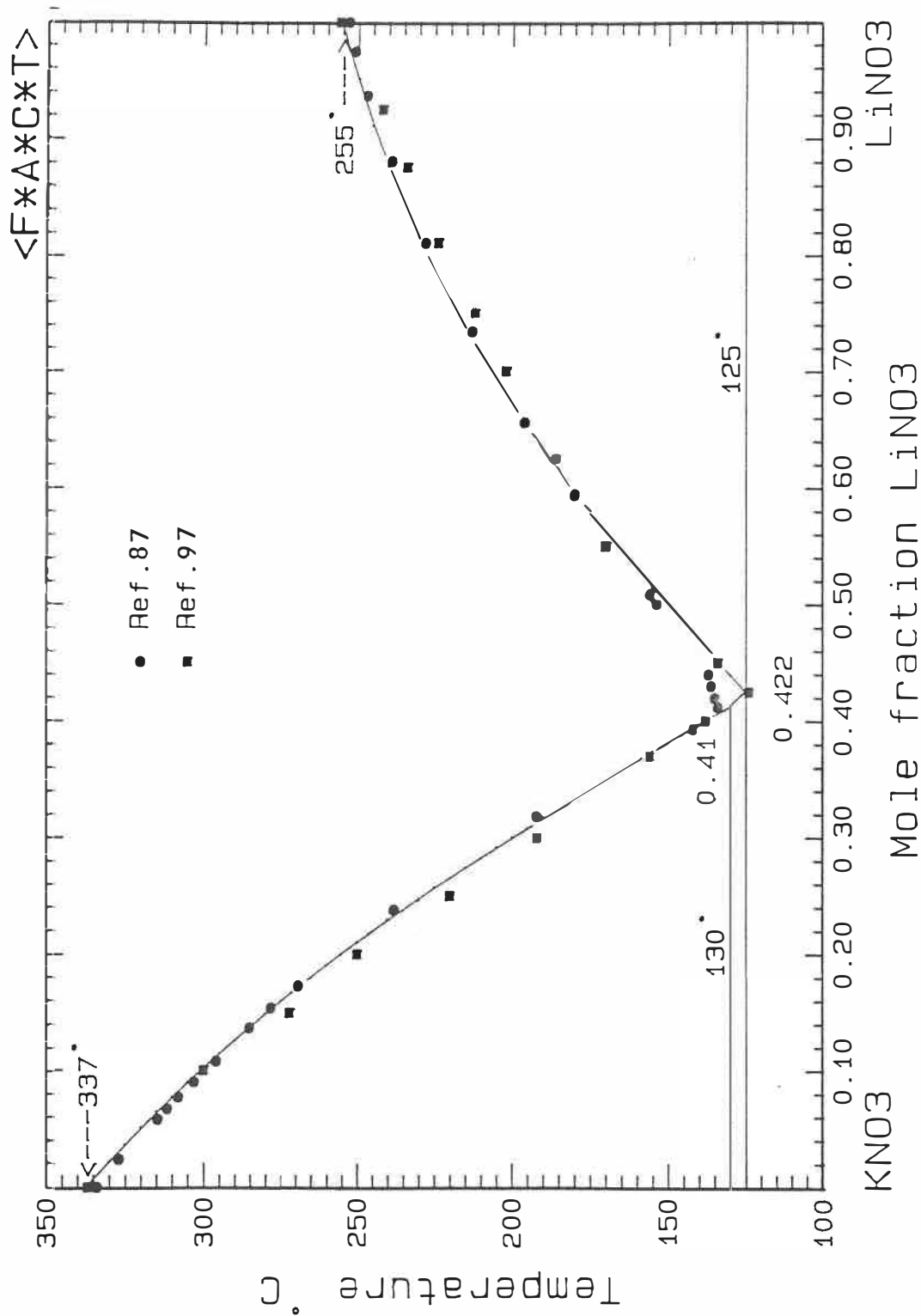


FIGURE 26

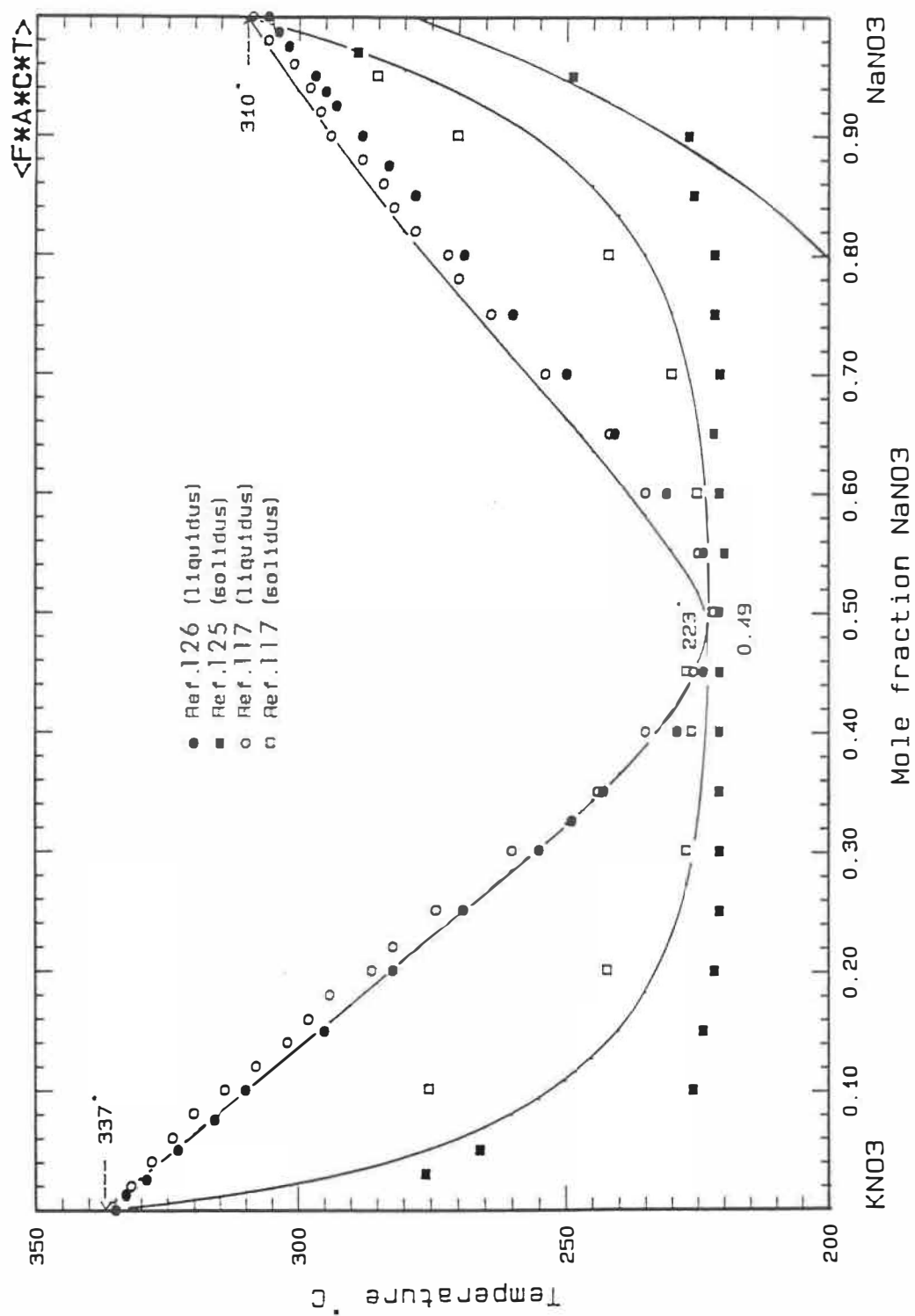


FIGURE 27

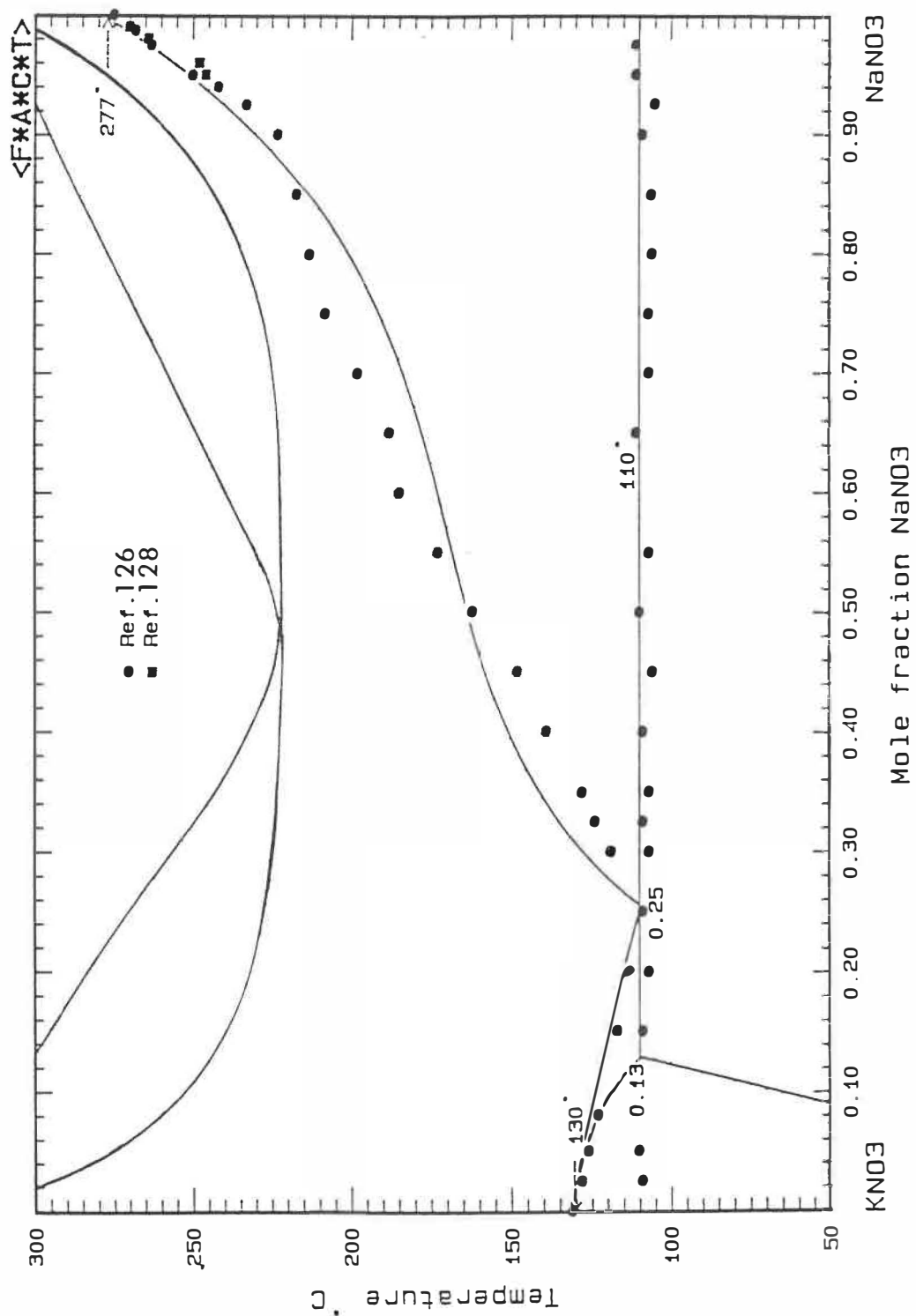


FIGURE 28

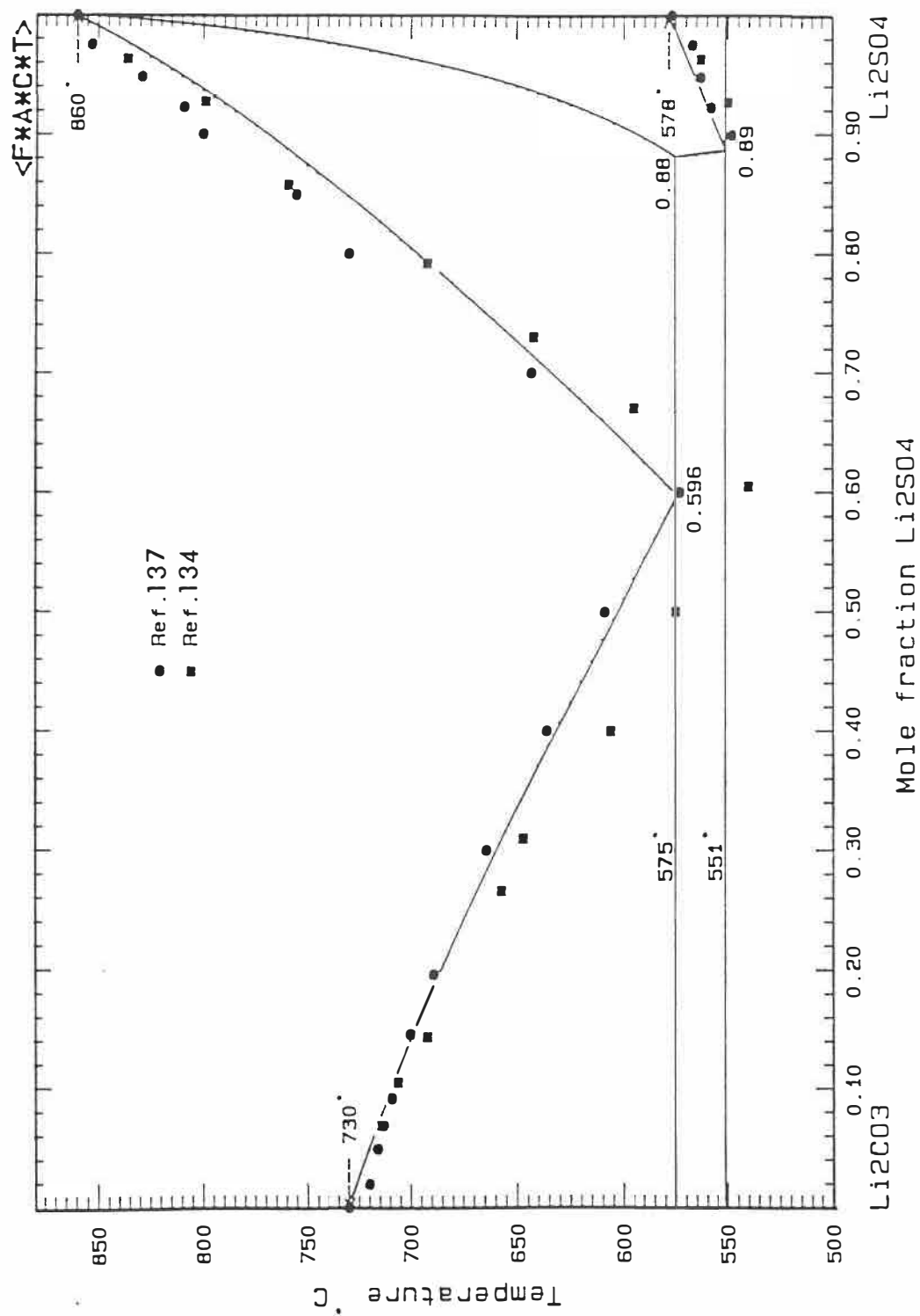


FIGURE 29

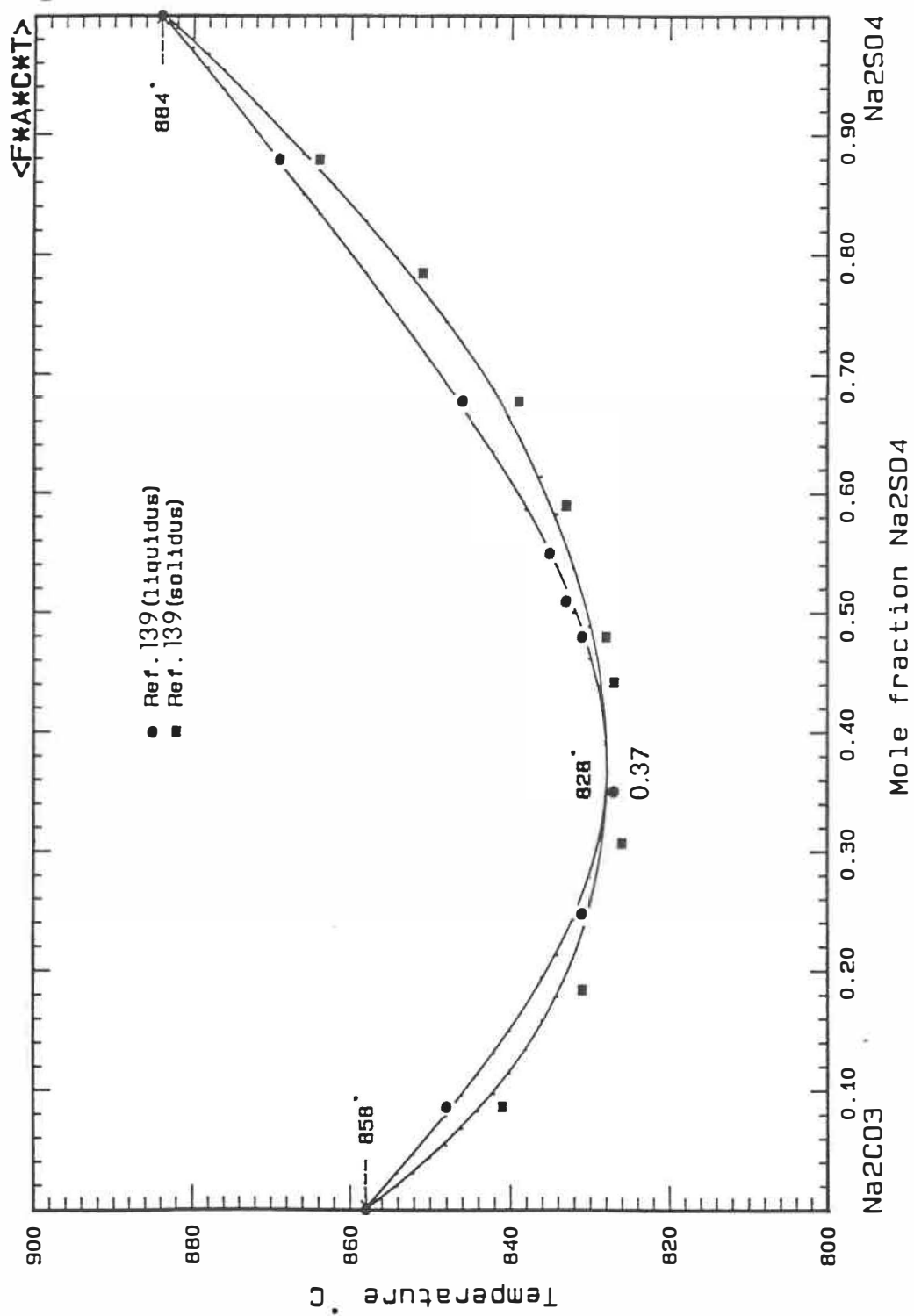


FIGURE 30

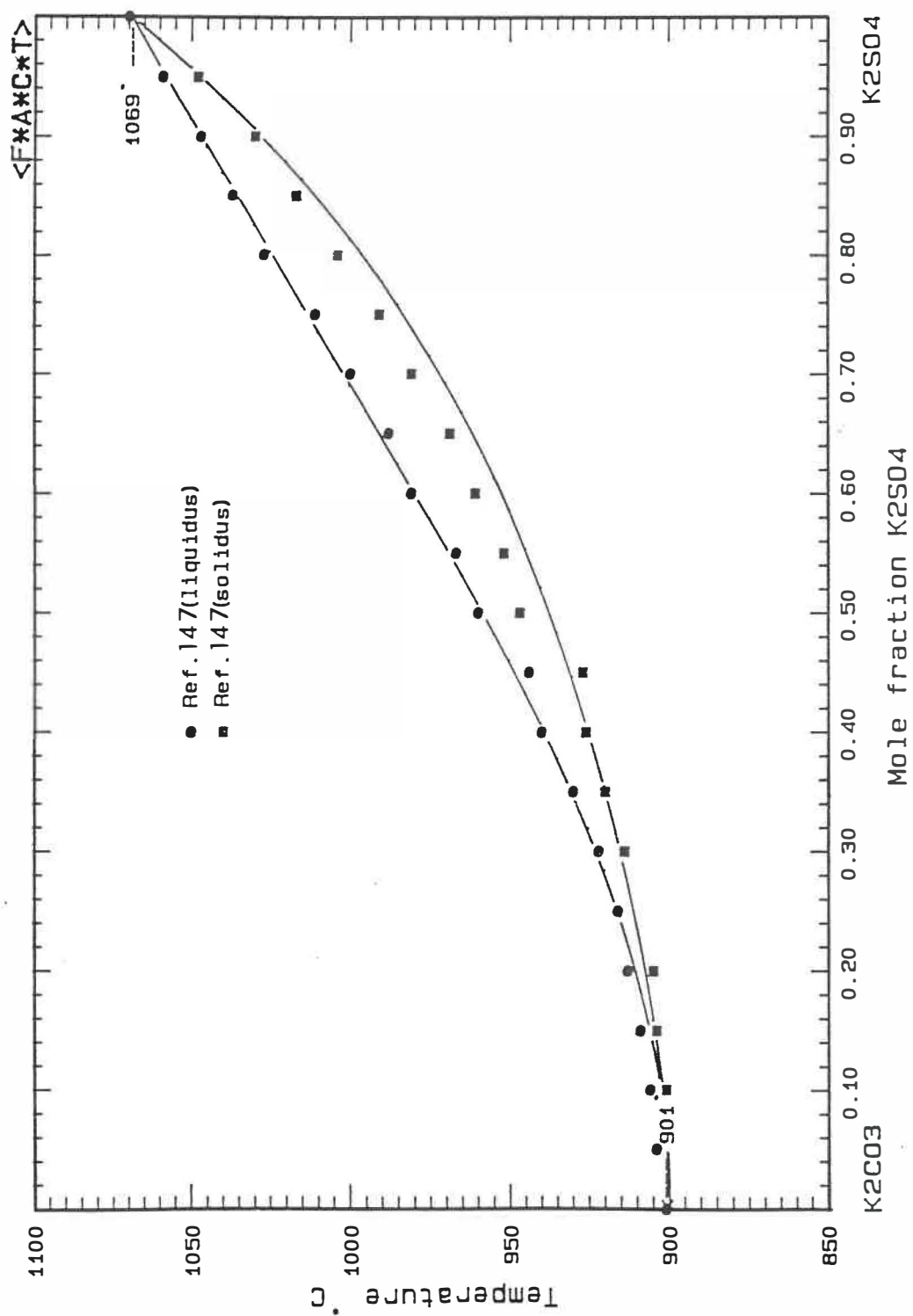


FIGURE 31

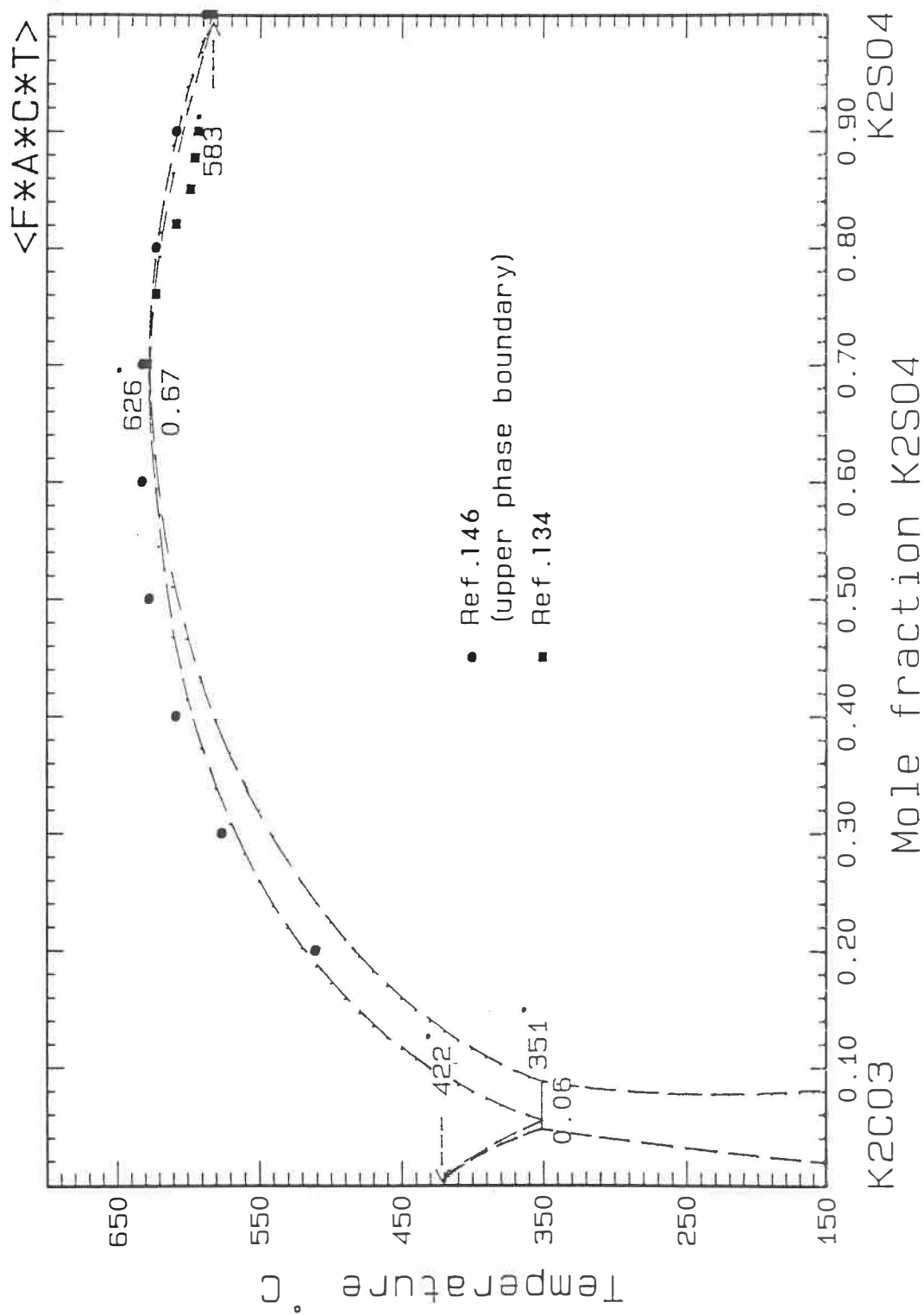


FIGURE 32

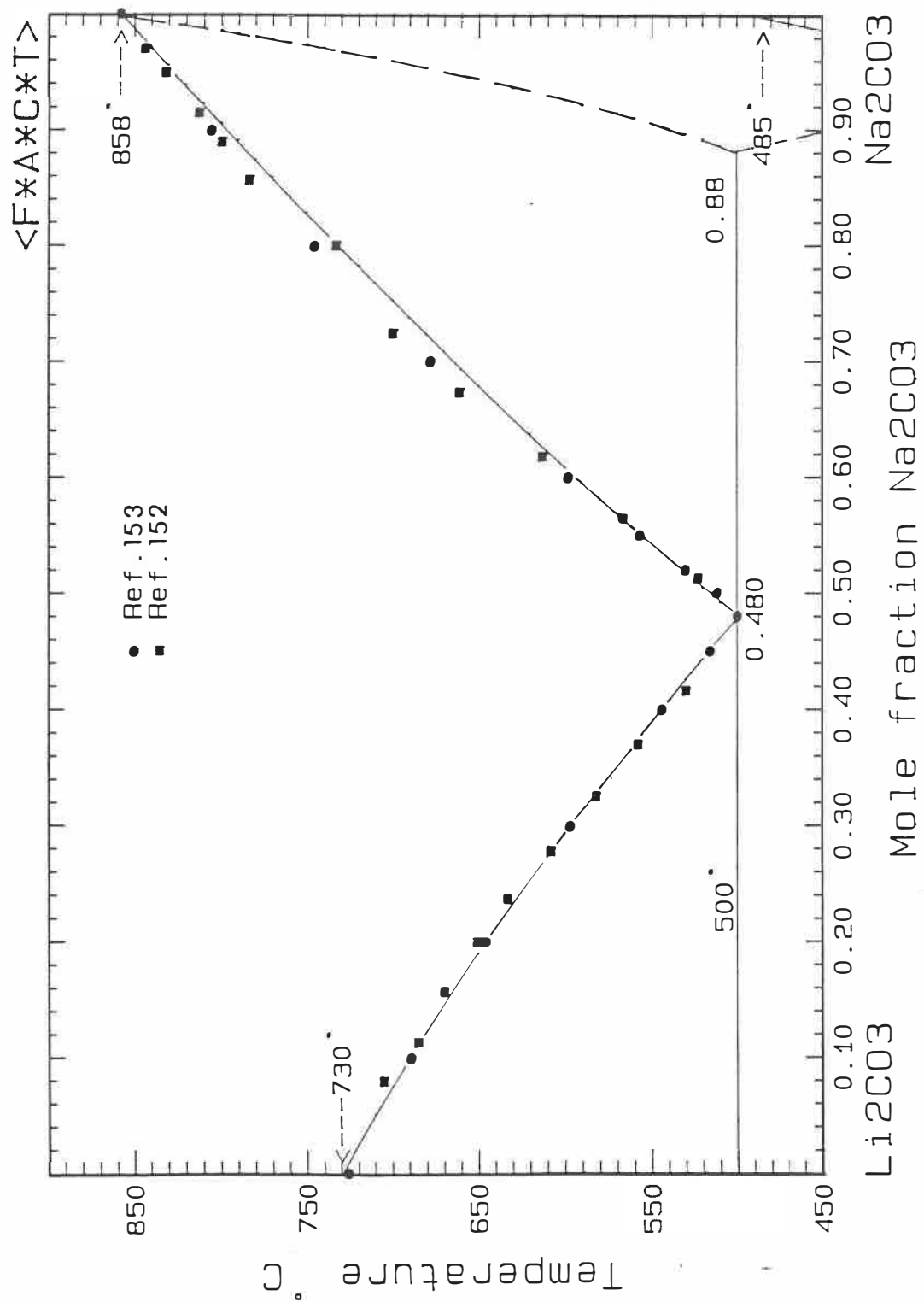


FIGURE 33

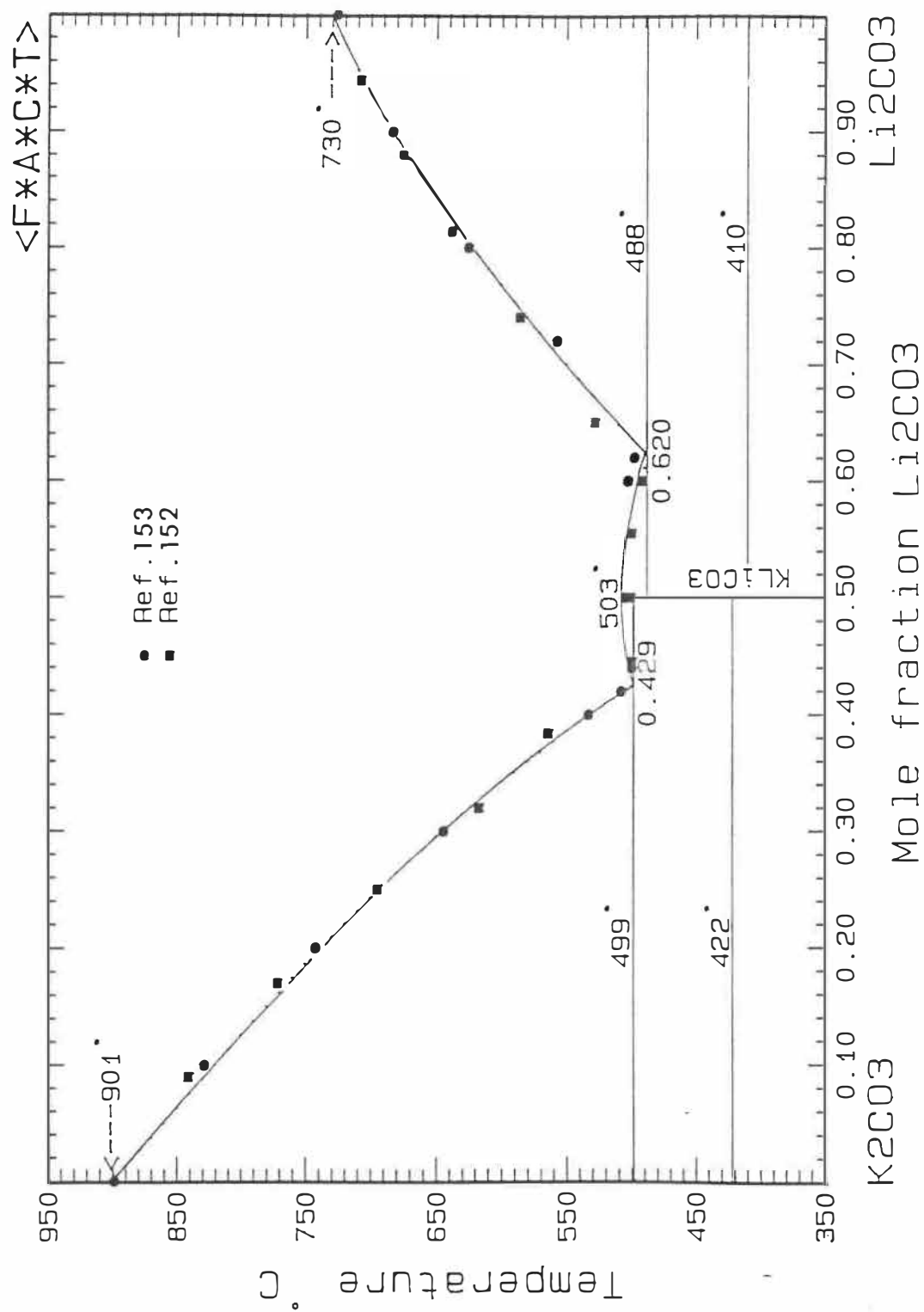


FIGURE 34

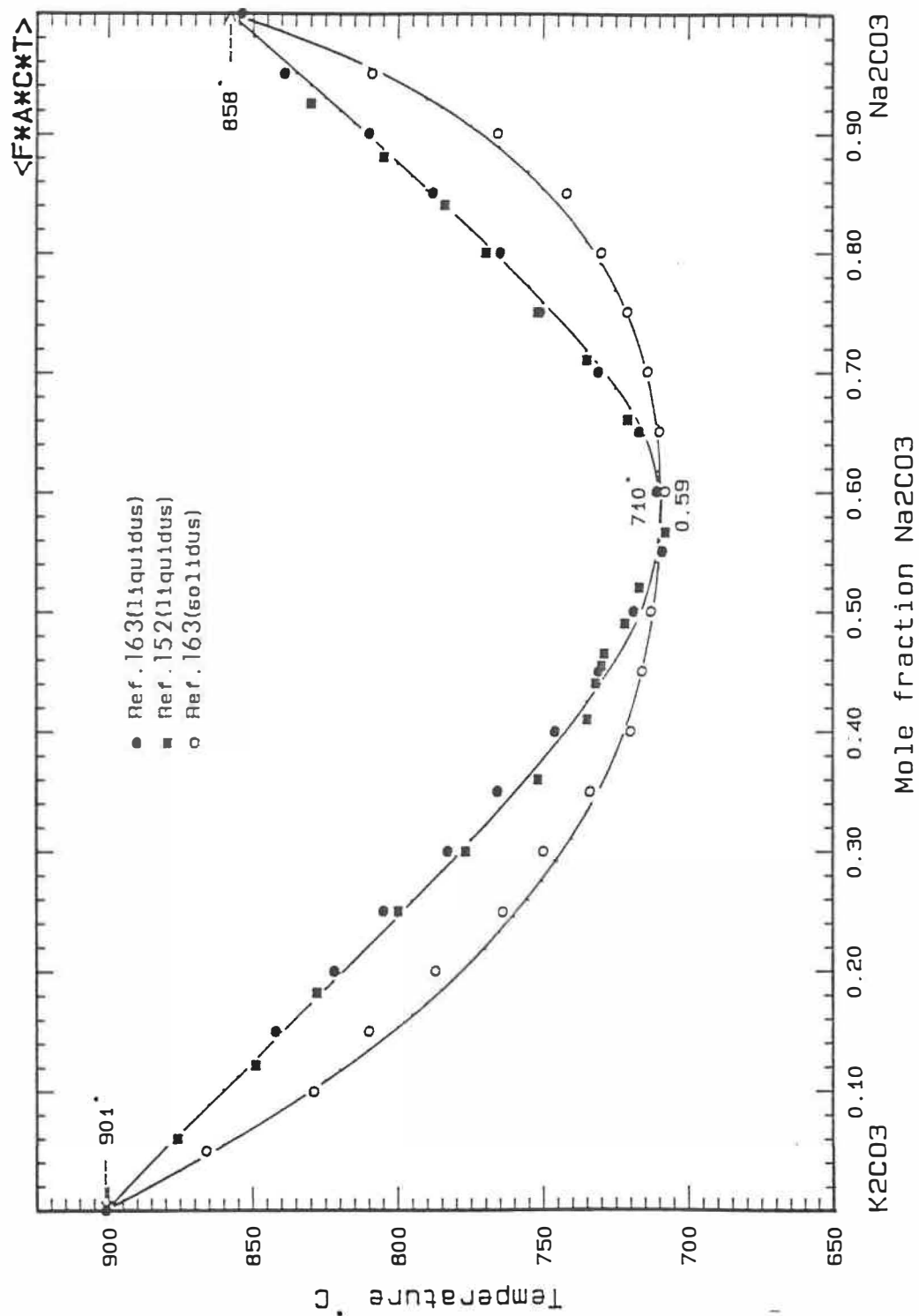


FIGURE 35

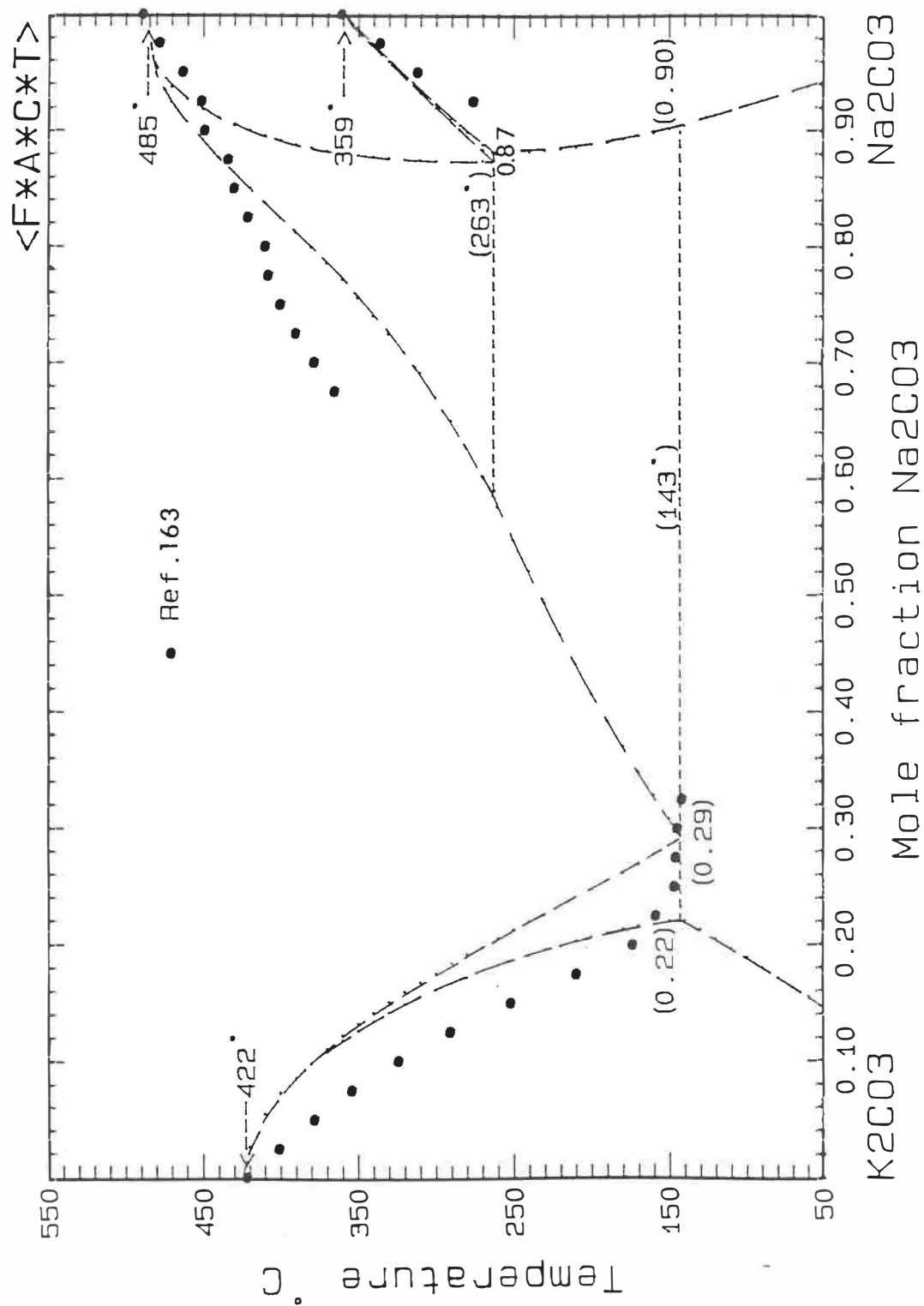


FIGURE 36

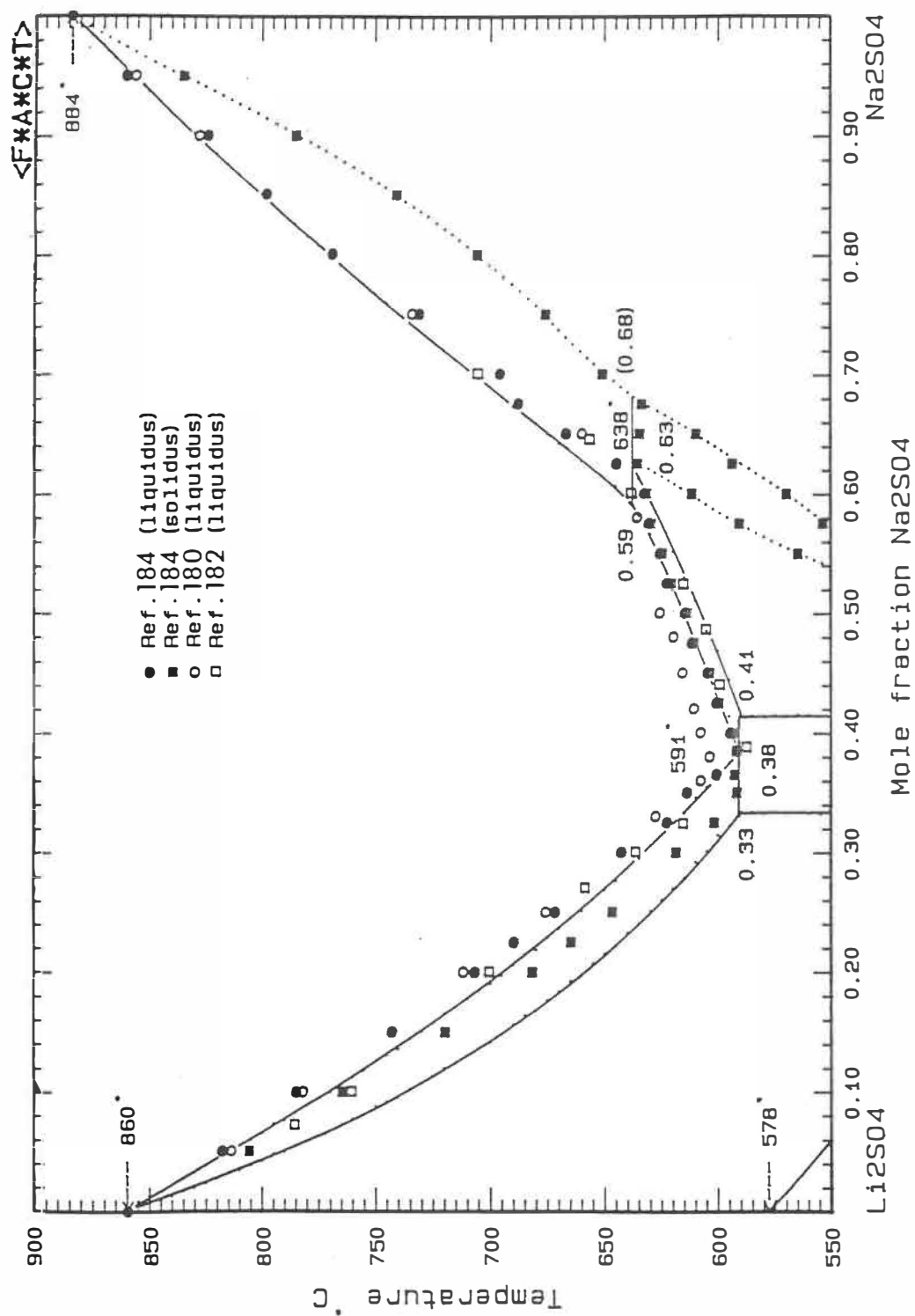


FIGURE 37

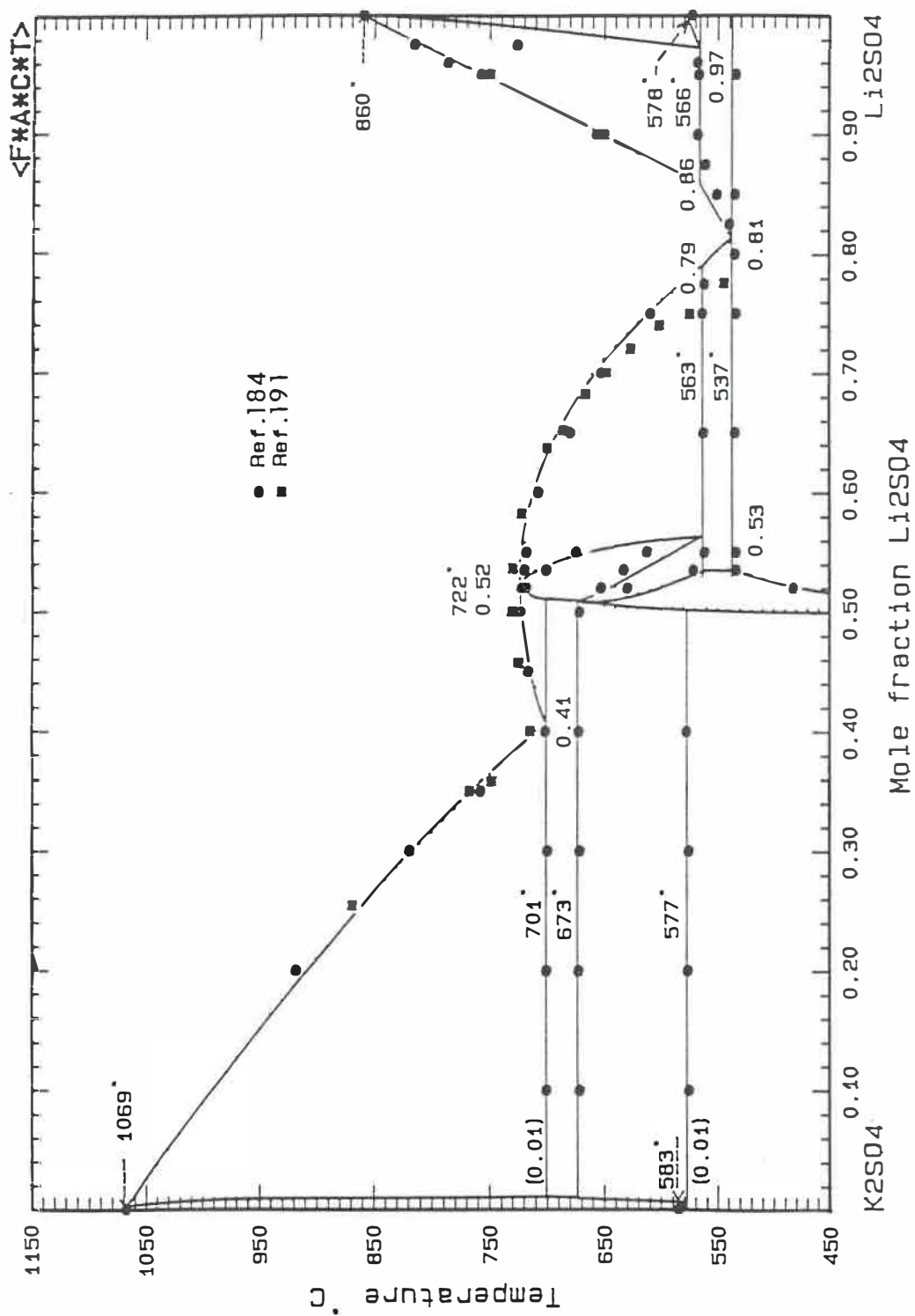


FIGURE 39

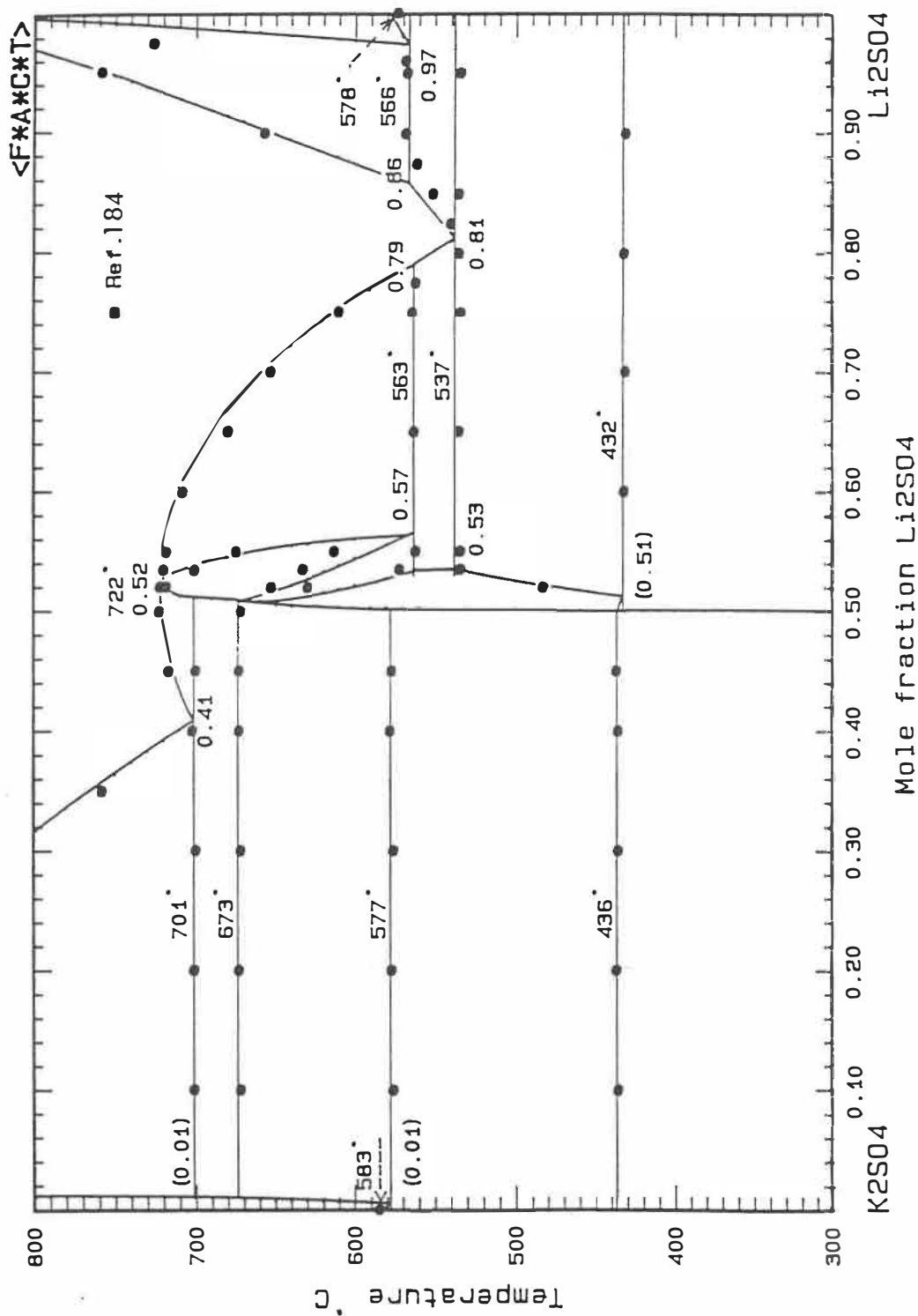


FIGURE 40

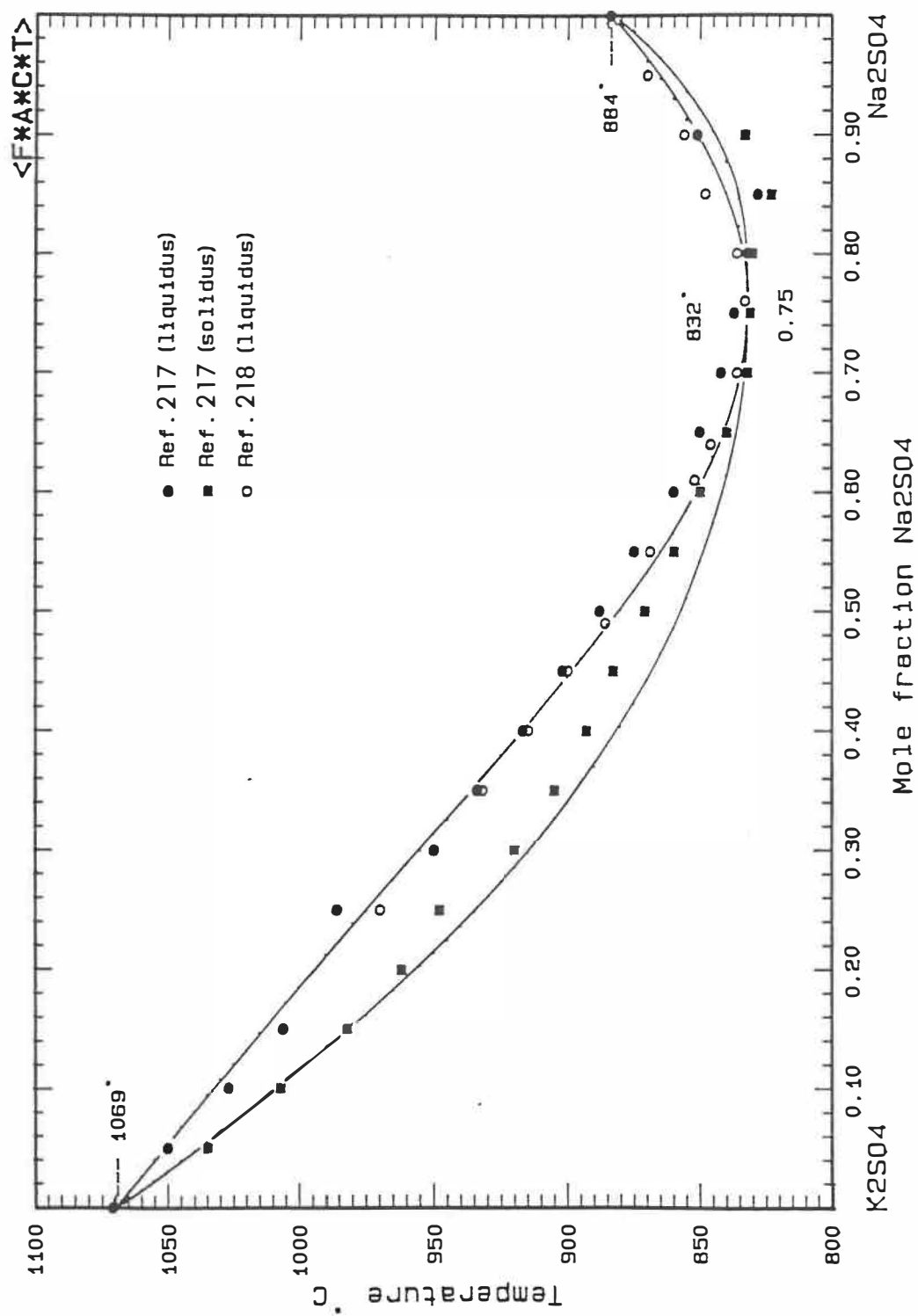


FIGURE 41

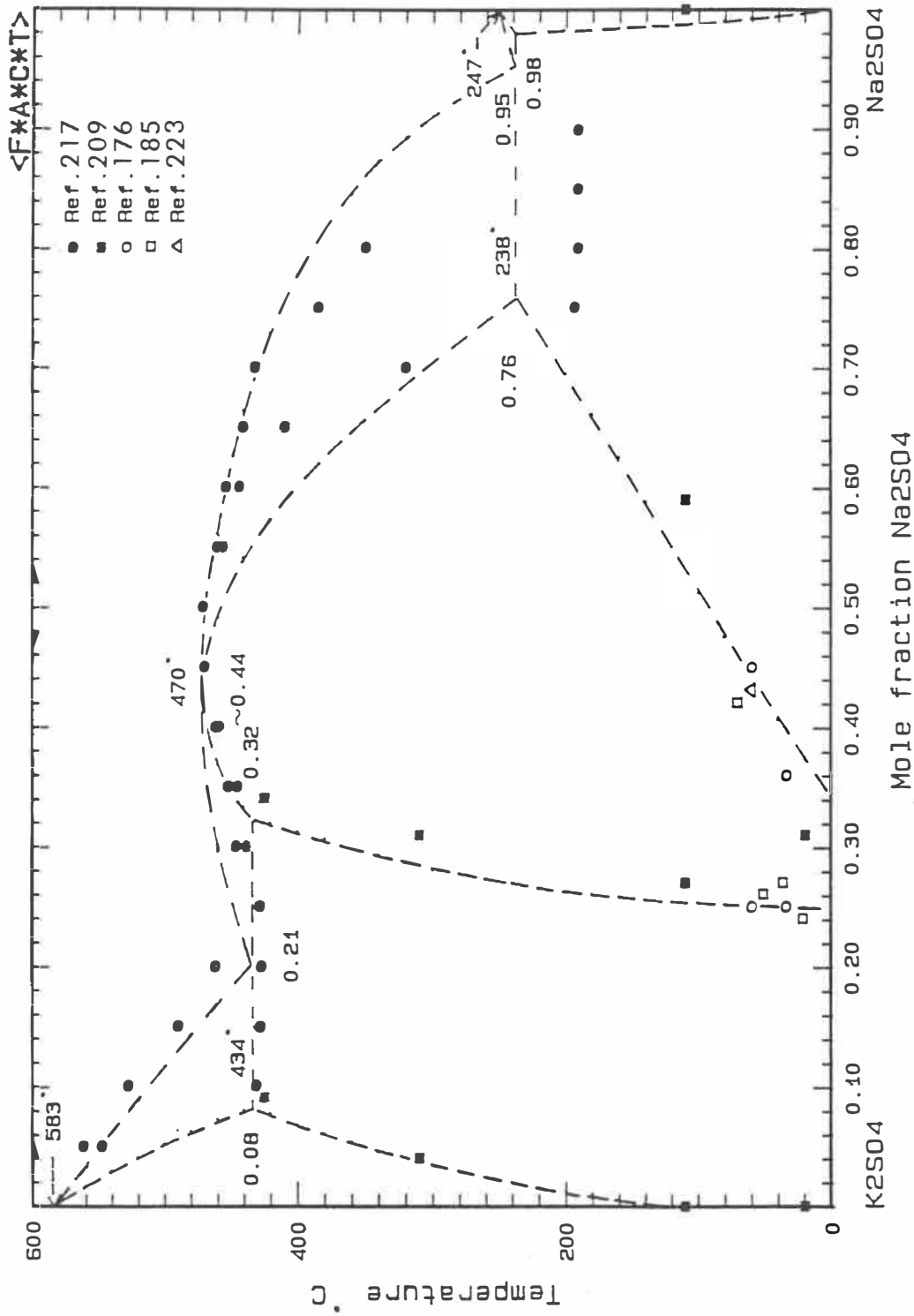


FIGURE 42

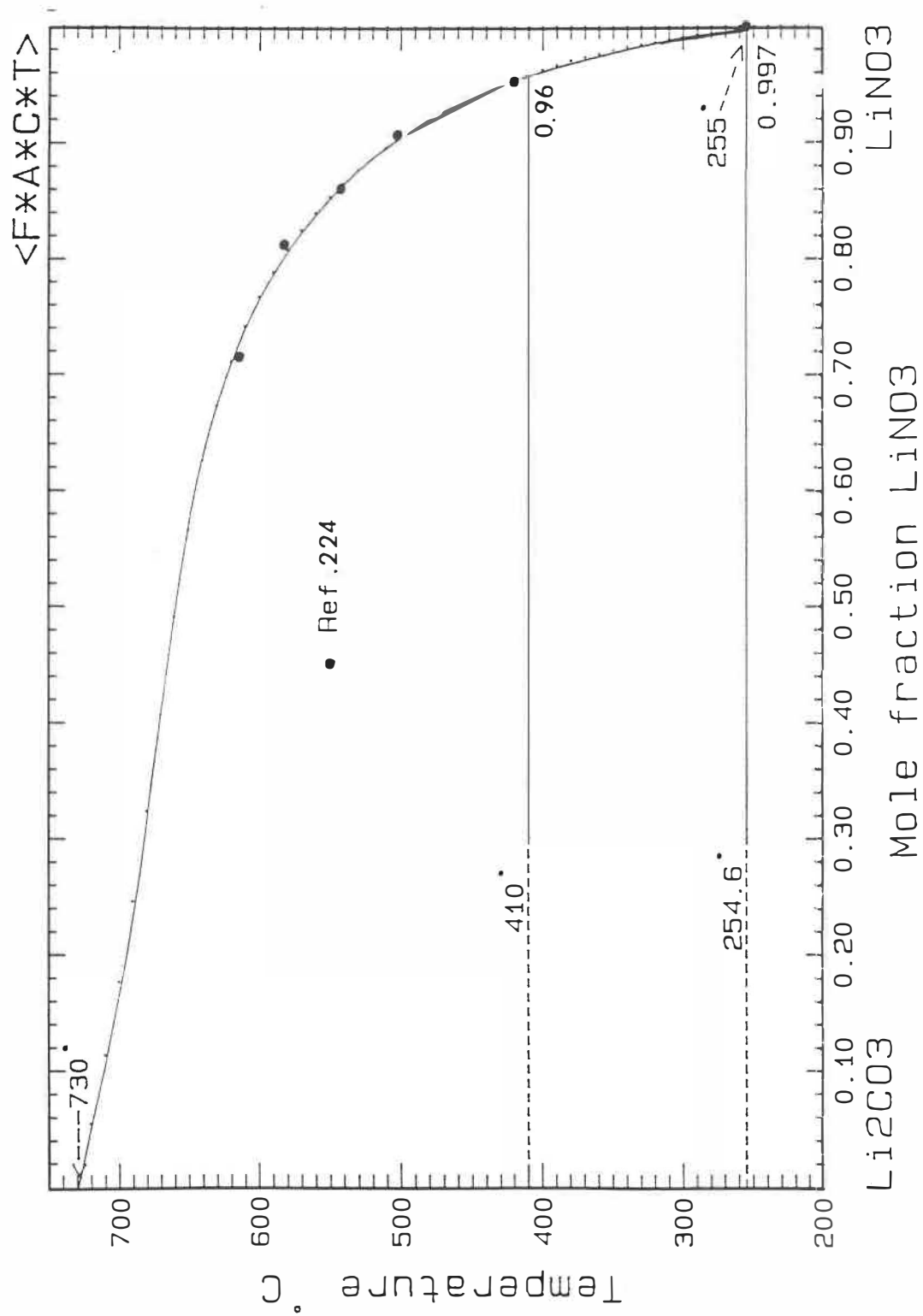


FIGURE 43

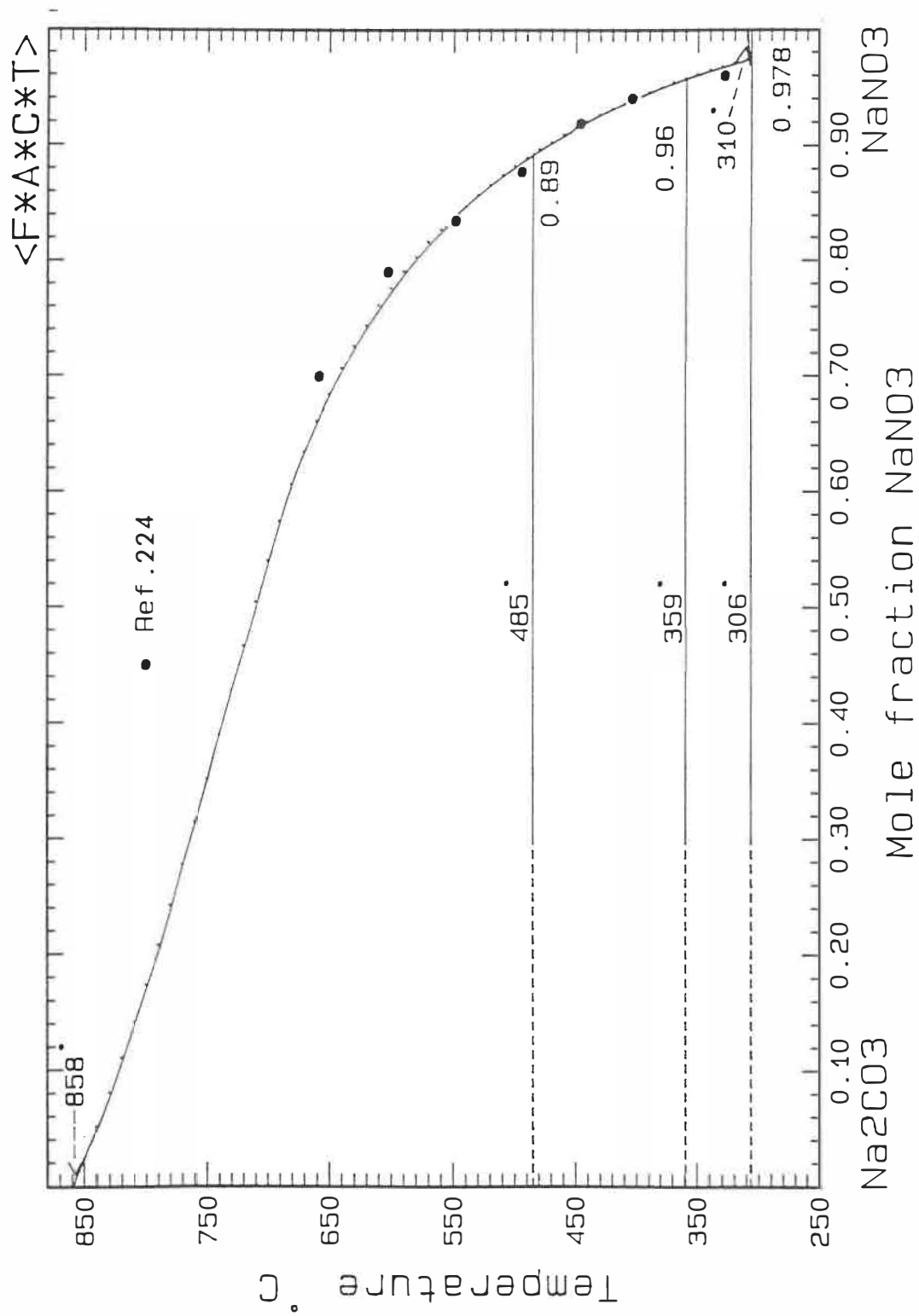


FIGURE 44

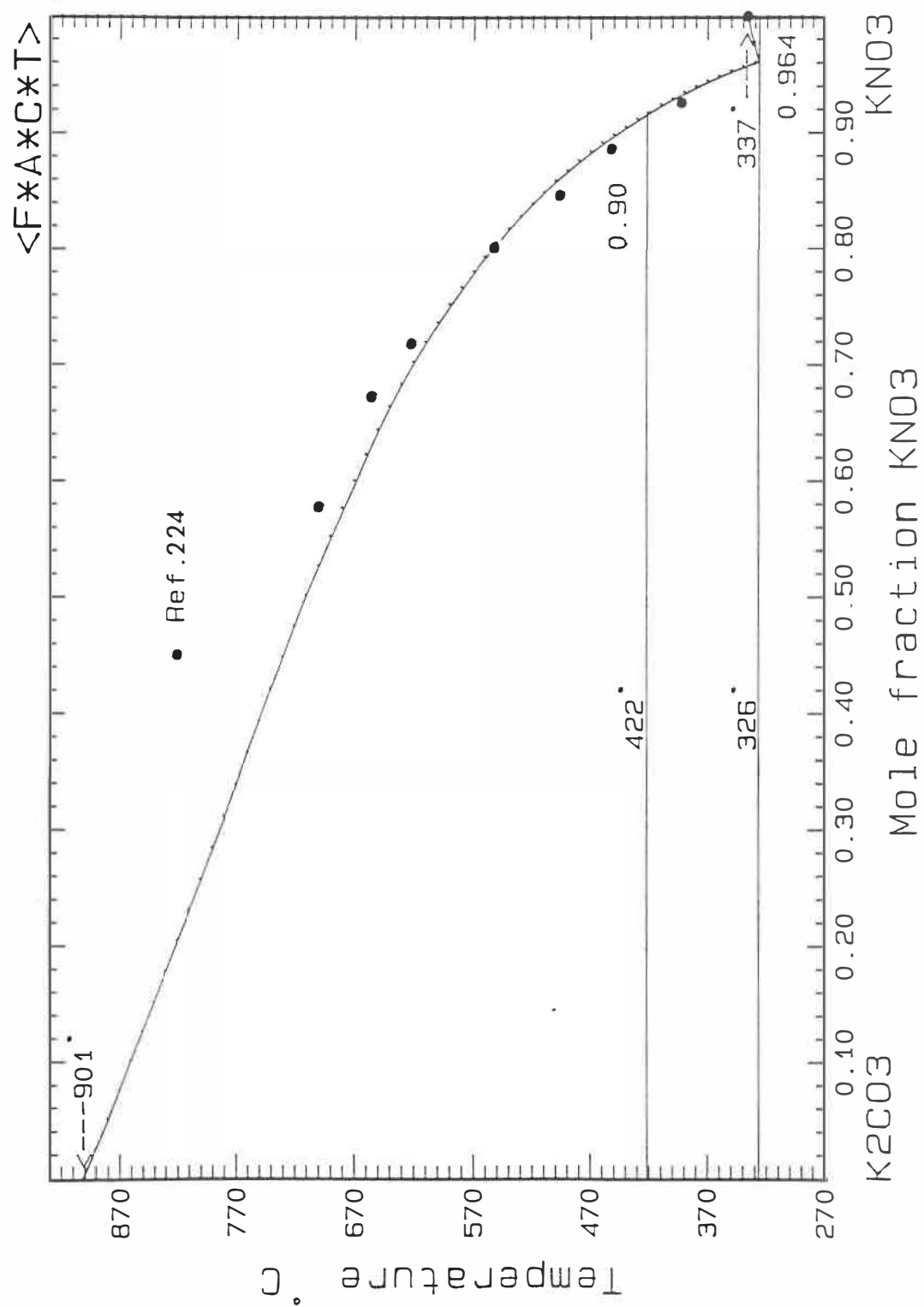


FIGURE 45

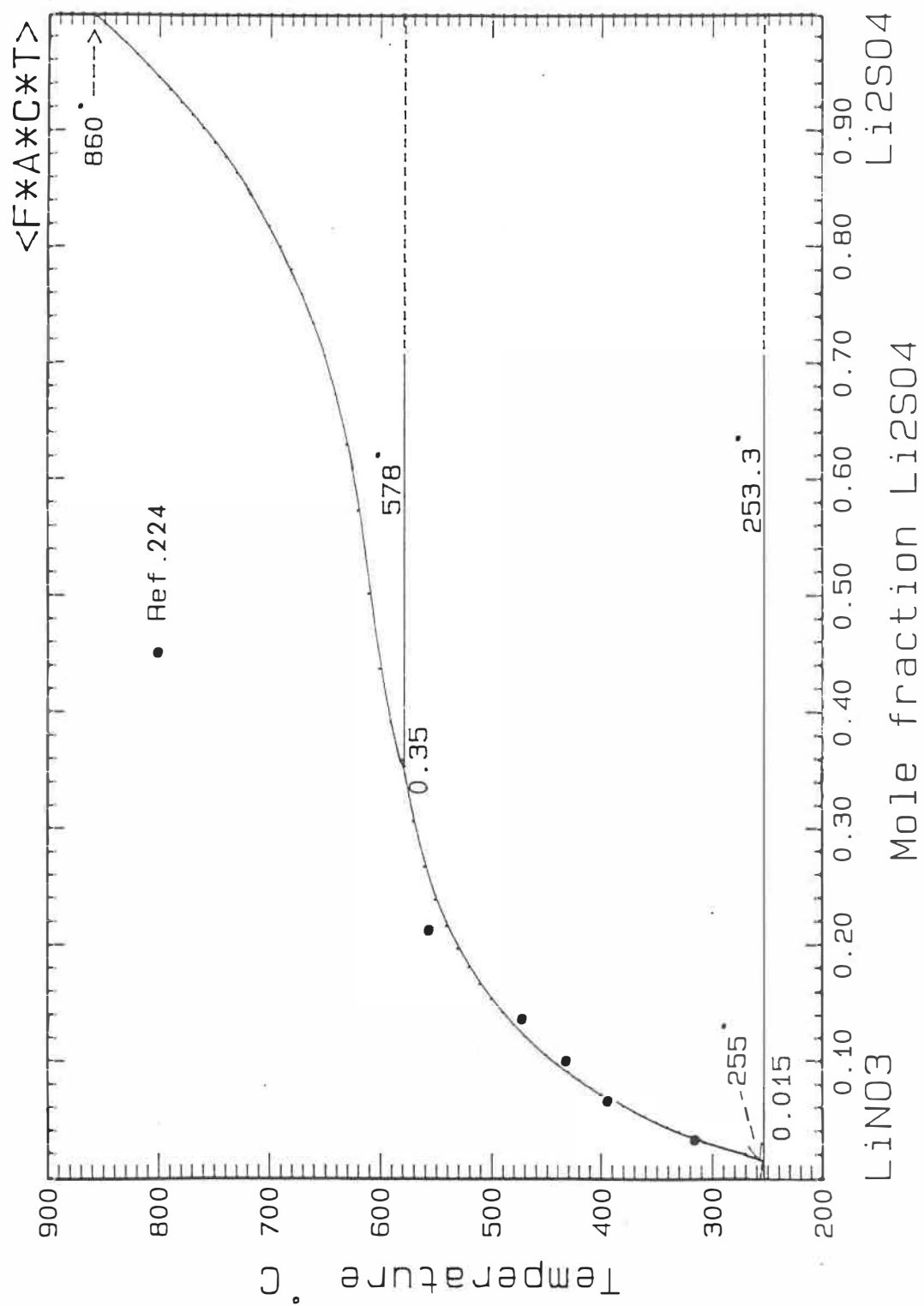


FIGURE 46

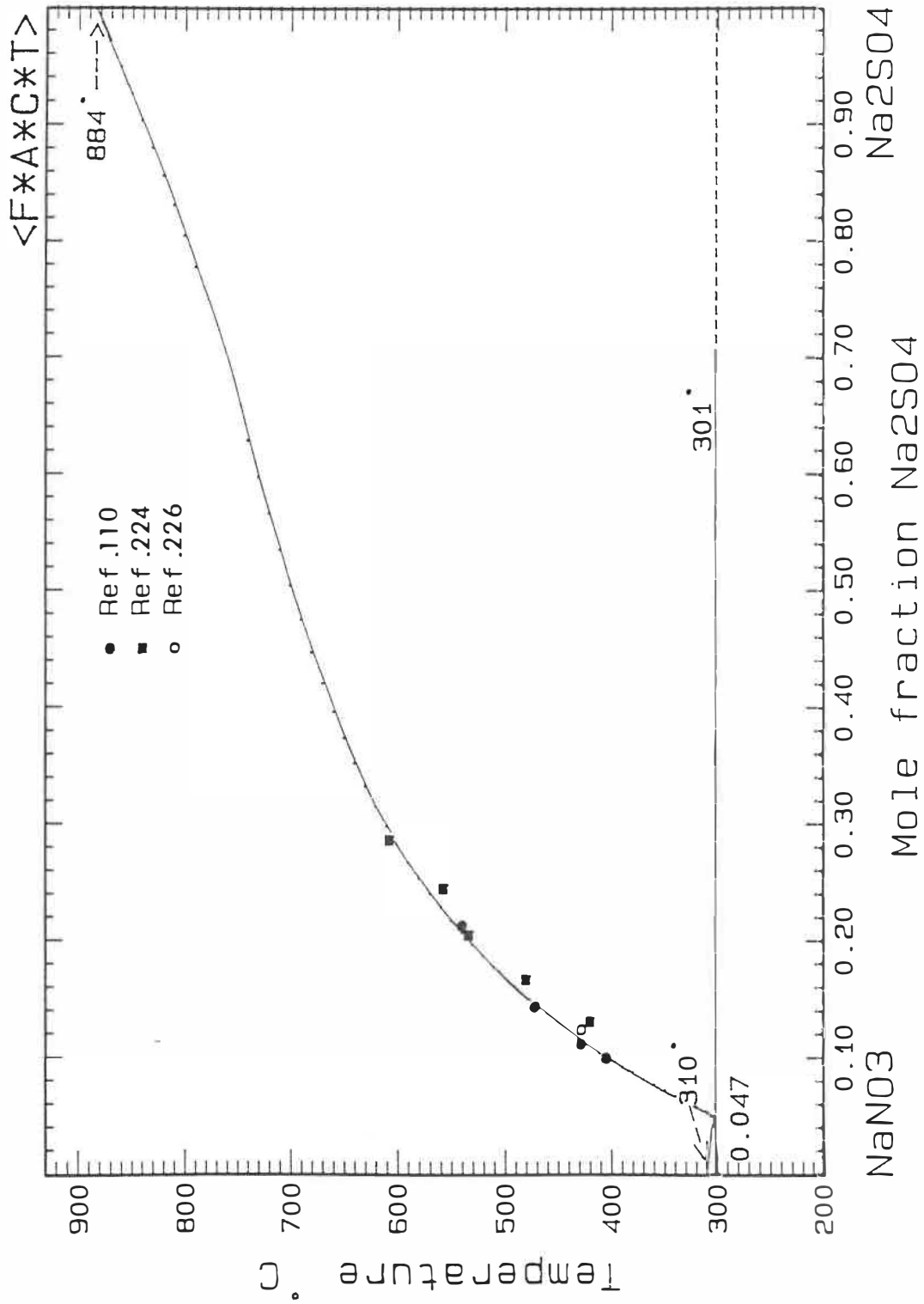
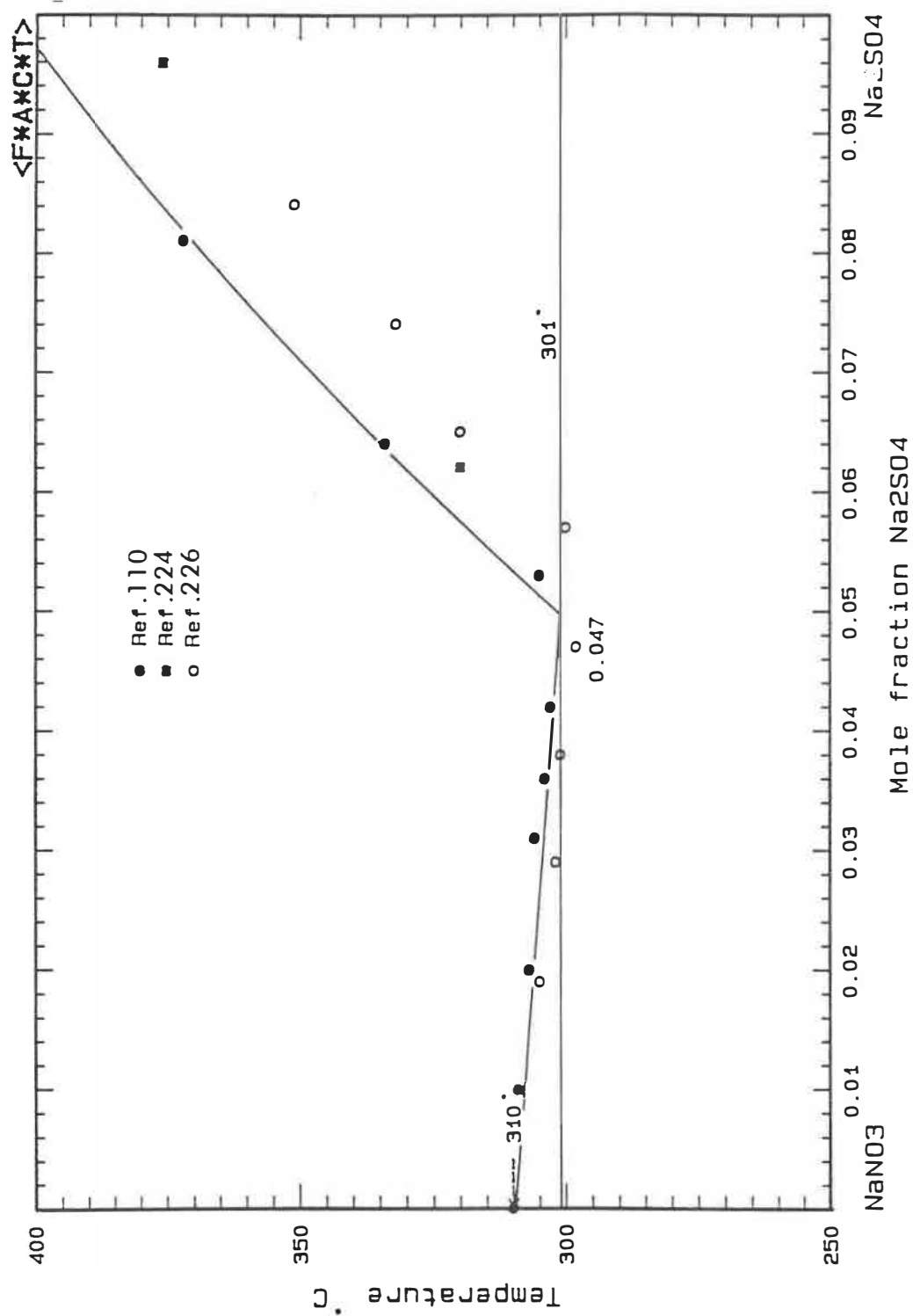


FIGURE 47

FIGURE 48



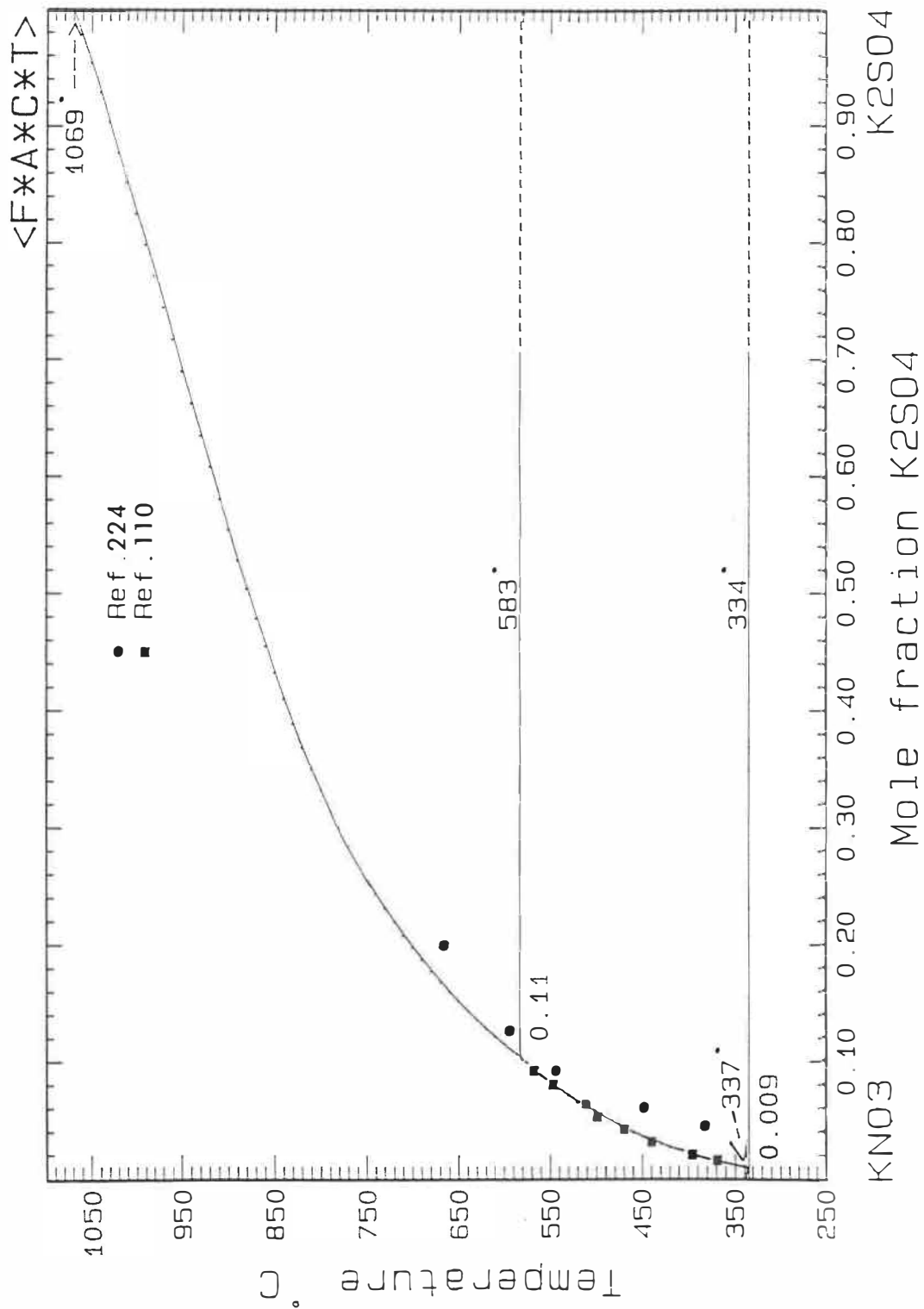


FIGURE 49

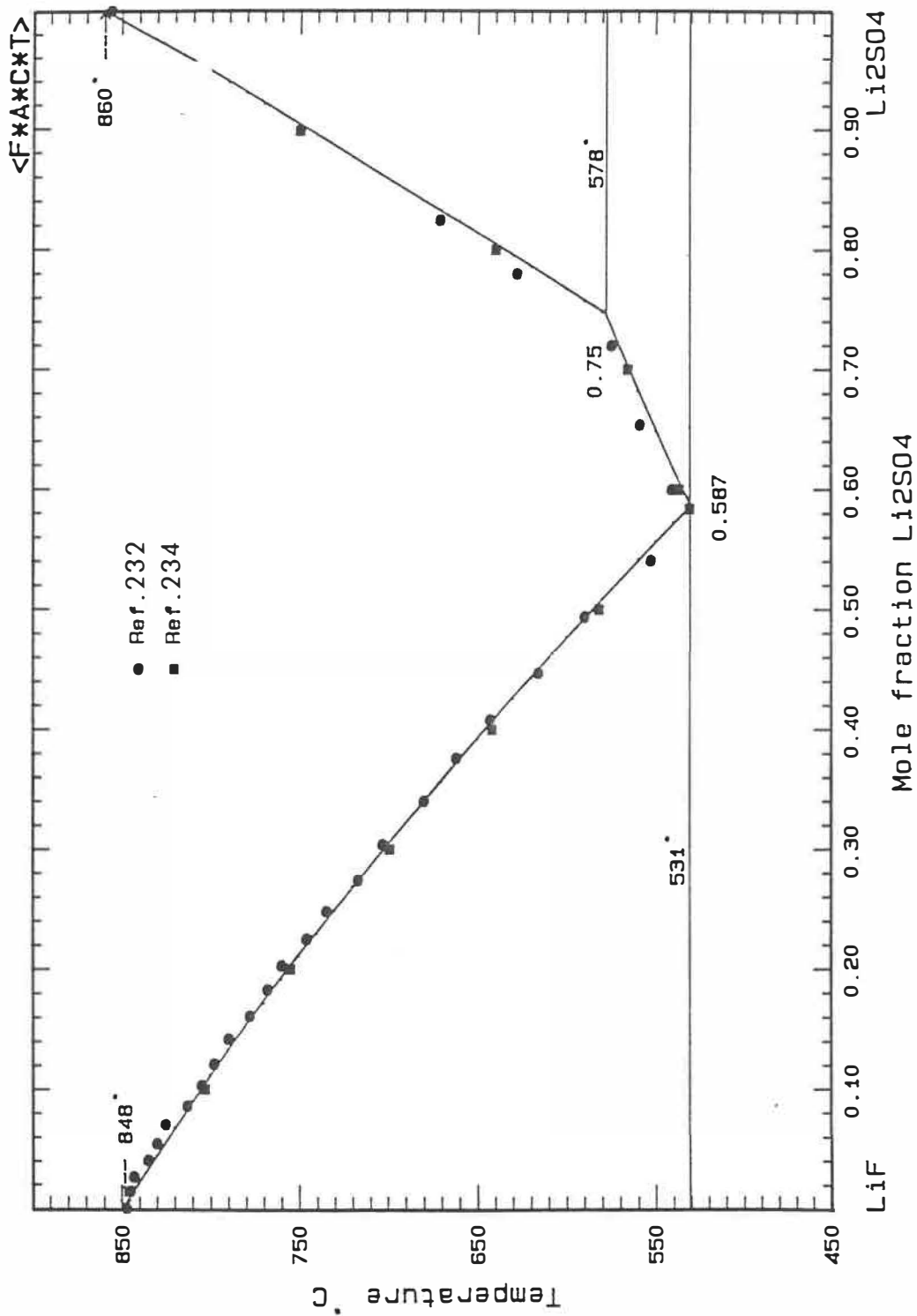


FIGURE 50

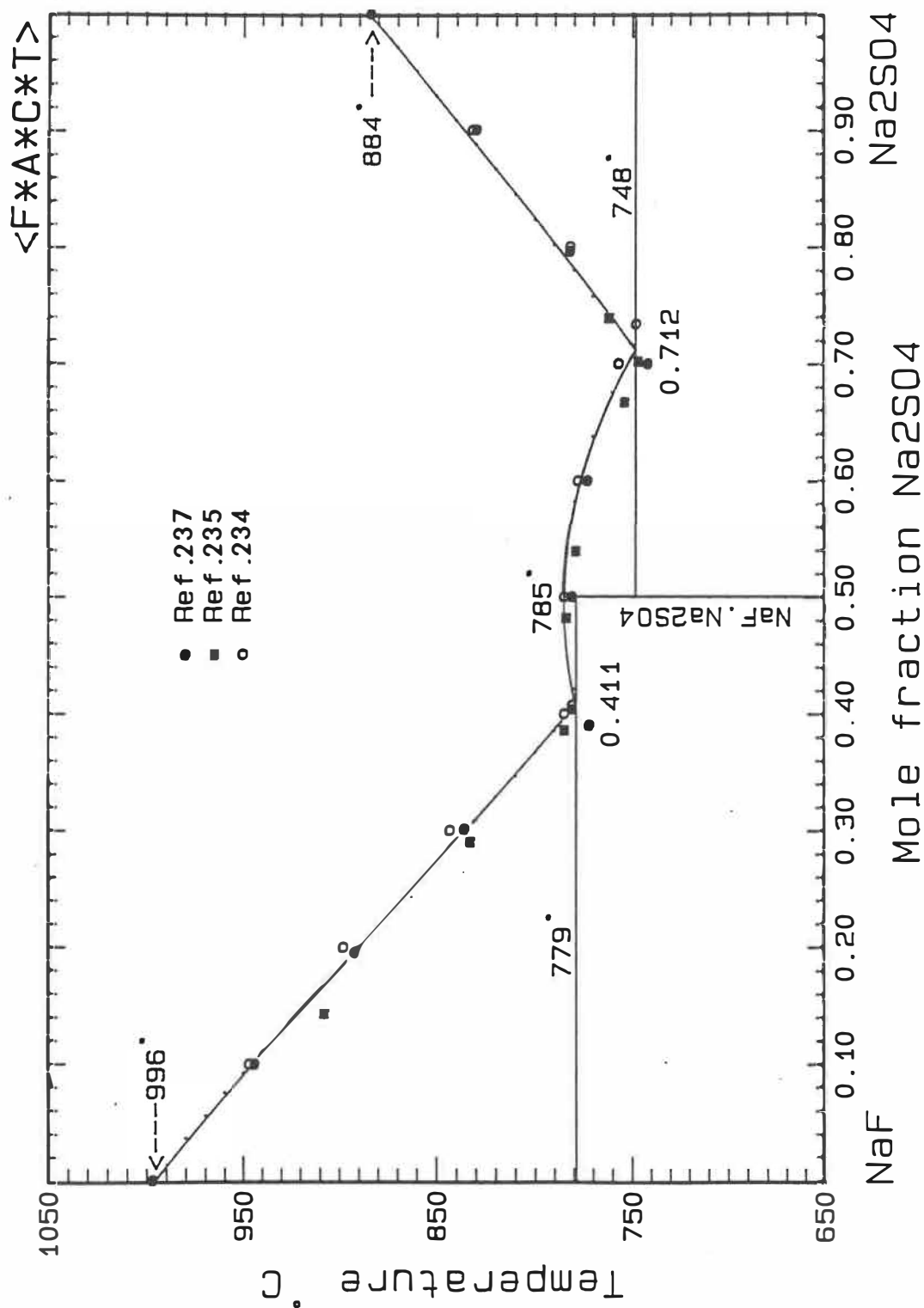


FIGURE 51

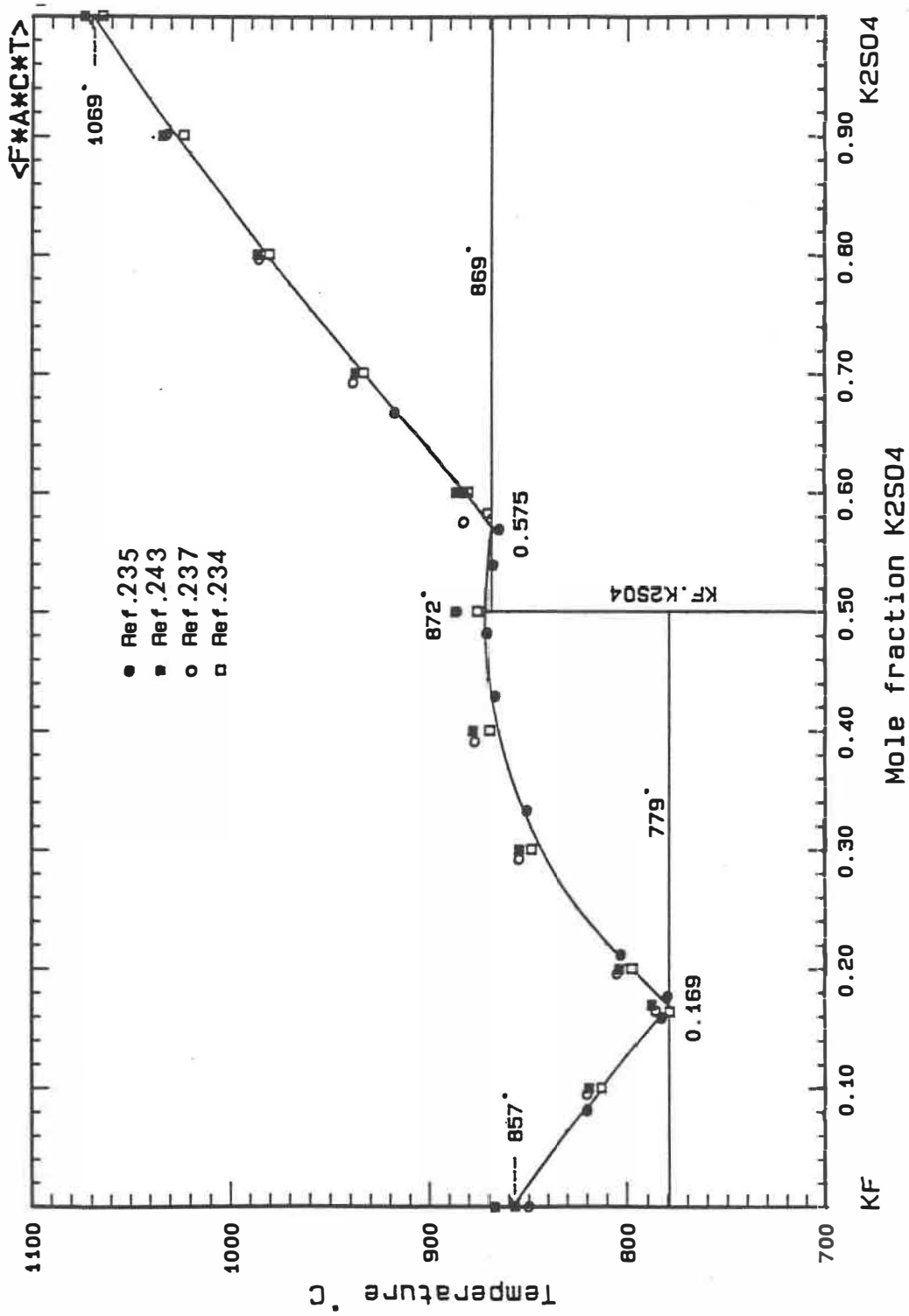


FIGURE 52

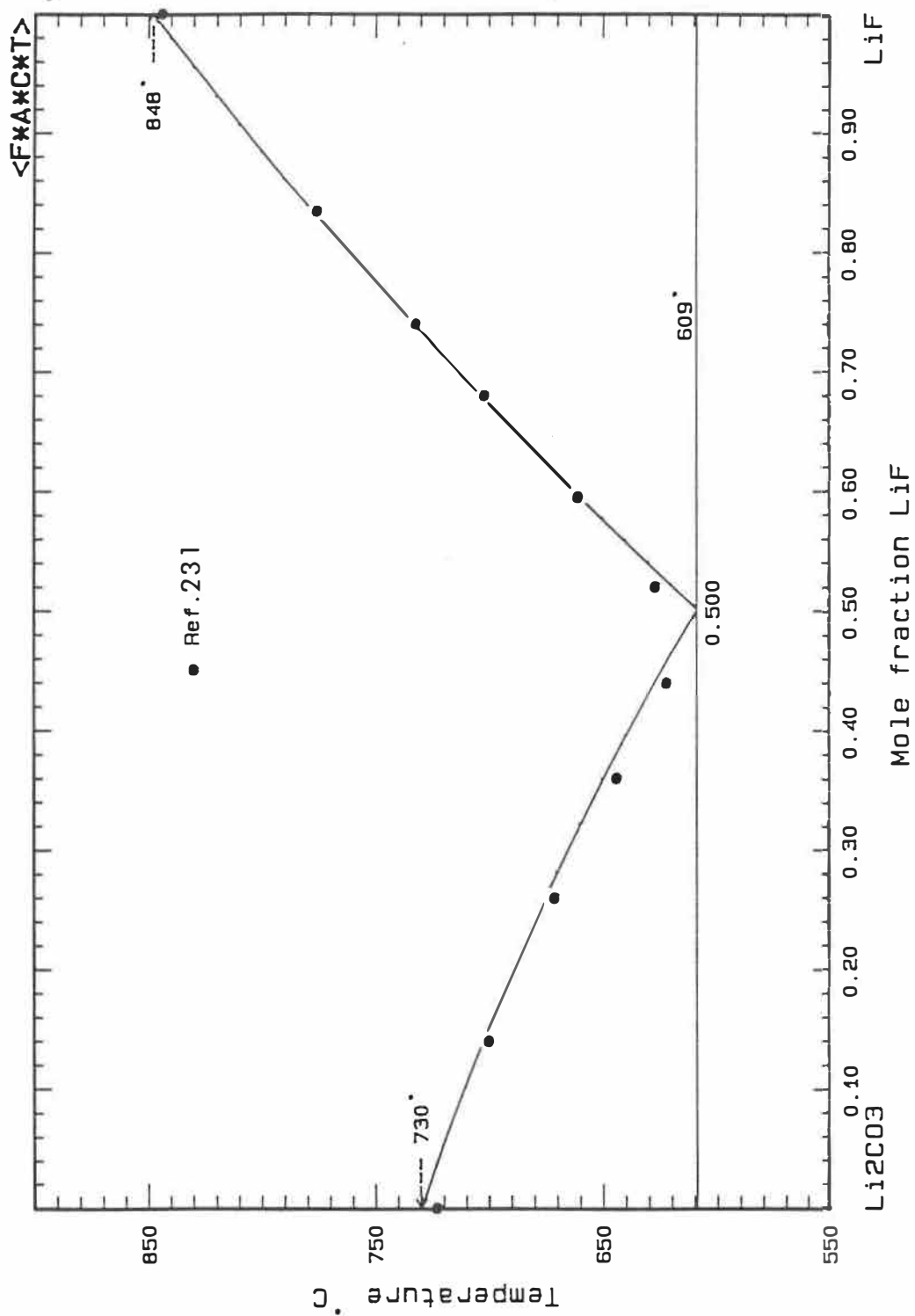


FIGURE 53

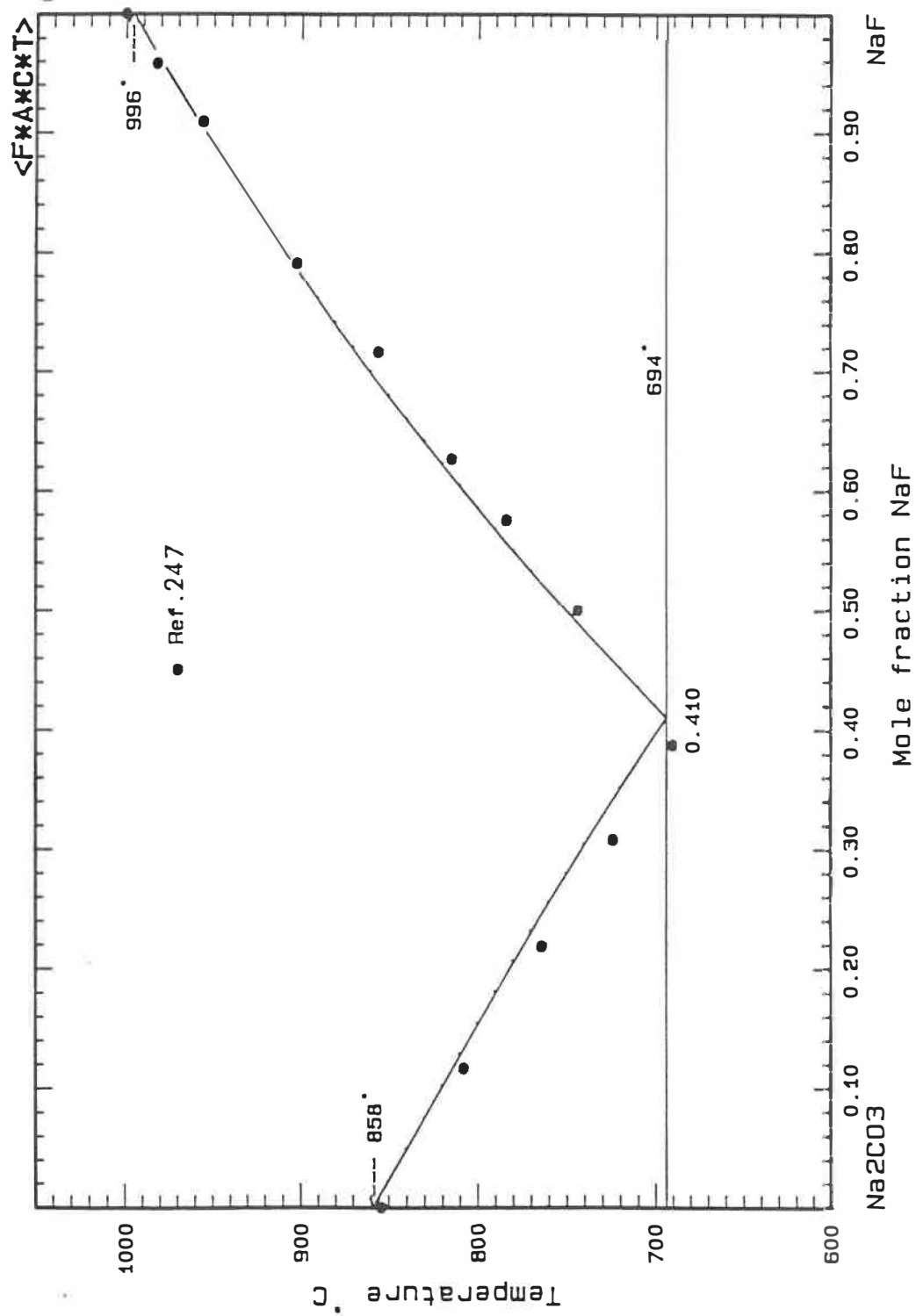


FIGURE 54

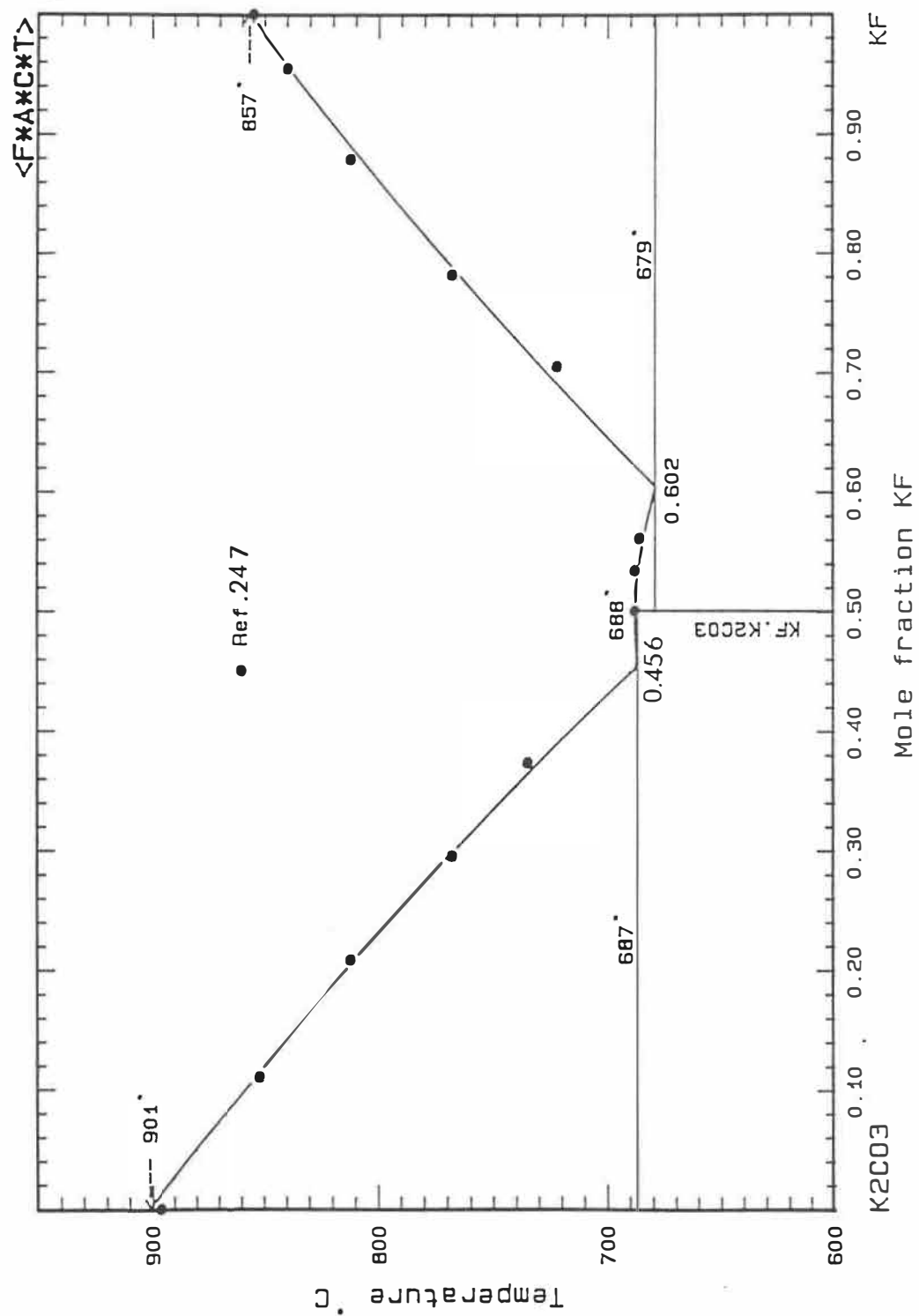
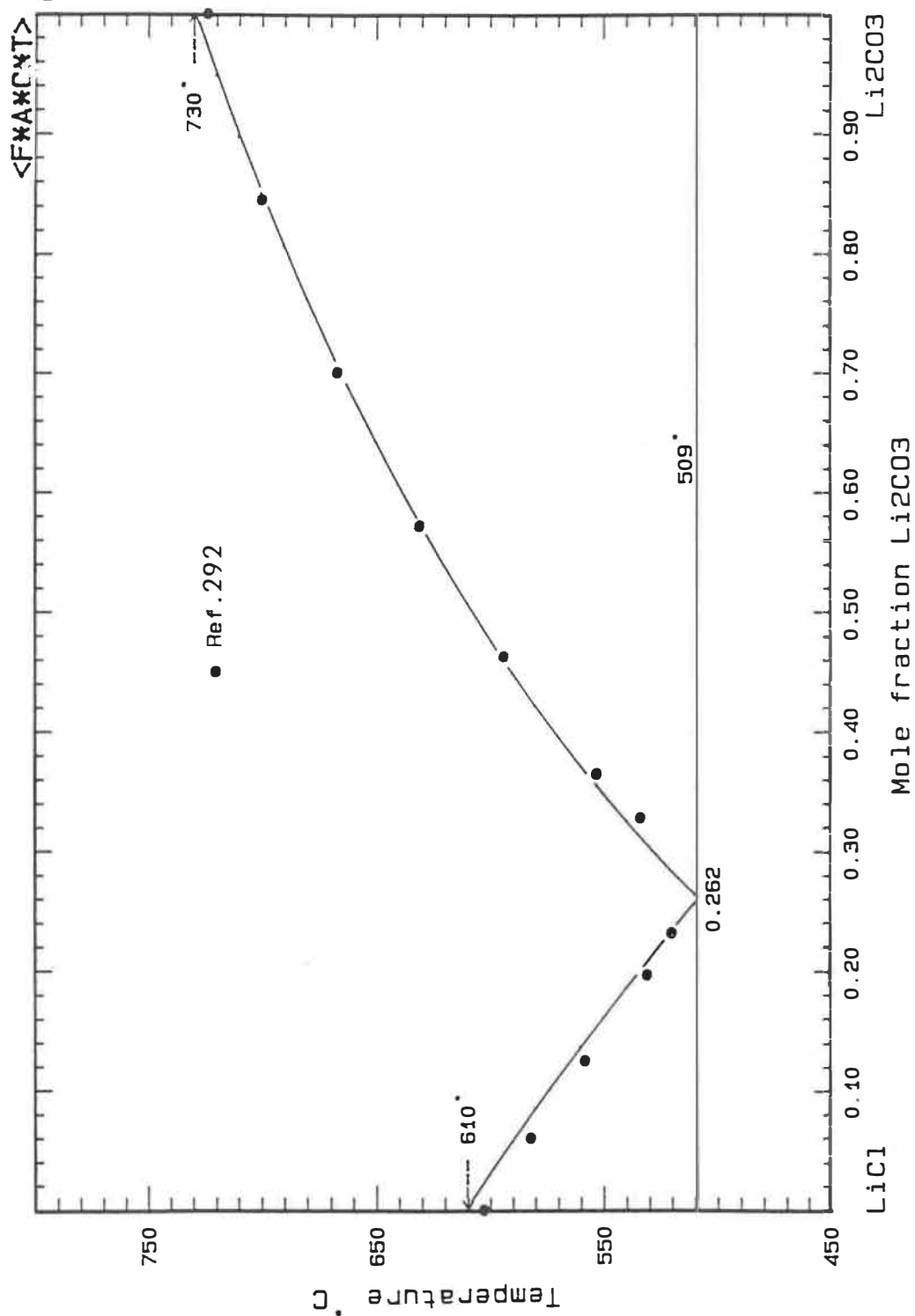


FIGURE 55

FIGURE 56



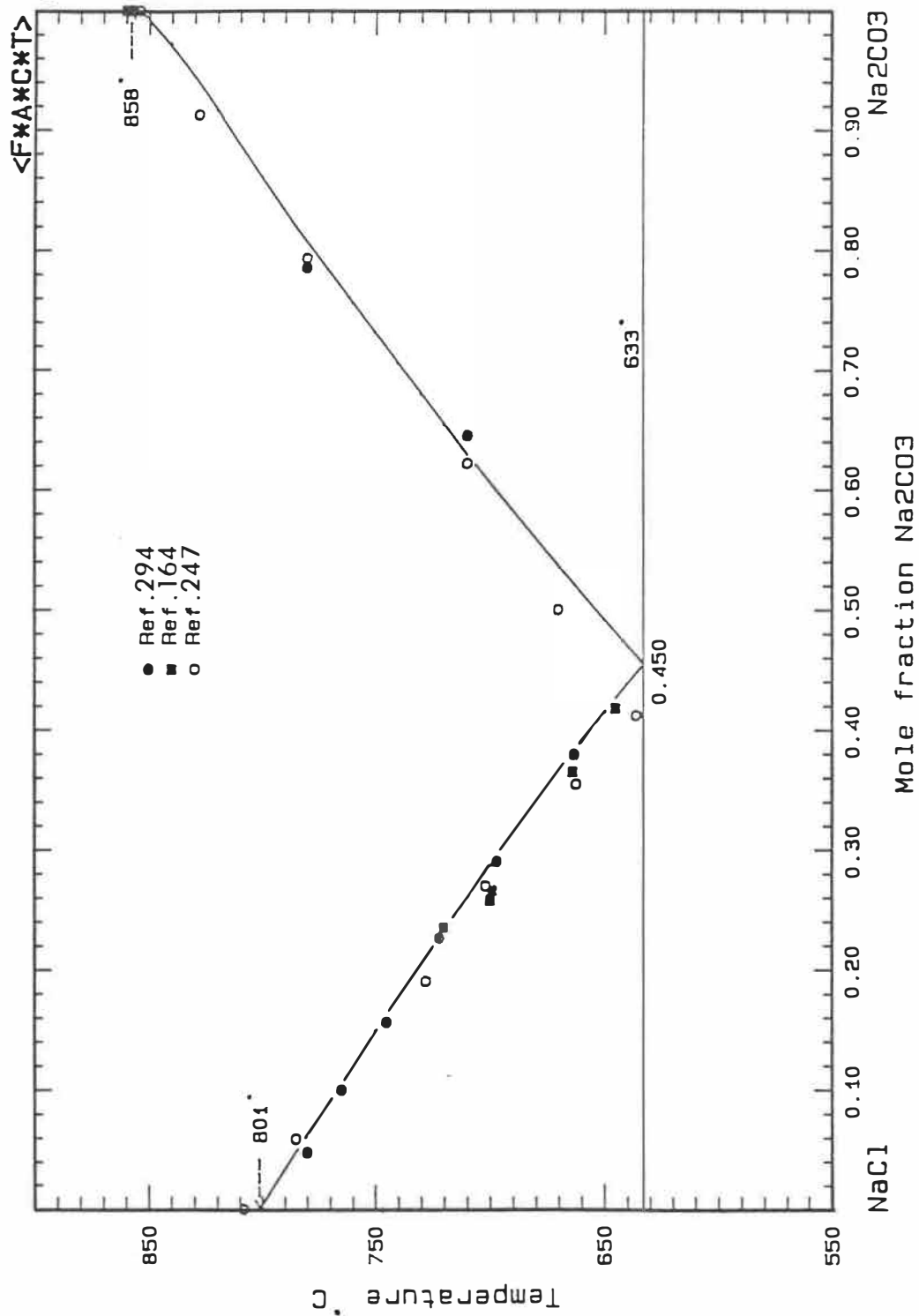


FIGURE 57

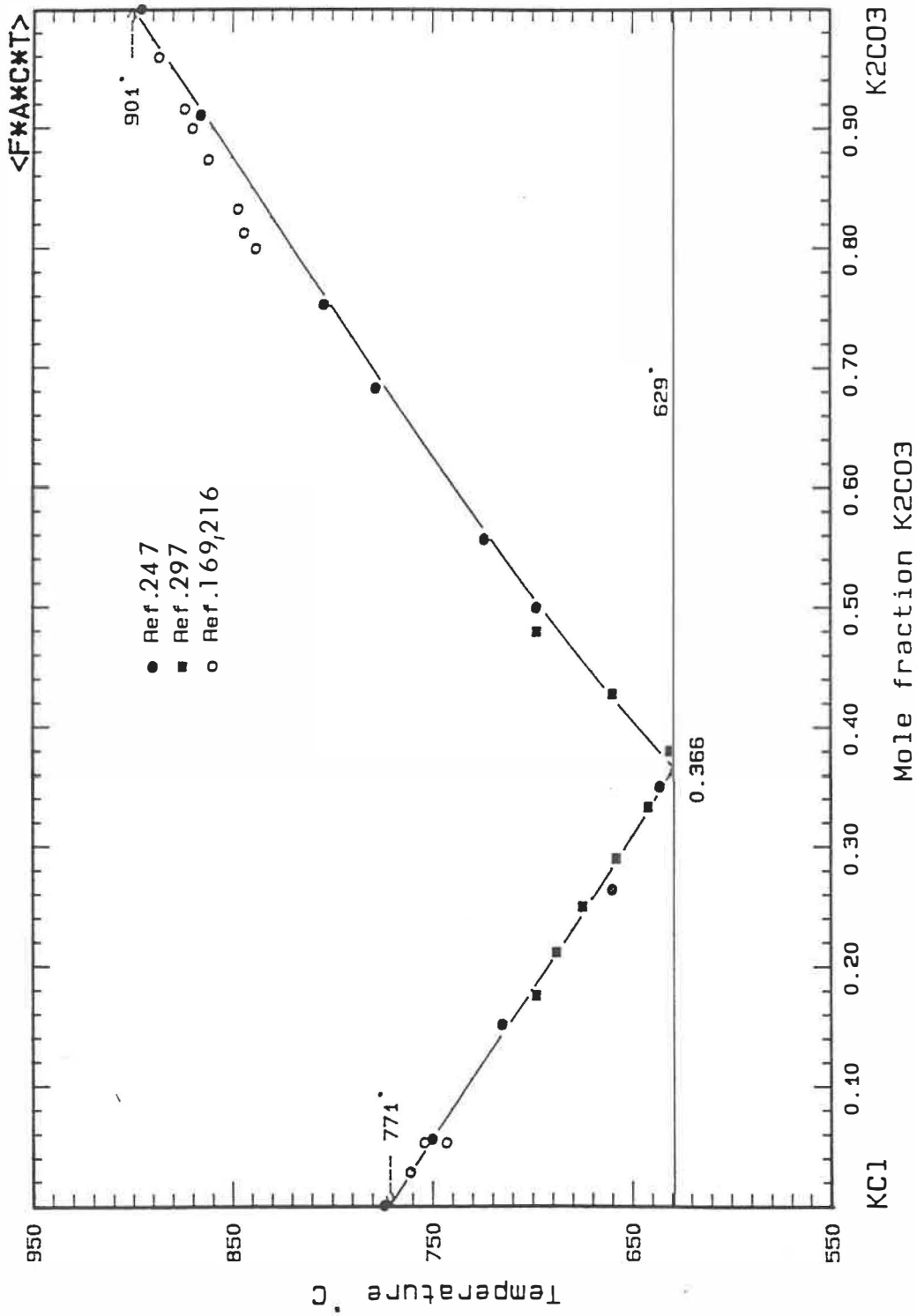
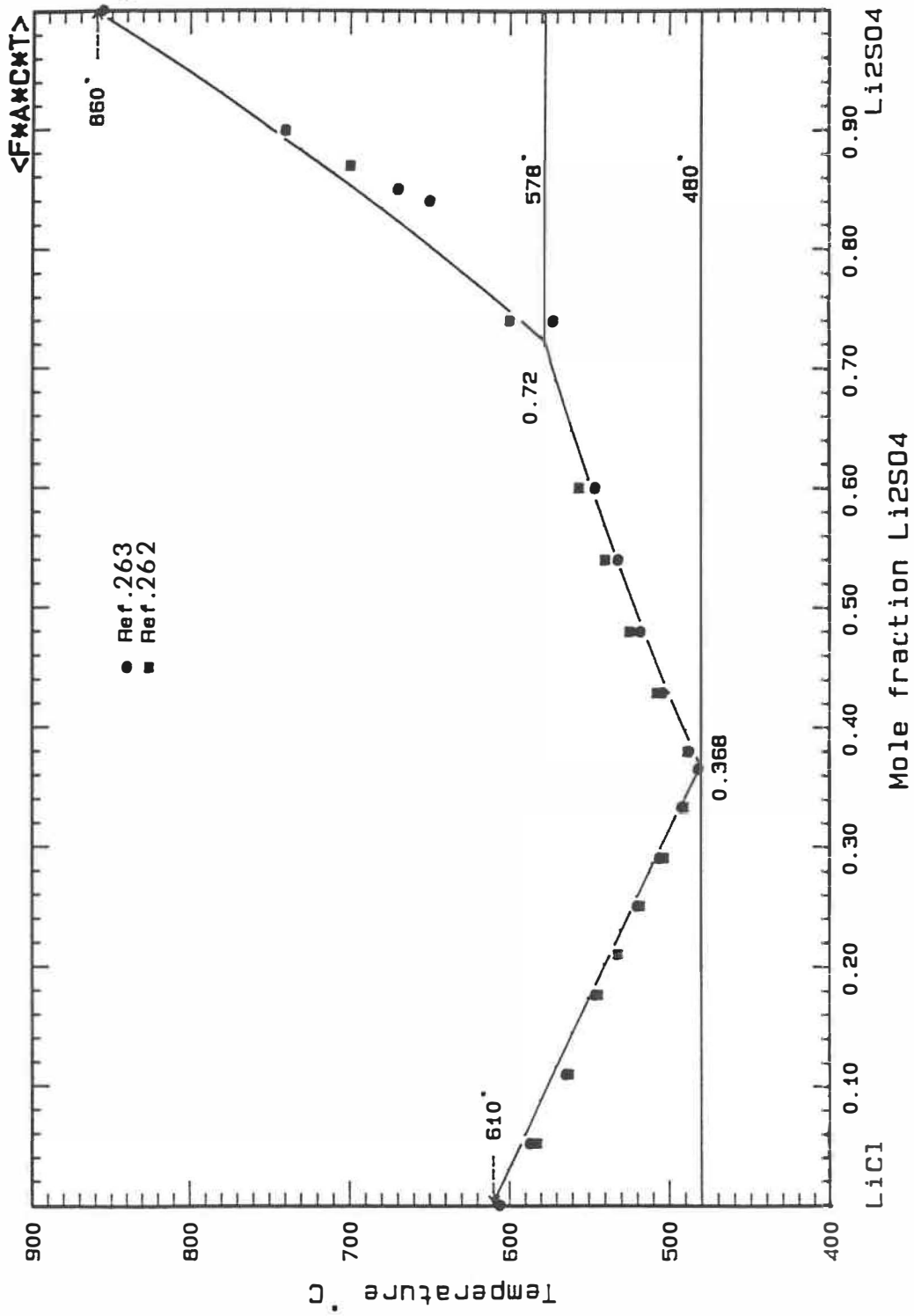


FIGURE 58



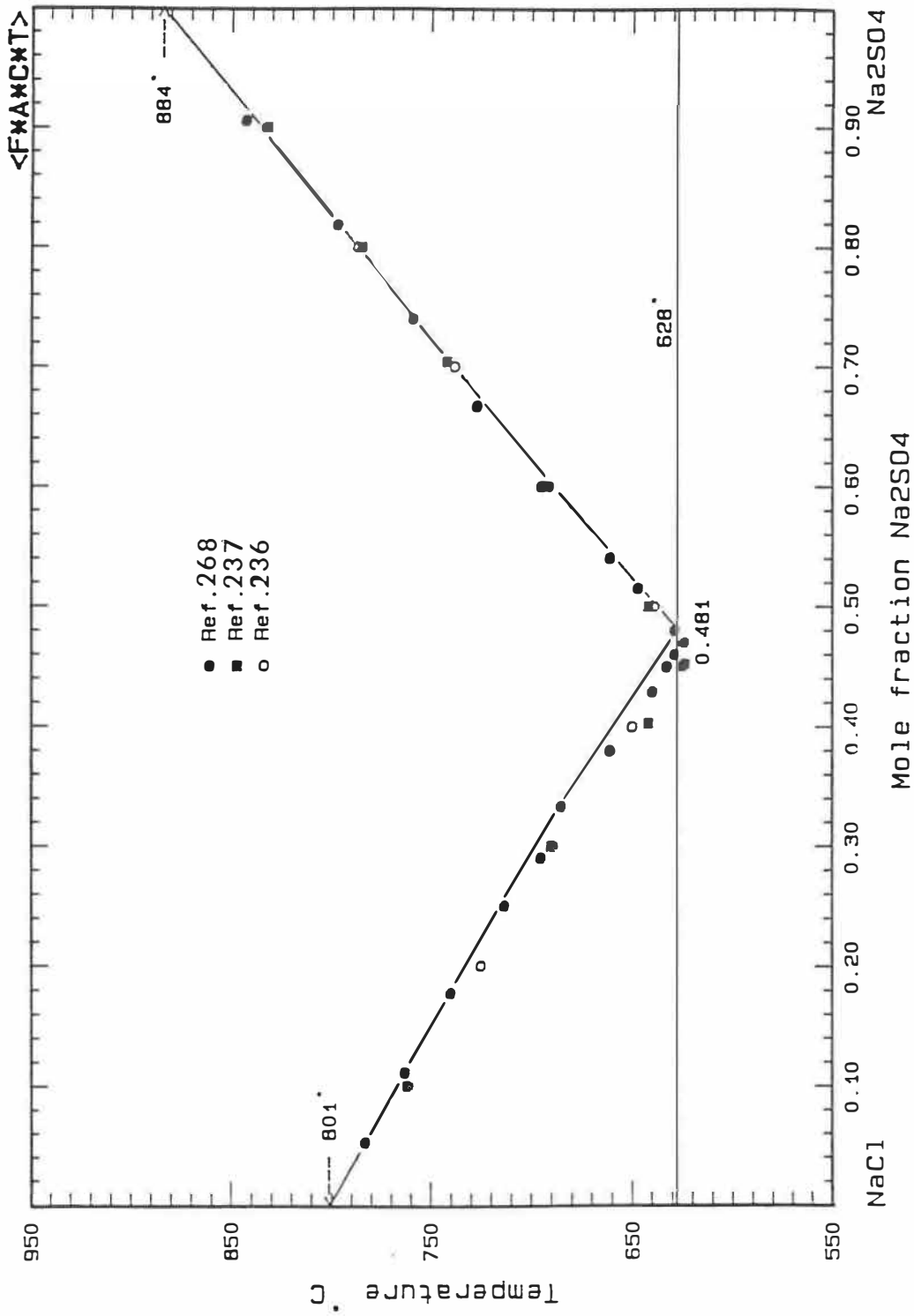


FIGURE 60

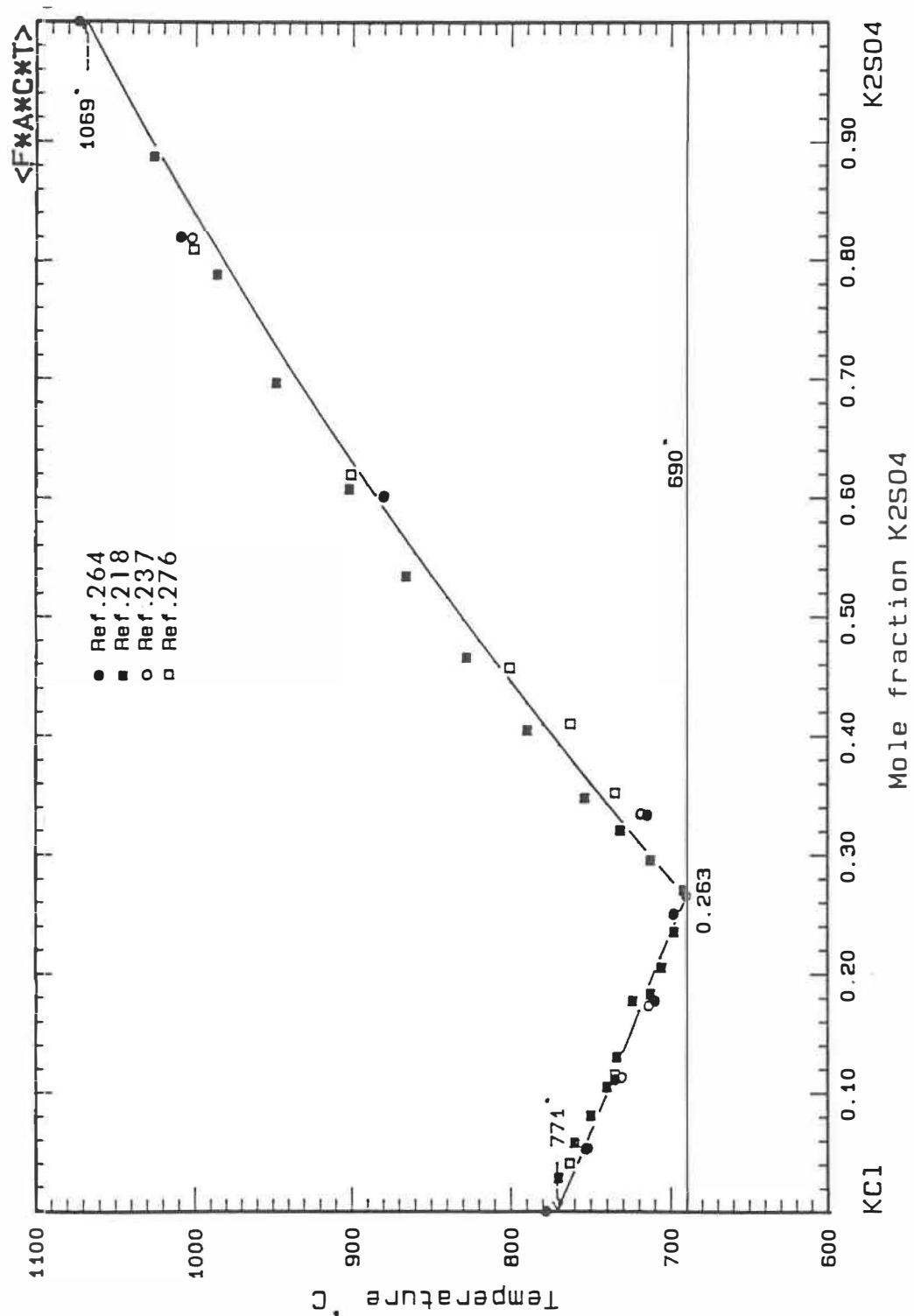


FIGURE 61

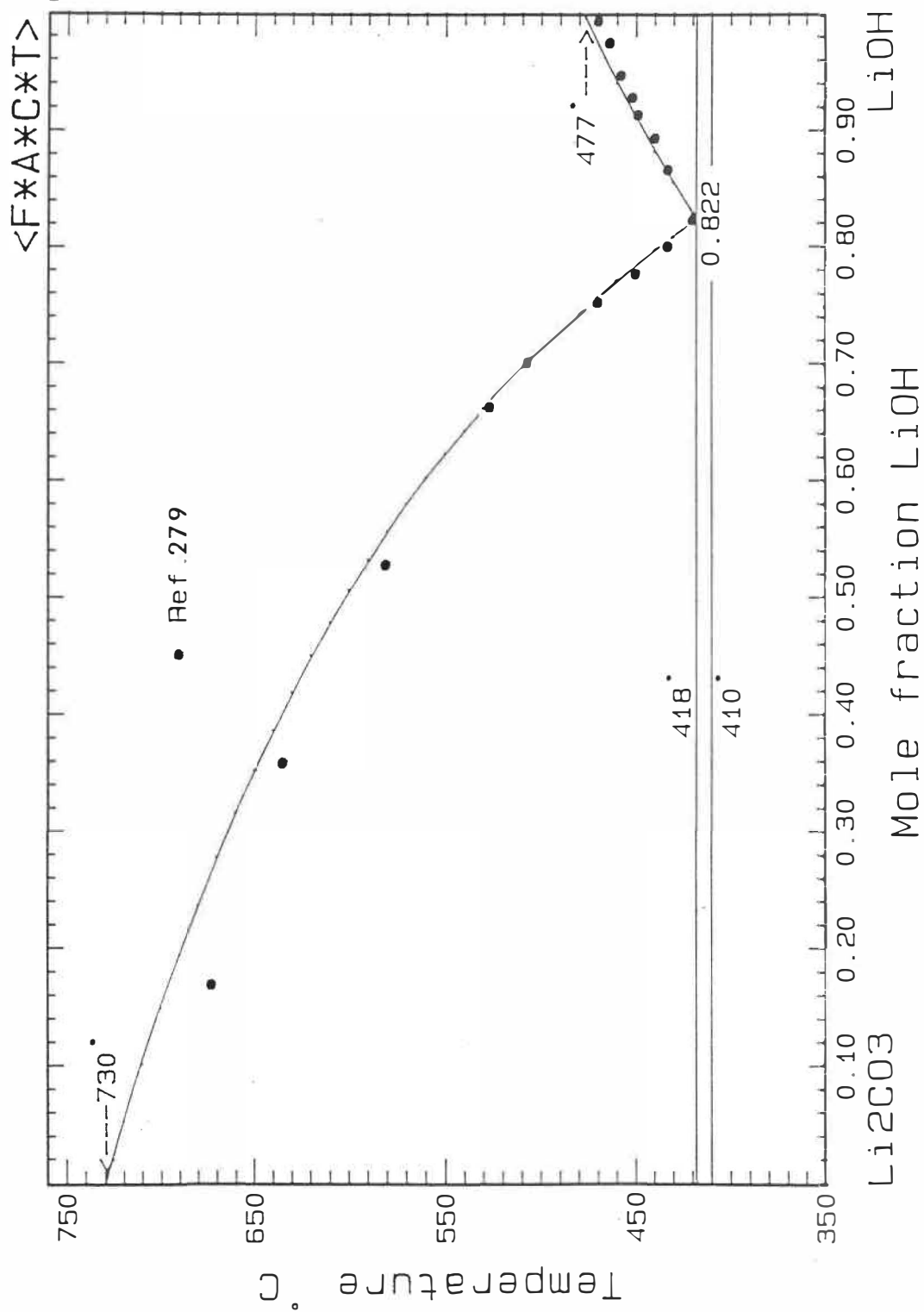


FIGURE 62

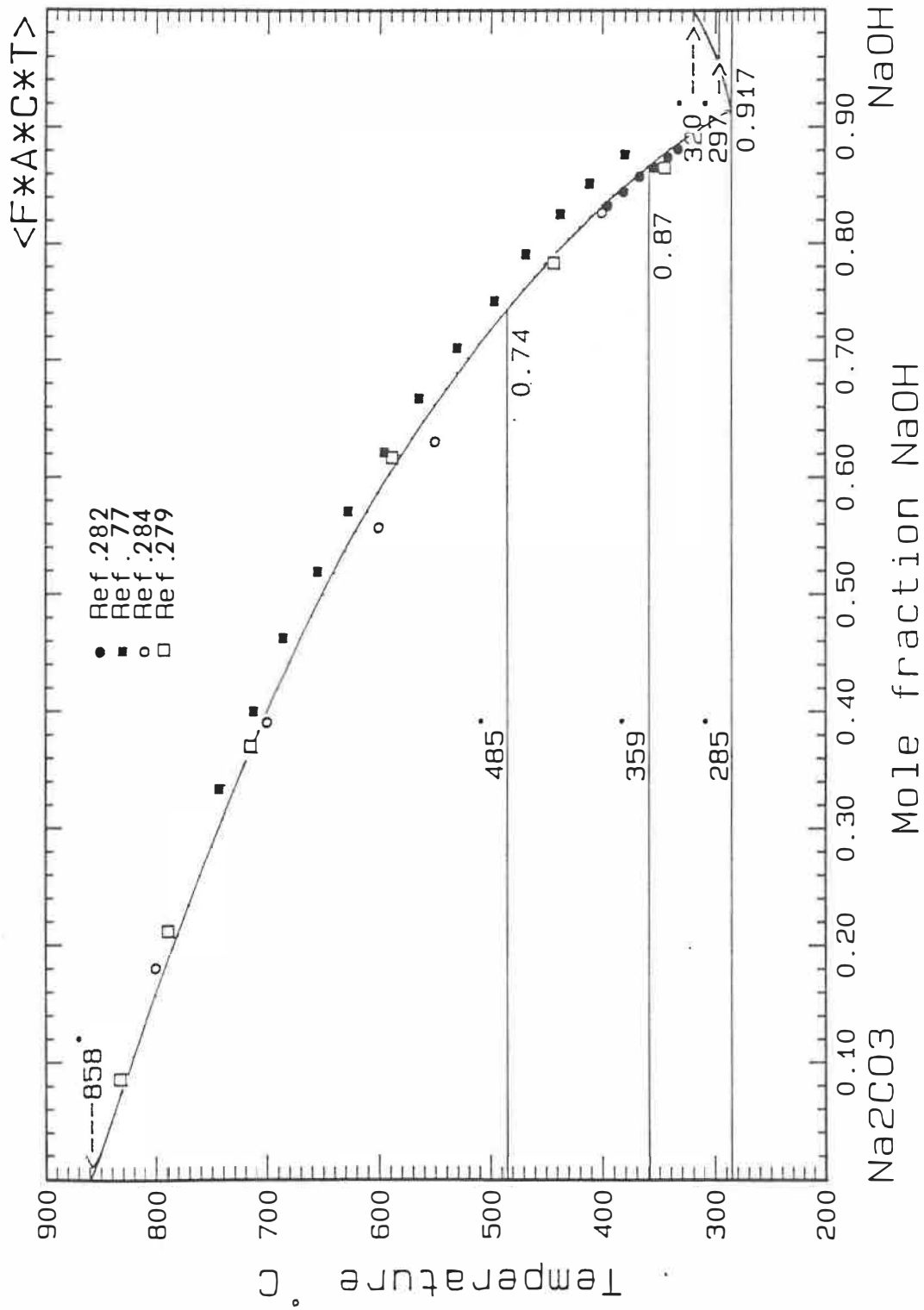


FIGURE 63

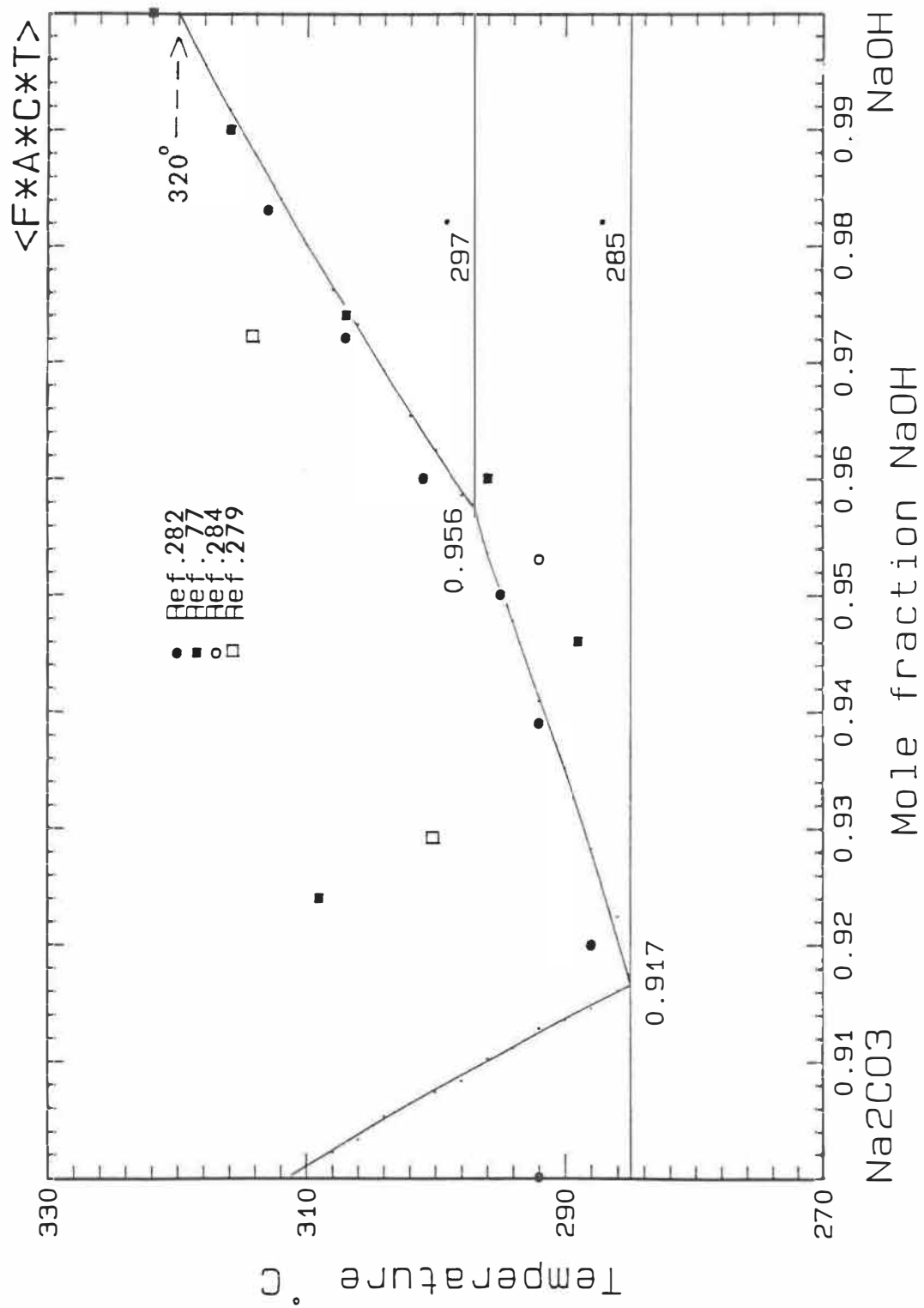


FIGURE 64

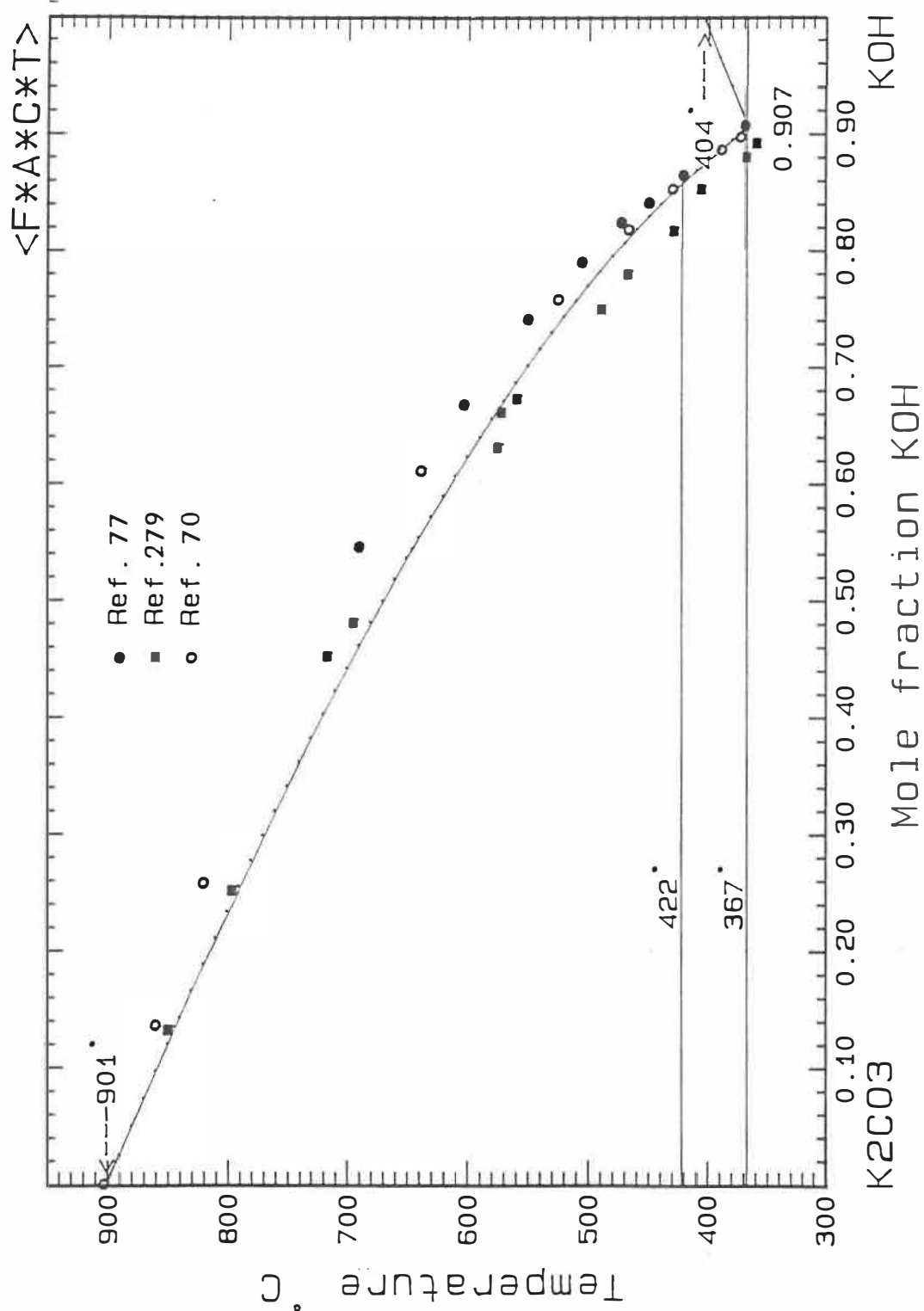


FIGURE 65

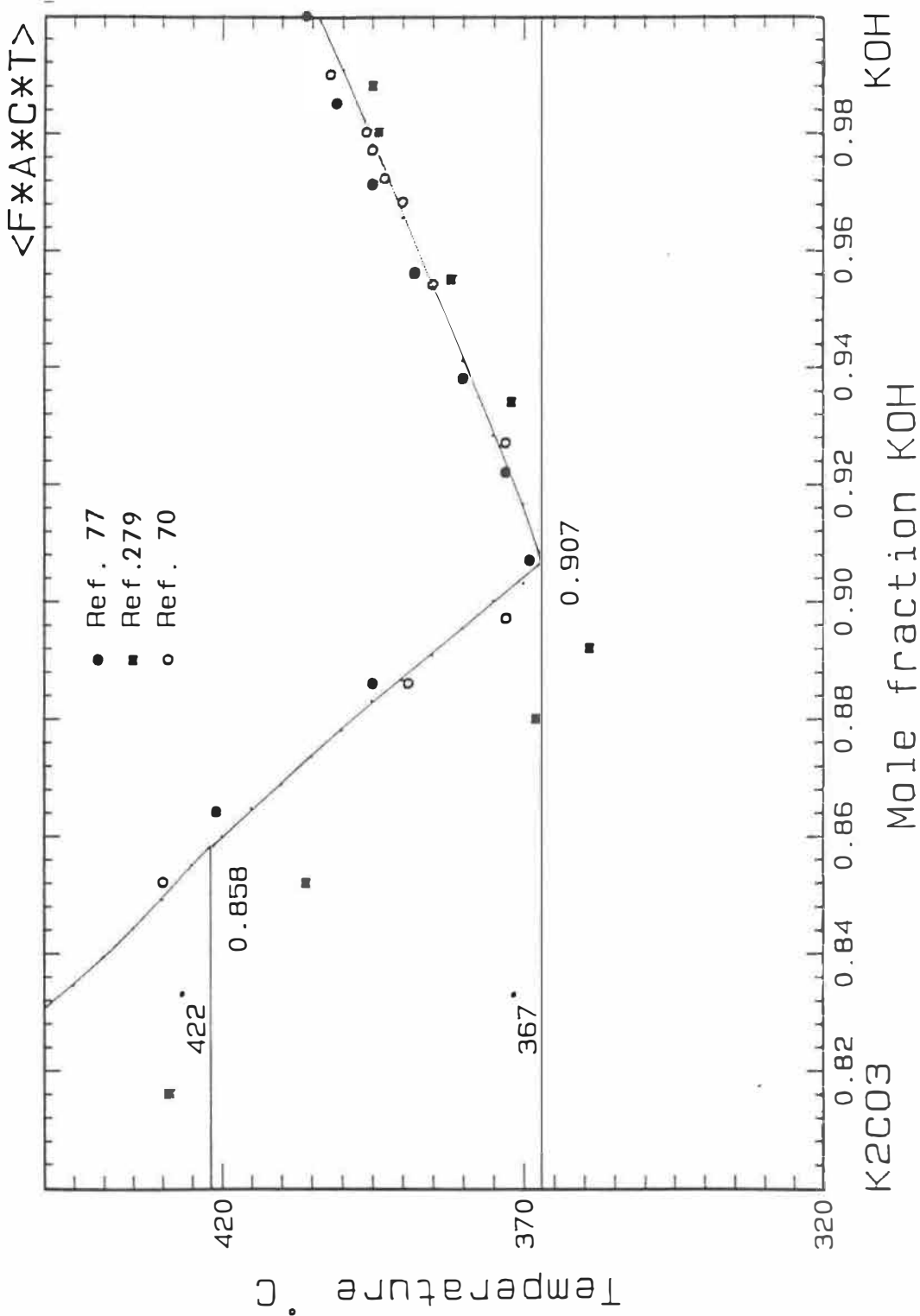


FIGURE 66

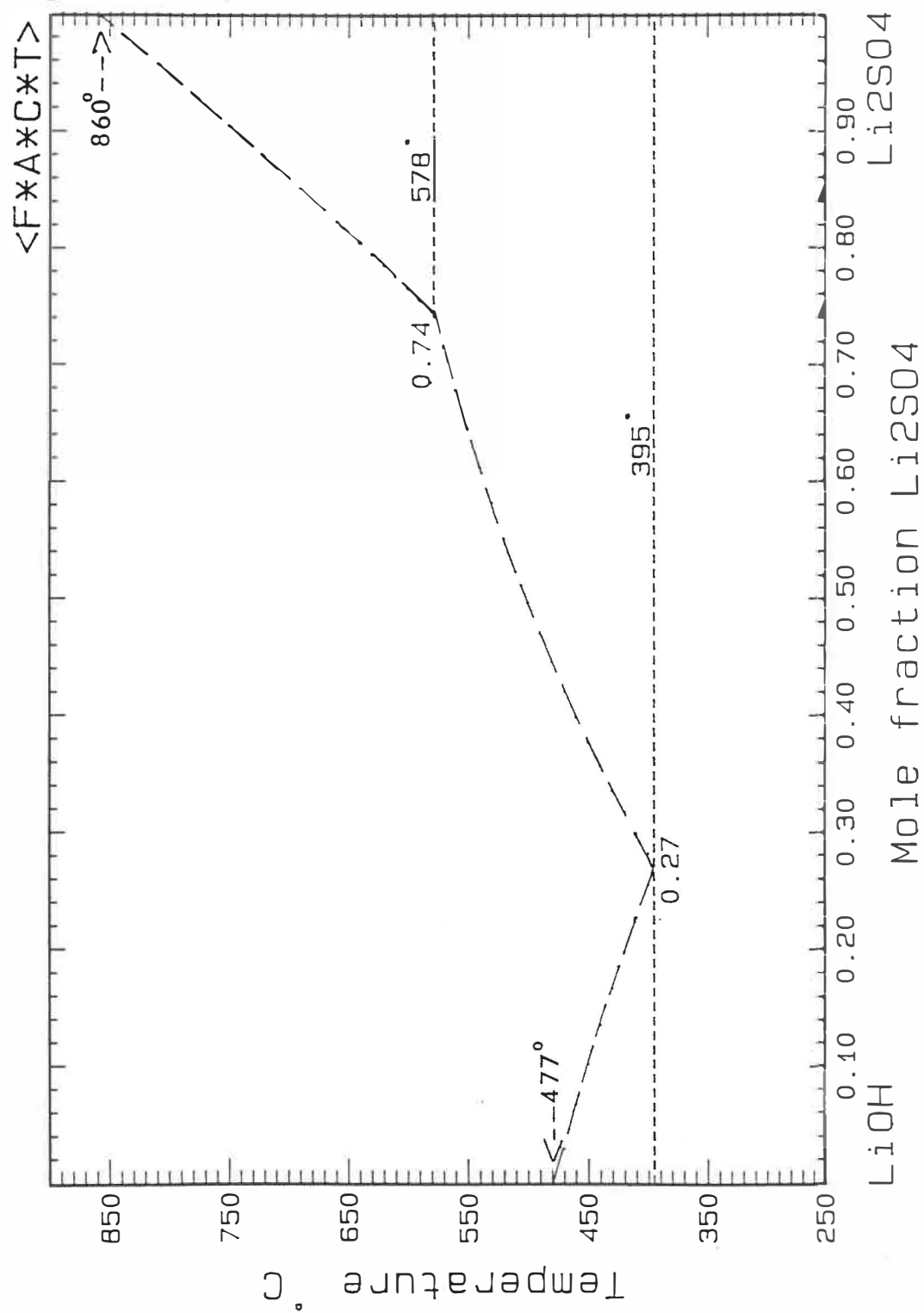


FIGURE 67

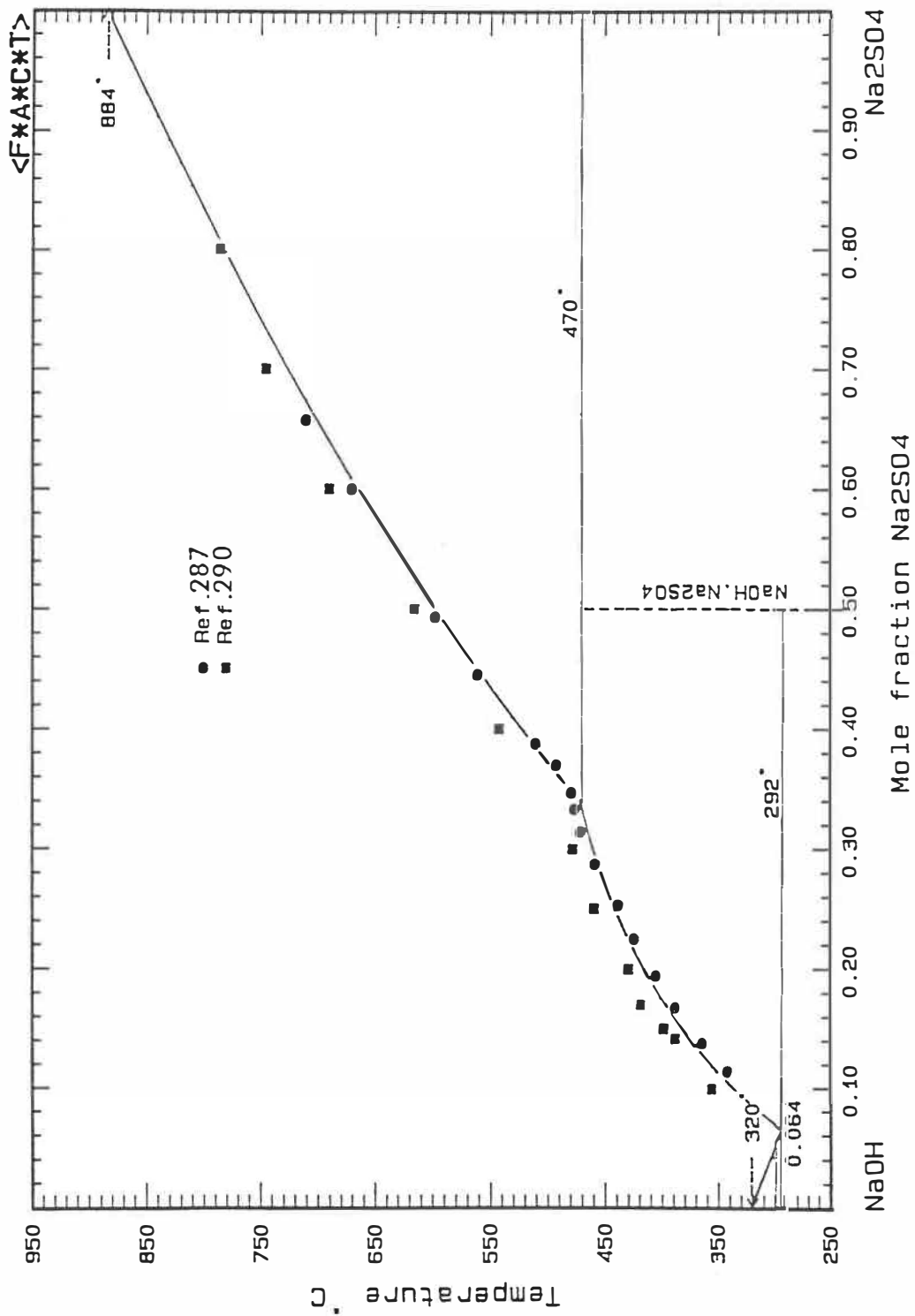


FIGURE 68

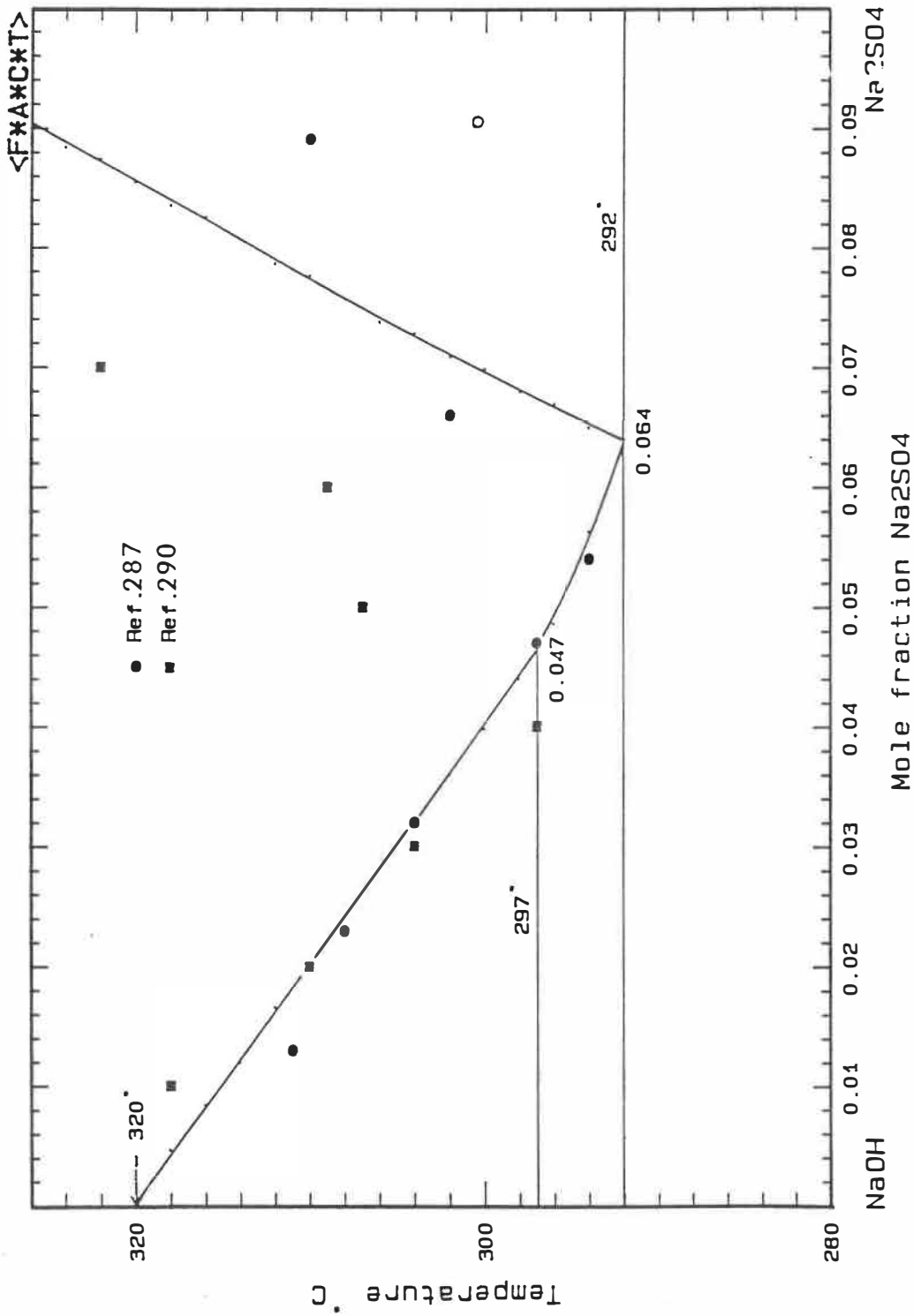
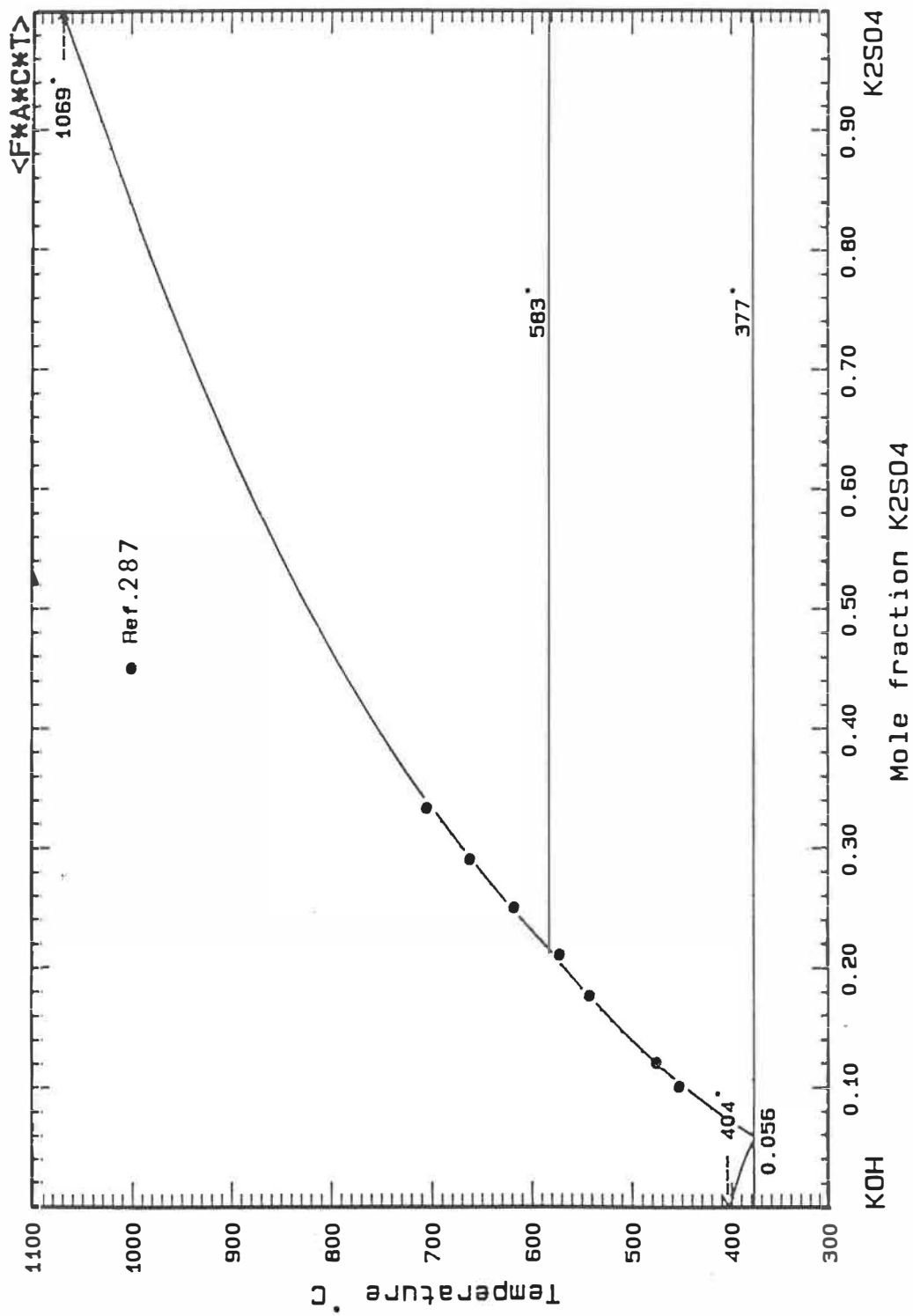


FIGURE 69

FIGURE 70



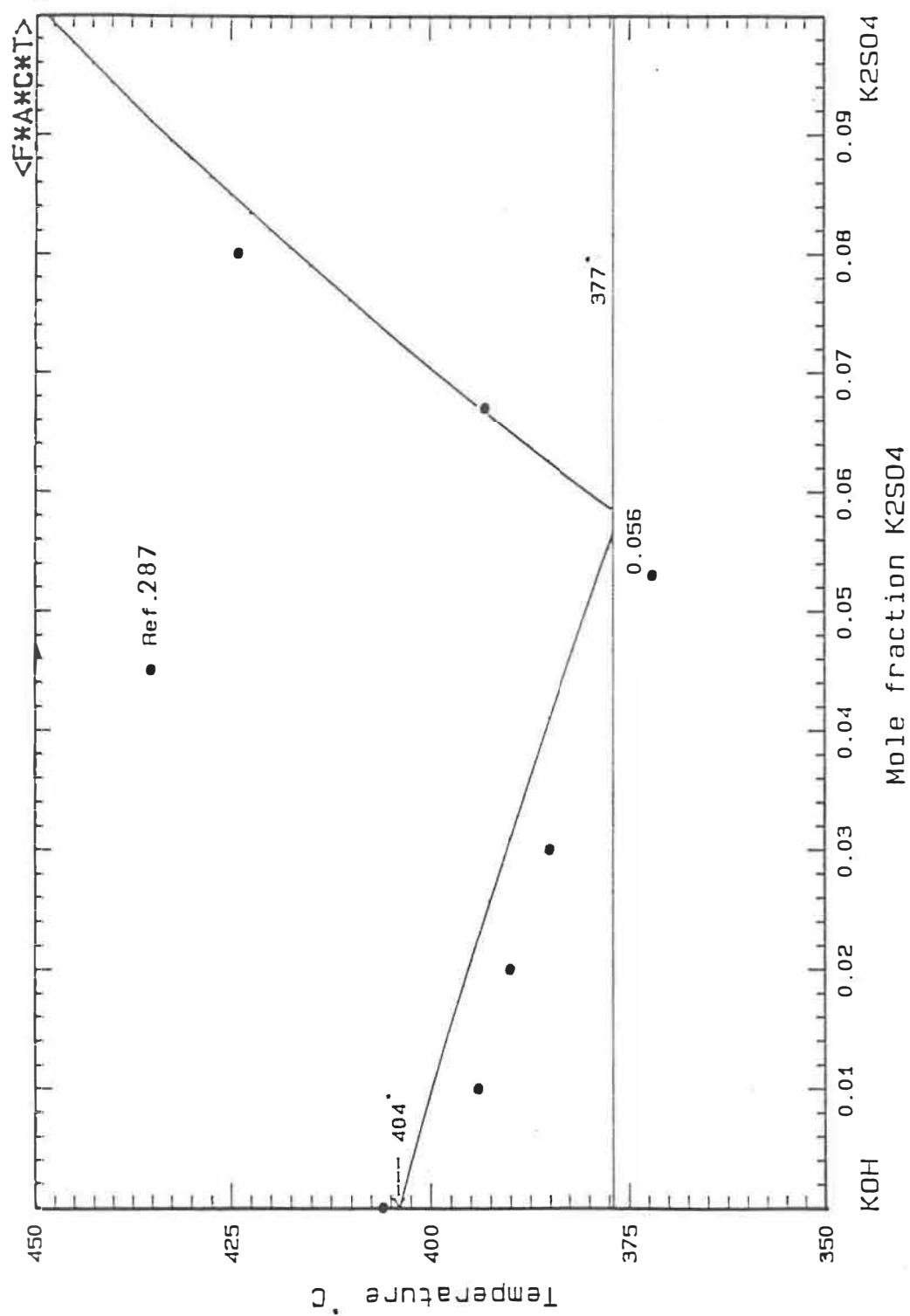


FIGURE 71

CHAPITRE I I

LES DIAGRAMMES TERNAIRES

1. ASPECTS THEORIQUES

Un diagramme ternaire, dans la nomenclature générale, illustre en trois dimensions les domaines d'existence des phases (température, pression et compositions) lorsqu'on mélange trois composés différents. Dans le cas des sels fondus, les trois composés se doivent d'avoir en commun un anion ou un cation. Pour faciliter l'analyse des résultats, nous présenterons dans ce travail les projections polythermiques ainsi que certaines coupes isothermes pour les diagrammes calculés.

Seulement une infime partie des diagrammes ternaires existants ont été étudiés jusqu'à maintenant. Ce phénomène est compréhensible lorsqu'on considère le nombre possible de combinaisons (pour 50 sels, il existe un total de $50!/47!.3!$, i.e. 19600 diagrammes ternaires) et la quantité phénoménale de travail expérimental requise pour caractériser pleinement un système. Depuis les années 50, plusieurs modèles structuraux ont été développés pour permettre d'interpoler les propriétés thermodynamiques des systèmes ternaires à partir des valeurs trouvées dans les diagrammes binaires.

Cinq modèles se sont avérés efficaces lors d'interpolations sur des systèmes de sels fondus additifs. Quatre sont basés sur des constructions géométriques⁽⁵⁻⁸⁾, et le dernier, le "Conformal Ionic Solution" (CIS)⁽⁹⁾ est développé à partir des fondements de la mécanique statistique. Comme l'équation CIS a des bases théoriques, elle devrait en principe être préférée aux autres formalismes. Cependant, sa principale lacune est sa spécificité pour les solutions liquides, puisque ces hypothèses de base ne tiennent plus si l'on veut interpoler des solutions solides. Ce modèle ne sera donc pas utilisé dans ce travail.

Lorsque les propriétés thermodynamiques des binaires sont exprimées sous forme de simples développements polynomiaux, les modèles de Toop⁽⁶⁾ et de Kohler⁽⁵⁾ ont prouvés leur validité. Dans l'approximation symétrique ("Kohler"), l'énergie de Gibbs en excès à un point "p" du maillage est calculée en fonction des propriétés thermodynamiques en excès des binaires aux points a, b et c (voir figure 72)

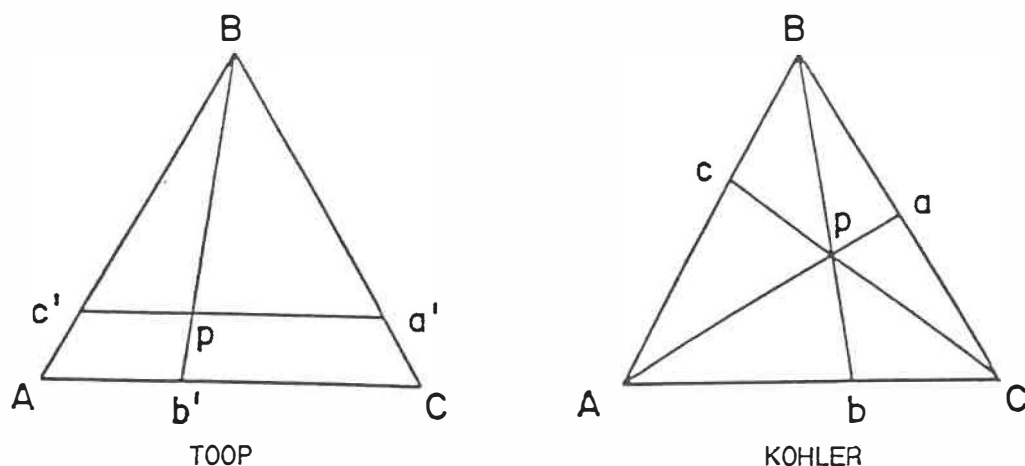


FIGURE 72

$$G_P^E = (1 - x_3)^2 G_a^E + (1 - x_1)^2 G_b^E + (1 - x_2)^2 G_c^E \quad (64)$$

où x_1 , x_2 et x_3 sont les fractions molaires des composés. Dans le cas de l'approximation asymétrique ("Toop"), l'équation est :

$$G_P^E = \frac{x_1}{x_1 + x_3} G_{a'}^E + \frac{x_3}{x_1 + x_3} G_{b'}^E + (1 - x_2)^2 G_c^E, \quad (65)$$

Ces deux équations sont exprimées par mole d'ions n'étant pas en commun.

Ces formulations ont été obtenus à partir de solutions régulières, i.e. qu'elles sont exactes si les propriétés en excès dans les binaires sont exprimées sous forme régulière. Dans le cas des systèmes de sels fondus, on ne s'éloigne jamais suffisamment du caractère régulier pour que l'interpolation cesse d'être valable. En effet, les hypothèses fondamentales du modèle régulier (additivité de l'énergie des liaisons paire par paire, entropie en excès faible) sont satisfaites lorsque les forces coulombiennes prédominent.

L'approximation de Kohler est choisie de préférence lorsque les trois sels à anion ou cation commun ont la même charge, e.g. KCl-LiCl-NaCl. Dans le même ordre d'idées, l'approximation de Toop est utilisée lorsque deux sels ont la même charge, et le troisième, une charge différente (e.g. KCl-MgCl₂-CaCl₂). L'approximation représente alors une interpolation linéaire entre les deux systèmes binaires

asymétriques KCl-MgCl_2 et KCl-CaCl_2 à la même fraction molaire X_{KCl} . Le troisième terme qui est identique à ceux de l'approximation de Kohler constitue la contribution du système symétrique $\text{MgCl}_2\text{-CaCl}_2$.

Les deux autres modèles, ceux de Muggianu⁽³²⁸⁾ et Hillert⁽³²⁹⁾, sont respectivement, l'équivalent des approximations de Kohler et de Toop, à la différence près que ce sont des perpendiculaires aux côtés qui sont tracées plutôt que des segments partant du coin opposé. L'expérience a montré que les résultats obtenus étaient pratiquement identiques dans un cas comme dans l'autre. La complexité mathématique étant la même, il n'y a donc aucun avantage à utiliser ces dernières approximations à la place de celles de Kohler et Toop.

Lorsque des résultats expérimentaux fiables sont disponibles pour un système ternaire, et qu'il existe une légère différence entre les diagrammes calculé et mesuré, il est possible d'améliorer la concordance entre les deux en ajoutant un terme ternaire de la forme $\lambda X_1 X_2 X_3$. La valeur du coefficient λ n'est pas optimisée, elle est évaluée par essais et erreurs. Il entre dans les projets du CRCT d'écrire un programme permettant l'optimisation de ces coefficients ternaires.

Il est donc possible, en combinant les expérimentations et l'analyse par ordinateur, de réduire grandement le travail nécessaire à caractériser un système ternaire.

2. PRINCIPES DE FONCTIONNEMENT DE TERNFIG

Le triangle de composition du système ternaire est subdivisé en une multitude de points constituant un maillage. Le programme se déplace point par point et trouve les deux phases qui sont les plus stables à chacun d'entre eux. La procédure serait relativement longue si on devait considérer toutes les paires de phases possible. Ainsi, le programme de calcul des diagrammes ternaires, appelé TERNFIG, emploie plutôt la technique de la phase de référence, c'est-à-dire dire que l'utilisateur détermine la phase de référence (habituellement la solution liquide) et que le programme trouve la phase, parmi toutes les autres, avec laquelle elle est la plus stable.

Si l'utilisateur veut obtenir un diagramme subsolidus en plus de la section liquide-solide, il doit calculer à nouveau un deuxième diagramme avec une phase solide comme phase de référence.

A chaque point du maillage, la même démarche se répète. TERNFIG fixe la composition de la phase de référence (appelons-la liquide pour faciliter les explications) et trouve l'autre extrémité de la ligne de conjugaison pour chaque phase solide en égalisant les activités des trois composants par la méthode de Newton-Raphson. La ligne de conjugaison stable pour la phase liquide est tout simplement celle dont la température d'équilibre est la plus élevée.

Le programme se rappelle quelle phase solide précipite d'un point à l'autre. Ainsi, lorsqu'une phase différente de la précédente précipite, une itération plus poussée est effectuée pour trouver la position exacte de l'invariant. De même, il calculera les isothermes et les sections isothermes, si désiré, par différences divisées entre les points du maillage.

L'intersection d'une lacune de miscibilité et du liquidus peut également être calculée. Lorsque la ligne de conjugaison stable est trouvée, le programme vérifie si, à cette température, la tangente de la courbe d'énergie libre du liquidus à ce point du maillage croise cette dernière courbe à une autre composition.

Les calculs terminés, la projection polythermique apparaît à l'écran. La projection polythermique ainsi que les section isothermes peuvent ensuite être dessinées sur table graphique : l'utilisateur choisit alors la dimension de chaque arête du triangle de composition afin de mieux comparer les diagrammes calculé et mesuré.

3. DIAGRAMMES CALCULES

Le travail sur les diagrammes ternaires a été effectué en collaboration avec le docteur James Sangster. Seuls quelques exemples seront présentés dans ce mémoire, mais la totalité du projet sera publiée dans l'édition 88 du livre "Phase Diagrams for Ceramists", publié par l'American Ceramic Society, Columbus. De plus, les diagrammes binaires optimisés proviennent d'une analyse systématique de tous les systèmes de sels fondus alcalins-halogénures dans le cadre d'un projet pour l'American Ceramic Society⁽²⁹⁹⁾.

Le lecteur peut remarquer que les diagrammes ternaires calculés ici ne font pas appel aux optimisations des systèmes binaires présentées au Chapitre I de ce mémoire. Une recherche bibliographique permettant de recenser l'ensemble des travaux expérimentaux traitant des systèmes ternaires pouvant être interpolés, à partir des systèmes binaires étudiés au Chapitre I, est en cours. Un travail similaire à celui réalisé ici sera entrepris par la suite.

Six systèmes ternaires sont exposés. Les diagrammes calculés (à partir des interpolations géométriques) et mesurés sont présentés dans chaque cas.

Deux études sont disponibles pour le système KF-LiF-NaF. La première effectuée par Bergman et Dergunov⁽³⁰⁰⁾ propose un eutectique ternaire à une composition de $X_{KF} = 0,42$, $X_{LiF} = 0,47$, $X_{NaF} = 0,12$

et à une température de 454 °C. L'autre référence⁽³⁰¹⁾ propose la même composition et une température de 457 °C. Les points de fusion des sels purs sont exacts à 6° près⁽³⁰⁰⁾, et les températures des eutectiques binaires sont à moins de 10° des évaluations critiques. L'interpolation de Kohler a été utilisée pour calculer le diagramme, et il en résulte un eutectique ternaire à la composition $X_{KF} = 0,40$, $X_{LiF} = 0,49$, $X_{NaF} = 0,11$, à la température de 463°C. Un facteur correctif ternaire n'est pas justifié étant donné que les systèmes binaires ne sont pas exacts. Les phases solides en équilibre avec le liquide sont: le sel pur LiF; une solution solide binaire contenant jusqu'à 5% molaire de NaF dans KF; une solution solide binaire contenant jusqu'à 8,5% molaire de LiF dans NaF.

La déviation maximum entre le diagramme calculé et le diagramme réel est probablement de $\pm 10^\circ$.

Trois analyses expérimentales ont été recensées⁽³⁰²⁻³⁰⁴⁾ pour le système KCl-LiCl-NaCl. Les trois mentionnent un eutectique ternaire. Les deux premières études^(302,303) rapportent la même composition ($X_{KCl} = 0,36$, $X_{LiCl} = 0,55$, $X_{NaCl} = 0,09$) et la même température (346 °C). La dernière référence ne précise aucune température, mais donne une composition légèrement différente pour cet eutectique ternaire $X_{KCl} = 0,37$, $X_{LiCl} = 0,55$, $X_{NaCl} = 0,08$. Les températures de fusion pour les sels purs sont en deçà de 4°, et les diagrammes binaires⁽³⁰⁴⁾ en deçà de 5°, des valeurs acceptées ou calculées.

En utilisant l'approximation de Kohler, l'eutectique ternaire calculé est à la même composition que dans les références (302,303) et à une température de 343 °C. L'accord entre diagrammes mesurés et ceux calculés est suffisamment bon pour ne pas ajouter de terme ternaire.

La phase liquide peut exister en équilibre avec une solution solide couvrant toute l'étendue des diagrammes binaires LiCl-NaCl et KCl-NaCl. Dans le troisième système binaire, la solubilité de part et d'autre (LiCl dans KCl, et vice-versa.) est faible et a été considérée négligeable dans ces calculs-ci. La solution solide a été interpolée par la méthode de Kohler avec $G^E = 100 X_{KCl}X_{LiCl}$ Kjoules/mol pour le système KCl-LiCl. Cela donne les résultats escomptés (solubilités négligeables) et présentent des courbes du liquidus comparables aux observations de Storokin & al.(304). La solution solide s'étend sur 10% molaire dans le diagramme ternaire près du sel NaCl pur. La déviation maximale se situe autour de ± 20 °C.

Dans le système KBr-LiBr-NaBr, les deux références disponibles(305,306) présentent de grands écarts par rapport aux évaluations critiques effectuées auparavant. Pour Arabadshan et Bergman(305), les points de fusion pour les sels purs diffèrent jusqu'à 4° des valeurs acceptées, et leurs systèmes binaires KBr-LiBr et LiBr-NaBr jusqu'à 20°. Dans le cas des résultats présentés par Diogenov et Ermachkov(306), les écarts sont encore plus marqués: jusqu'à 7° pour les sels purs et jusqu'à 25° pour les systèmes binaires KBr-LiBr et LiBr-NaBr. La référence (305) propose un eutectique ternaire se situ-

ant à la composition $X_{\text{KBr}} = 0,35$, $X_{\text{LiBr}} = 0,575$, $X_{\text{NaBr}} = 0,075$ et à la température 324°C . La deuxième étude affirme plutôt que la température de cristallisation minimale est l'eutectique binaire du système KBr-LiBr, soit 318°C .

L'interpolation du liquide avec la méthode de Kohler présente une température minimum de cristallisation de 328°C à l'eutectique binaire du système KBr-LiBr. La différence entre les diagrammes publiés et calculé ne justifie pas l'inclusion d'un terme correctif ternaire.

A l'instar du diagramme ternaire présenté auparavant, une solution solide complète apparaît dans les systèmes binaires LiBr-NaBr et KBr-NaBr. La même valeur de G^E a été prise ($100 X_{\text{KBr}}X_{\text{LiBr}}\text{kJ/mol}$) et le résultat est semblable (solubilité solide ternaire de 10% molaire dans le coin de NaBr). La déviation maximum est probablement de $\pm 25^\circ\text{C}$.

Le système à cation commun LiBr-LiCl-LiF est décrit comme un minimum par Bergman et Arabadzhan⁽³⁰⁷⁾, dont la composition est $X_{\text{LiBr}} = 0,47$, $X_{\text{LiCl}} = 0,31$ et $X_{\text{LiF}} = 0,22$. Les valeurs expérimentales des points de fusion des sels purs sont différentes de 4° ou moins des valeurs acceptées. Ces auteurs rapportent un système binaire LiCl-LiF avec un eutectique dont la température (488°C) s'écarte grandement de la valeur optimisée (501°C).

Le diagramme a été calculé avec l'approximation de Kohler. La solution solide complète du système binaire LiBr-LiCl a été considérée comme une solution binaire avec une solubilité en LiF négligeable. Le diagramme calculé diffère de 10 à 15° des travaux expérimentaux⁽³⁰⁷⁾. Néanmoins, leurs systèmes binaires s'écartent d'autant des évaluations critiques. Aucun terme correctif ternaire n'a été jugé nécessaire. Le minimum se situe à une composition de $X_{\text{LiBr}} = 0,58$, $X_{\text{LiCl}} = 0,20$, $X_{\text{LiF}} = 22$.

Le diagramme publié présentait des transformations à l'état solide pour les trois sels, mais aucune de ces transformations n'a été établie⁽³⁰⁸⁾. Les phases solides en équilibre avec le liquide sont: le sel pur LiF et la solution binaire de LiBr et LiCl. La déviation maximum est probablement $\pm 15^\circ\text{C}$.

Dans le système NaBr-NaCl-NaF, les points décrivant le liquide⁽³⁰⁹⁾ dans les binaires ne coïncident pas avec les diagrammes optimisés. La différence peut atteindre 15°. Cependant, la température de l'eutectique du système binaire NaBr-NaF est correcte même si les températures de fusion pour les deux sels purs sont respectivement 6° et 7° à l'écart des valeurs acceptées.

Encore une fois, la méthode d'interpolation de Kohler a été utilisée. La solution solide du système binaire NaBr-NaCl a été considérée comme une solution régulière avec une solubilité négligeable de NaF. Les résultats calculés sont satisfaisants compte tenu des

erreurs expérimentales, un terme ternaire n'a donc pas été inclus. Les phases solides en équilibre avec le liquide sont: le sel pur NaF et la solution binaire de NaBr et NaCl. La déviation maximum est probablement $\pm 10^\circ$

Les travaux de Polyakov⁽³⁰⁹⁾ ne sont pas plus près des résultats acceptés dans le système KBr-KCl-KF que dans le système précédent NaBr-NaCl-NaF. La température des eutectiques des systèmes binaires KBr-KF et KBr-KCl sont exactes malgré des erreurs pouvant atteindre 7° dans les températures de fusion des sels purs et 10° dans les points du liquidus.

Le diagramme ternaire a été calculé en utilisant l'approximation de Kohler pour le liquide. La différence entre les diagrammes calculé et mesuré ne justifie pas un terme ternaire étant donné la validité incertaine des expériences. Les phases solides en présence avec le liquide sont les mêmes que dans les deux cas précédents : une solution binaire composée de KBr et de KCl avec une solubilité négligeable de KF, et le sel pur KF. La déviation maximum est probablement de $\pm 10^\circ$.

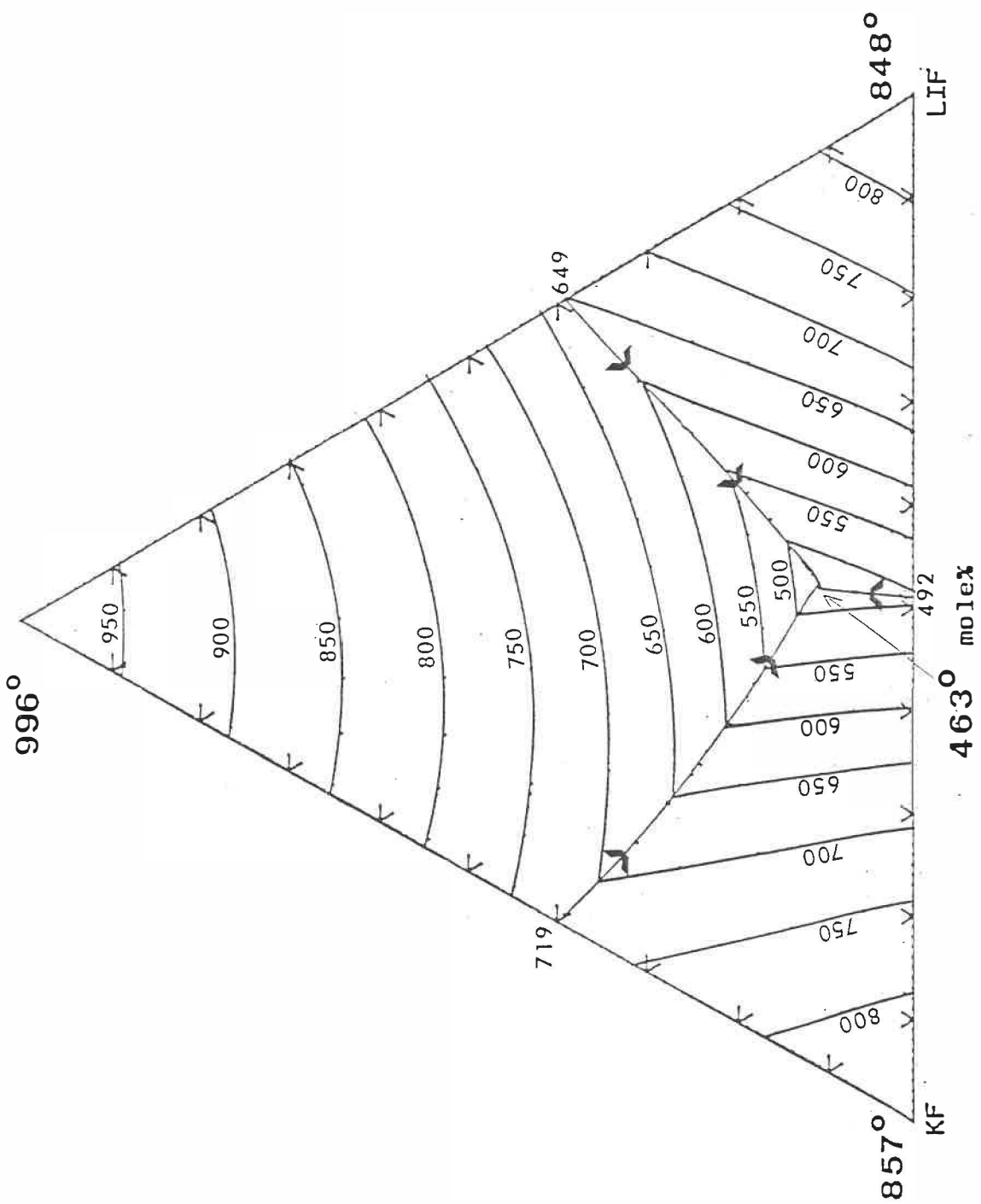


Figure 73

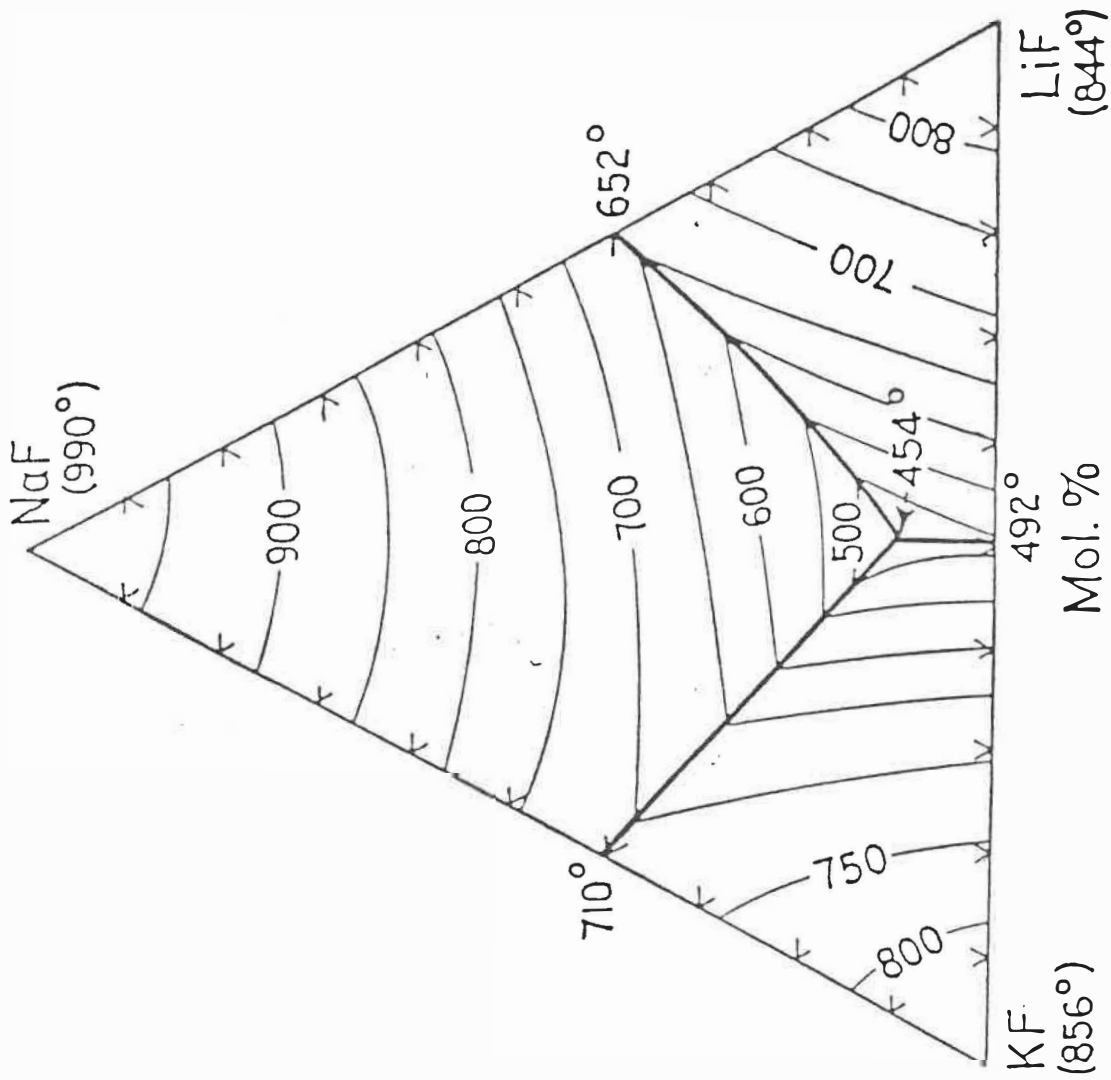


Figure 74

Diagramme tiré de la référence (300)

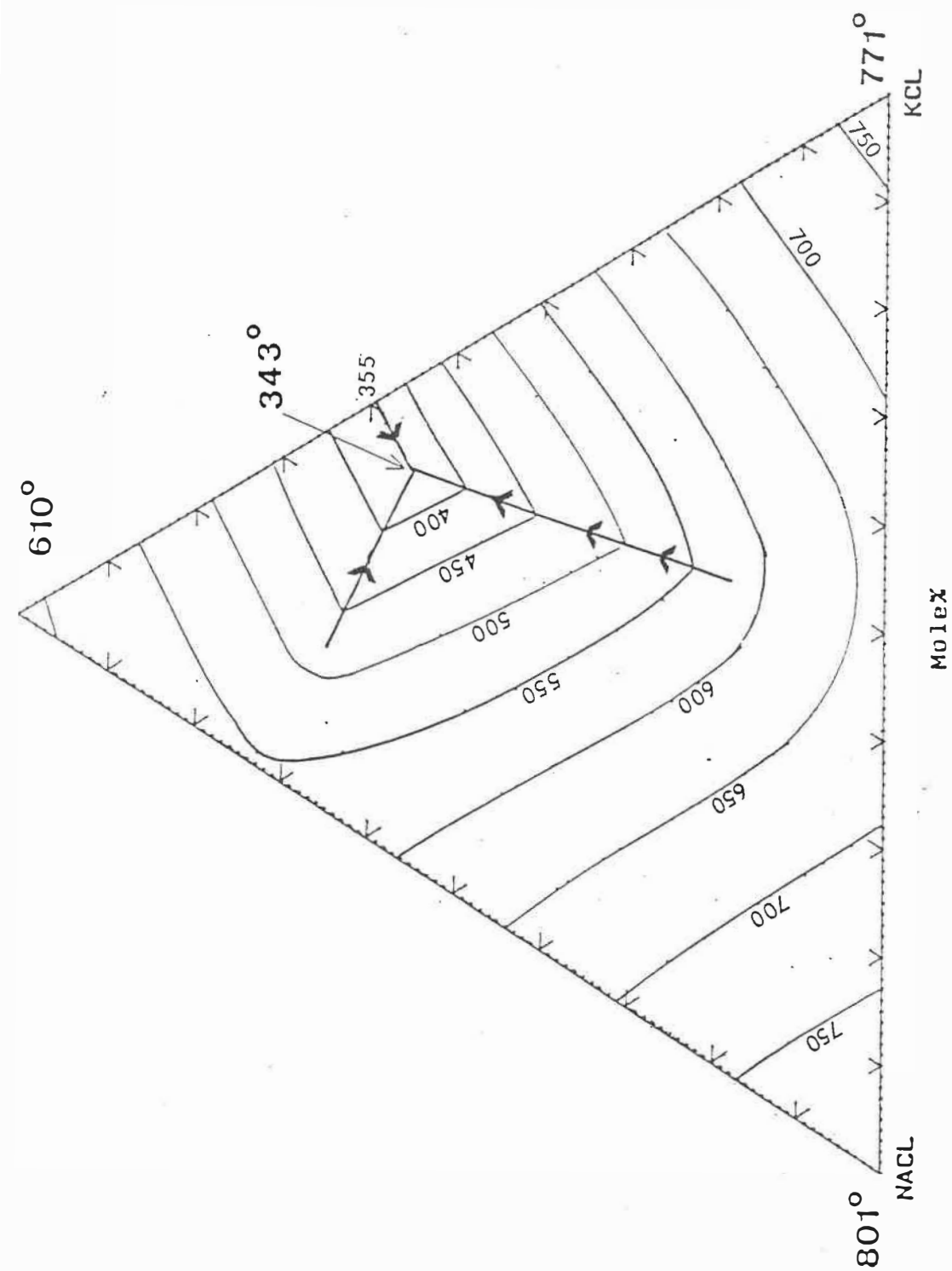


Figure 75

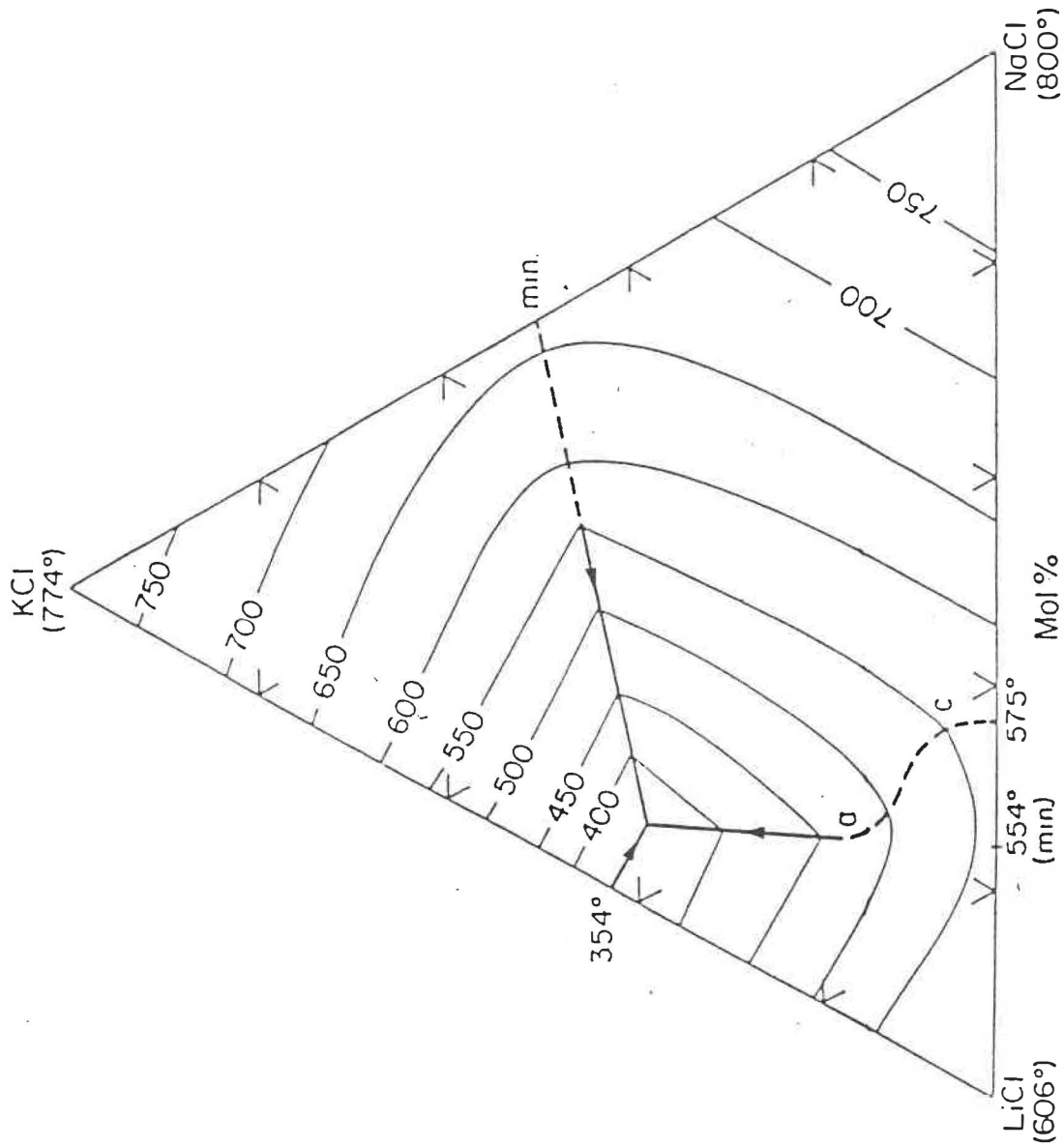


Figure 76

Diagramme tiré de la référence (304)

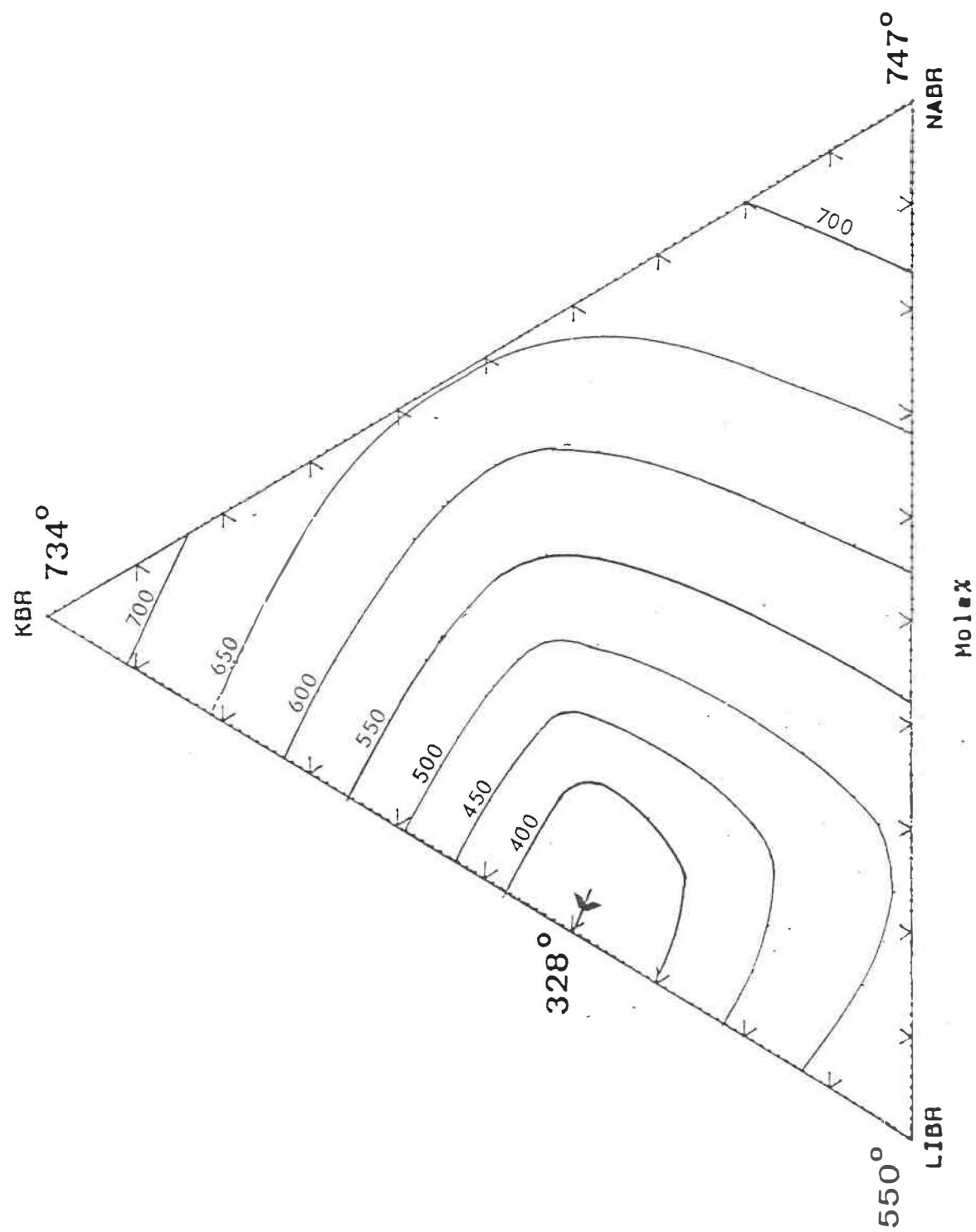


Figure 77

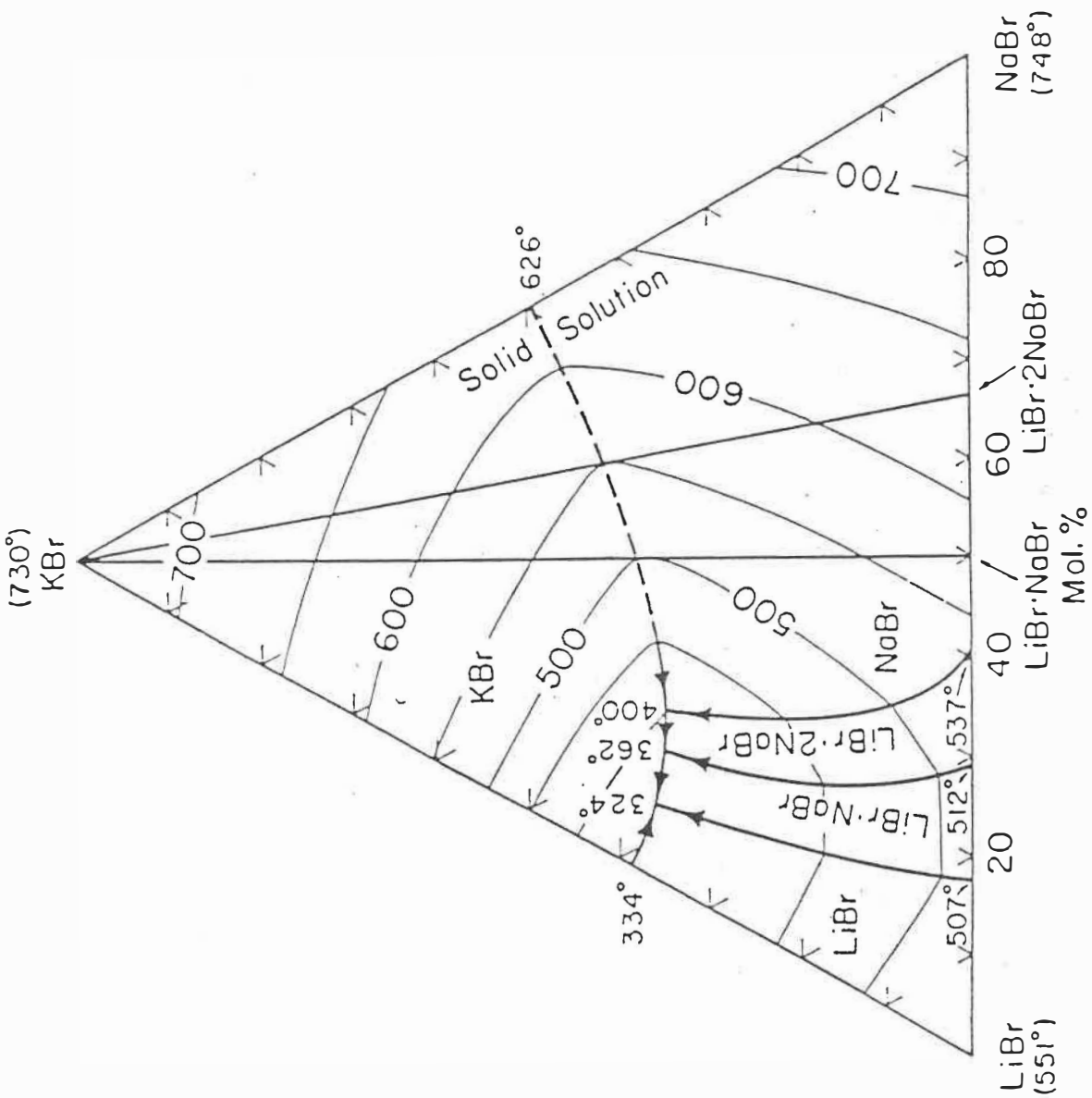


Figure 78

Diagramme tiré de la référence (305)

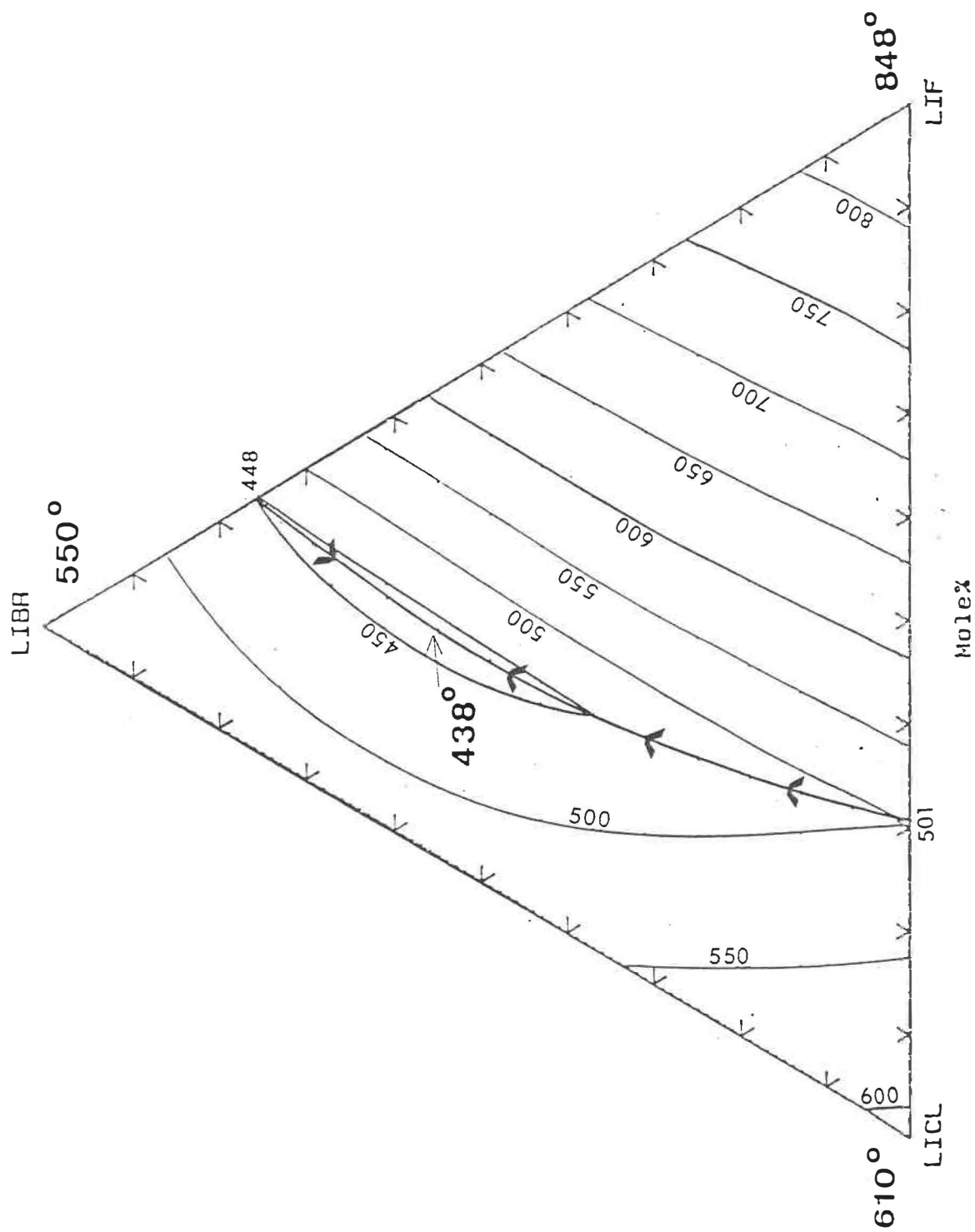


Figure 79

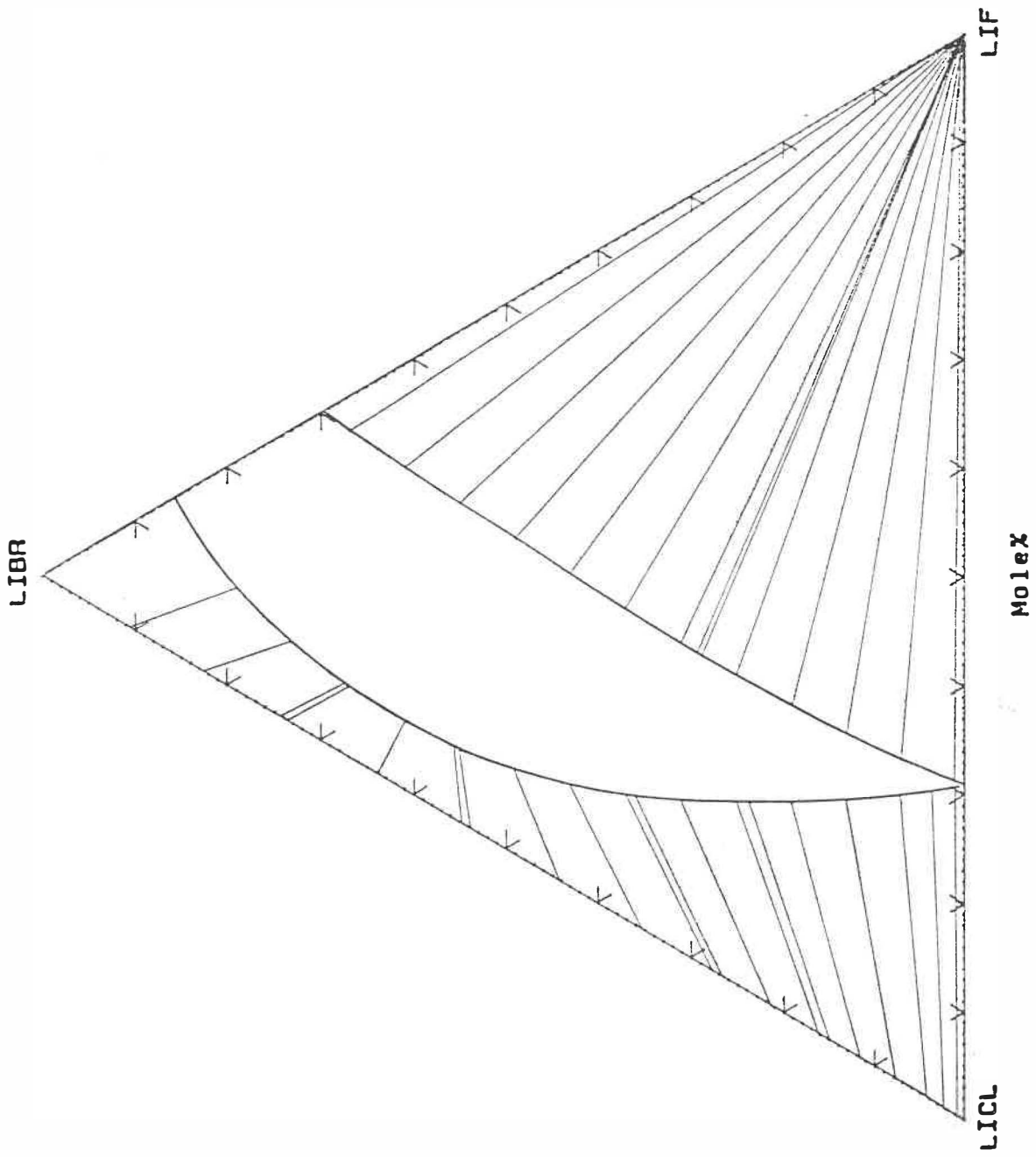


Figure 81

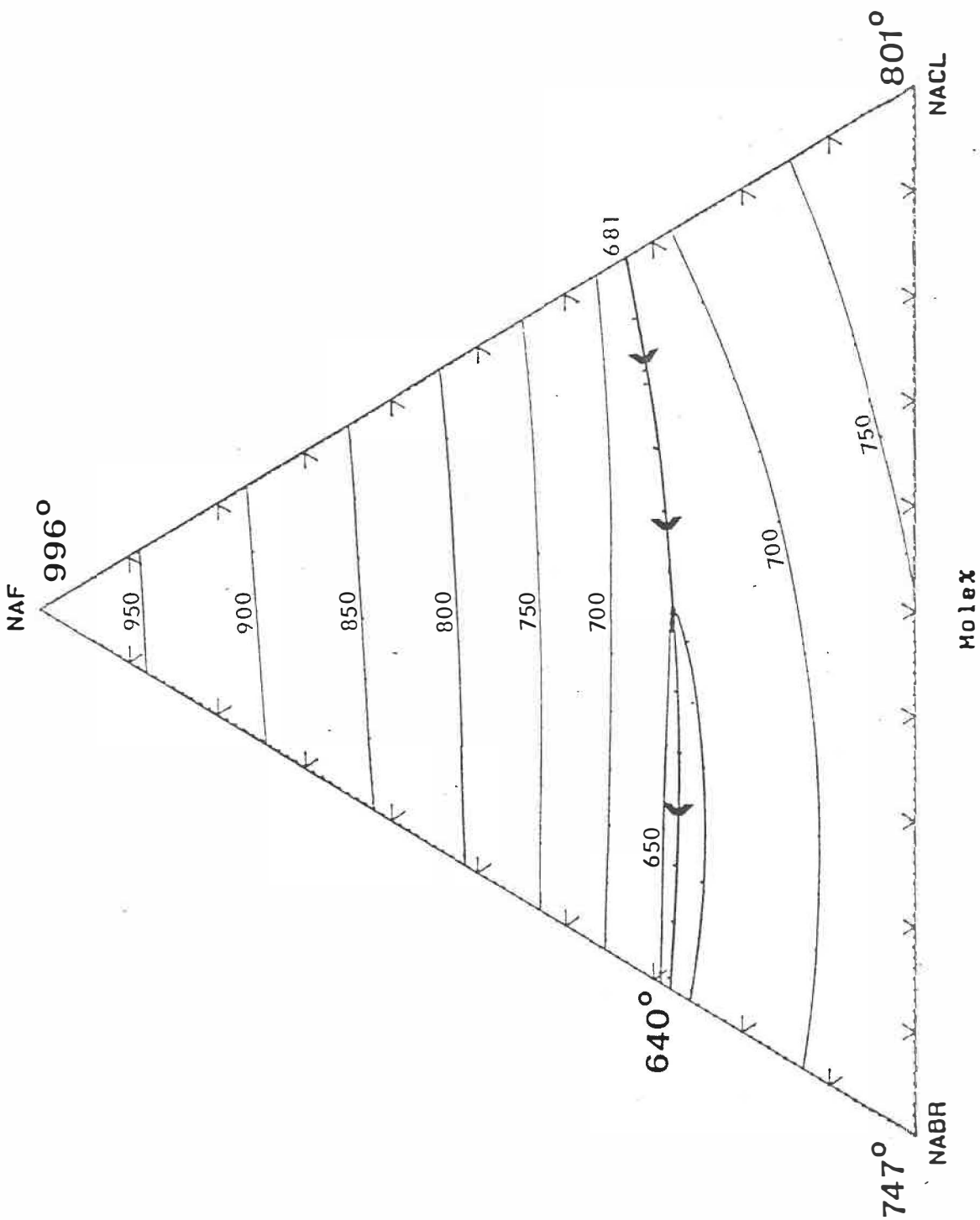


Figure 82

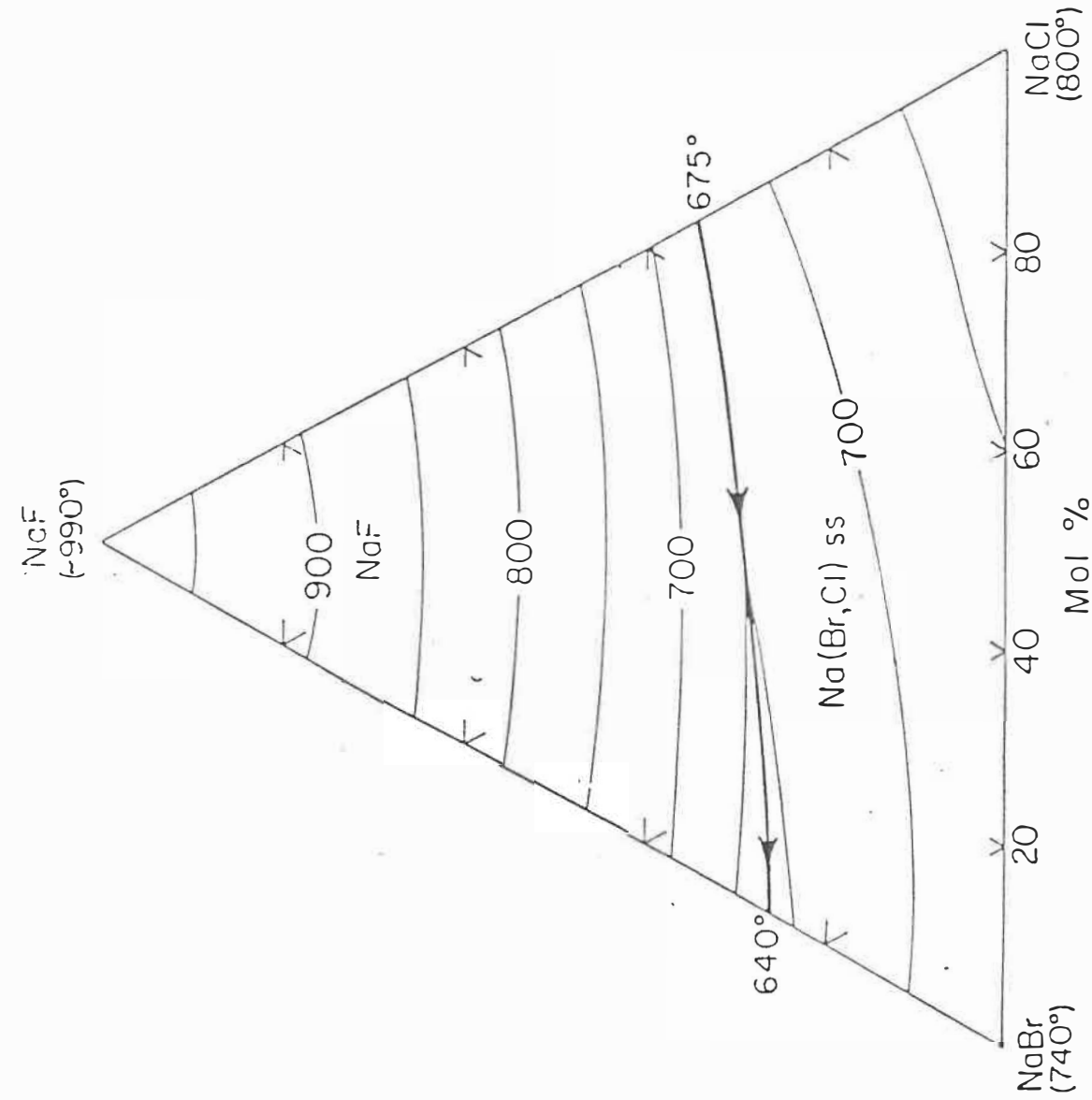


Figure 83

Diagramme tiré de la référence (309)

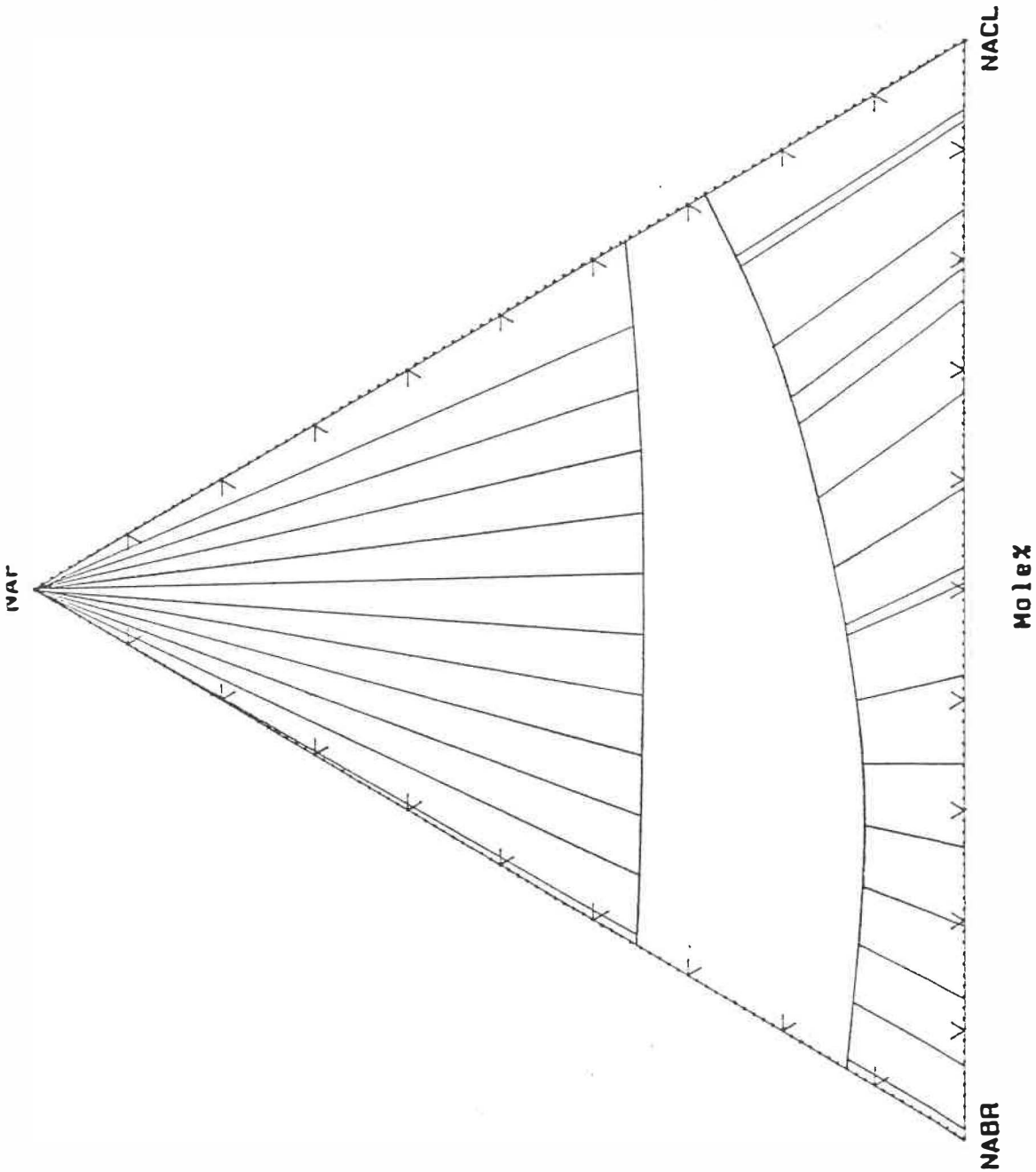


Figure 84

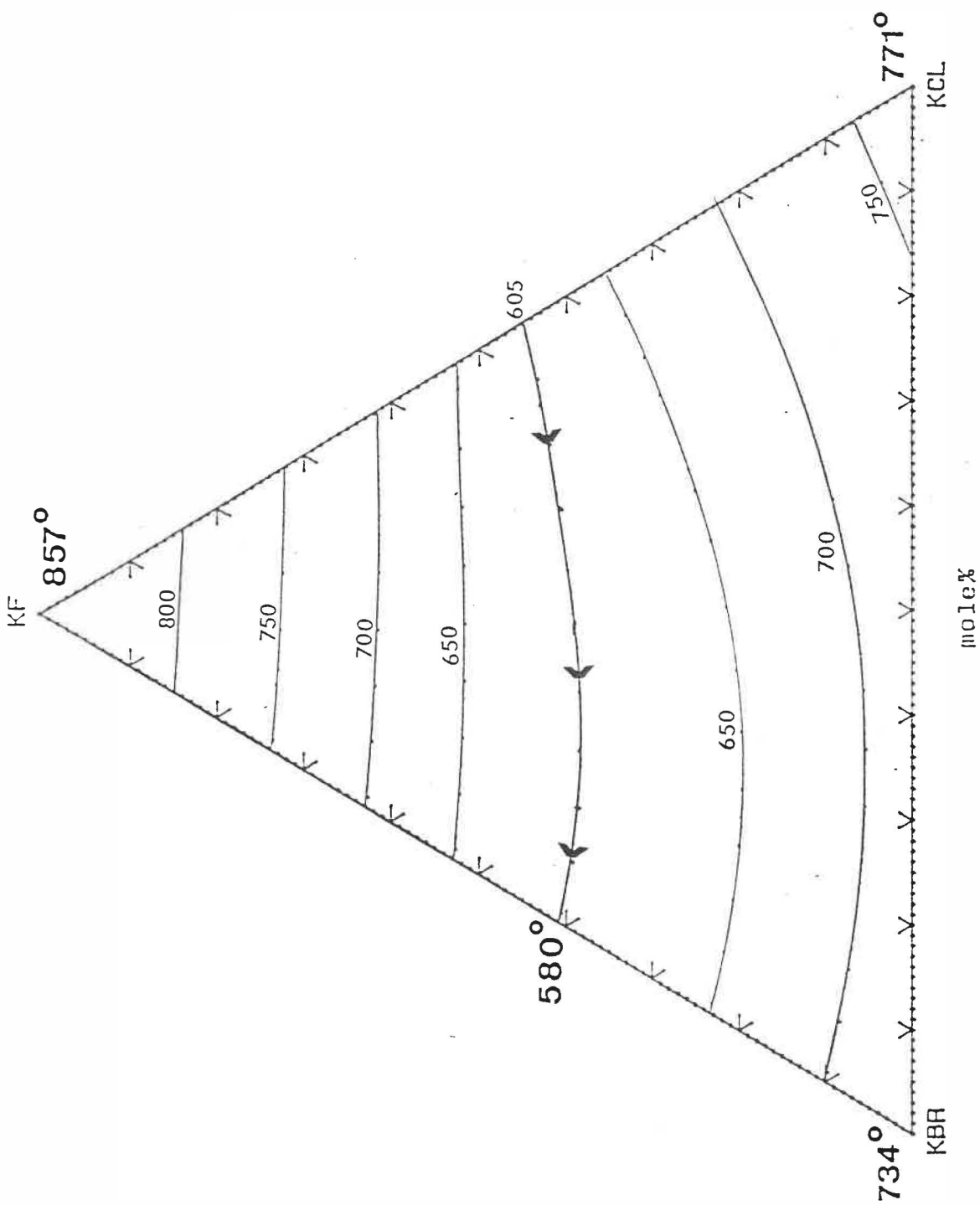


Figure 85

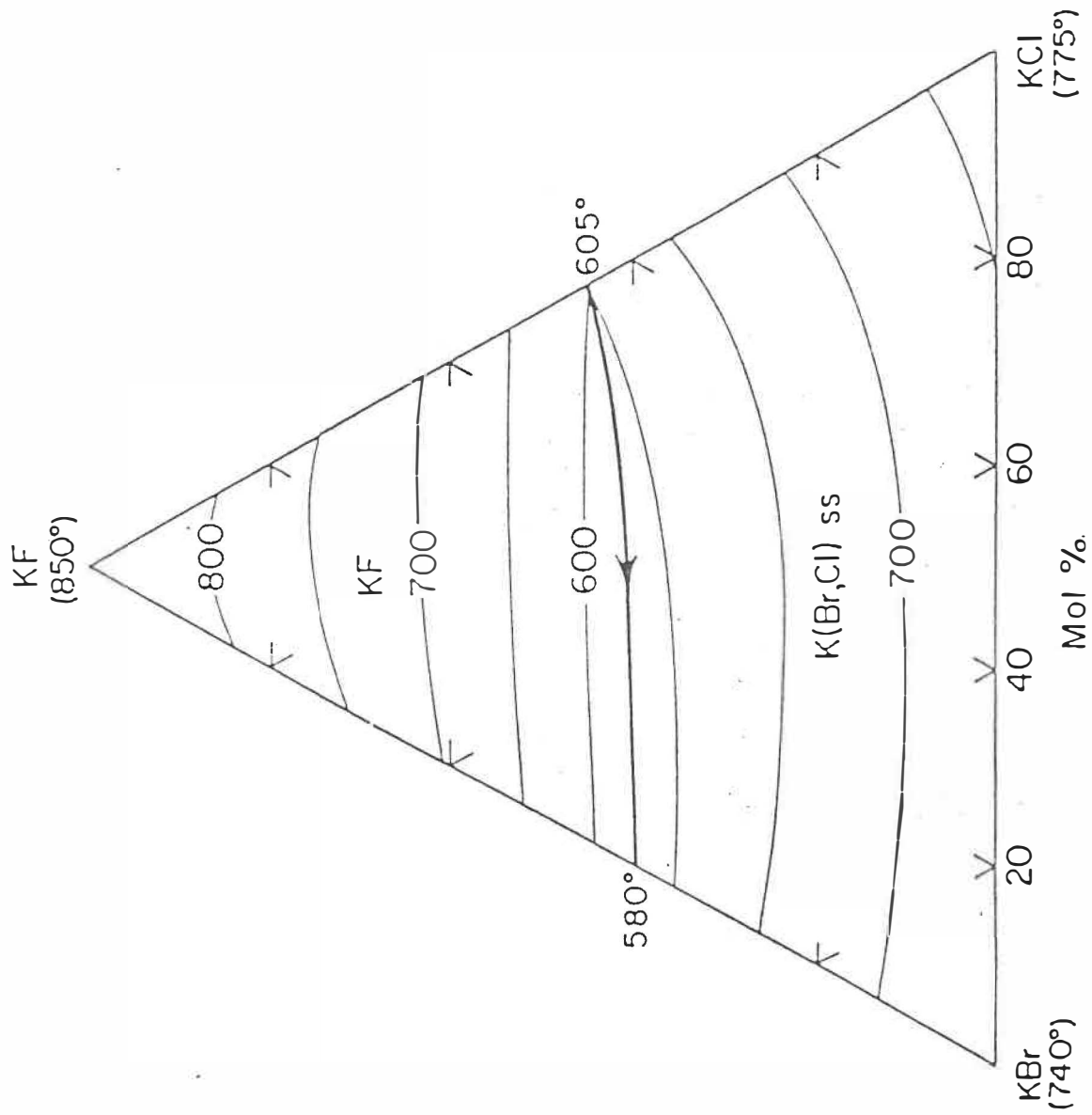


Figure 86

Diagramme tiré de la référence (309)

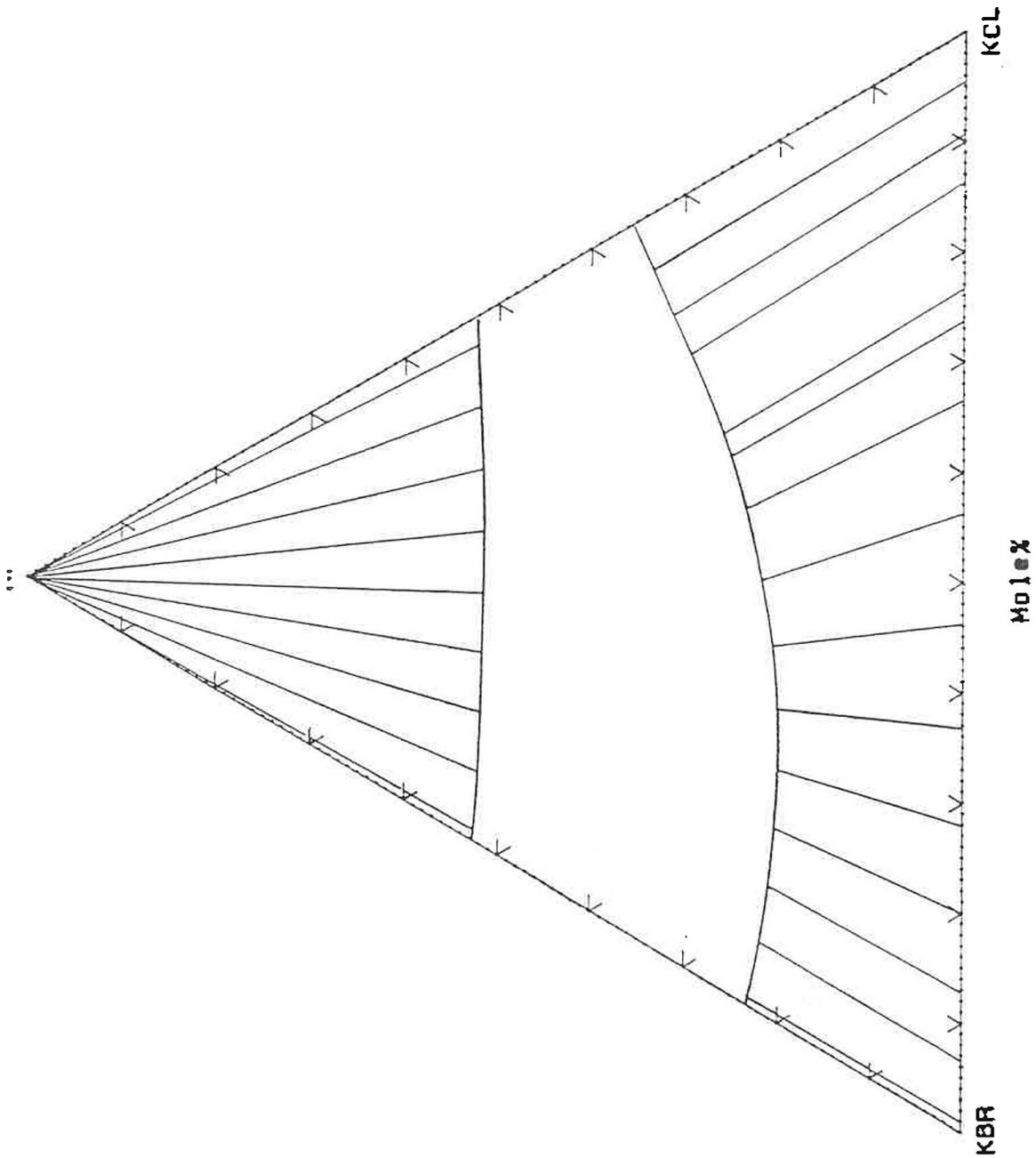


Figure 87

CHAPITRE III

LES DIAGRAMMES TERNAIRES RECIPROQUES

1. ASPECTS THEORIQUES DU MODELE DE BLANDER ET YOSIM

Un diagramme ternaire réciproque illustre en trois dimensions un mélange des quatre sels ioniques AX, BX, AY et BY (noté généralement A,B//X,Y). Le lecteur peut remarquer que les quatre sels constituent les quatre combinaisons neutres possibles de deux anions, X et Y, et de deux cations, A et B. Comme pour les systèmes ternaires présentés au chapitre II, une représentation en deux dimensions est plus pratique. Dans les projections polythermiques et les sections isothermes, les concentrations sont généralement tracées sur un carré sur lequel les axes horizontaux et verticaux symbolisent les fractions molaires cationiques et anioniques. Aux quatre coins apparaissent les sels purs. Les quatre arêtes représentent les quatre systèmes binaires. La figure 88 illustre un exemple de diagramme ternaire réciproque du système Na,K//F,Cl.

Il est important de préciser, encore une fois, que la recherche bibliographique des systèmes ternaires réciproques, obtenus à partir des systèmes binaires optimisés au Chapitre I de ce travail, est en cours. Ainsi, la majorité des diagrammes ternaires réciproques présentés dans ce chapitre fait appel à un travail d'optimisation antérieur effectué sur tous les systèmes binaires de sels fondus alcalins-halogénures⁽²⁹⁹⁾.

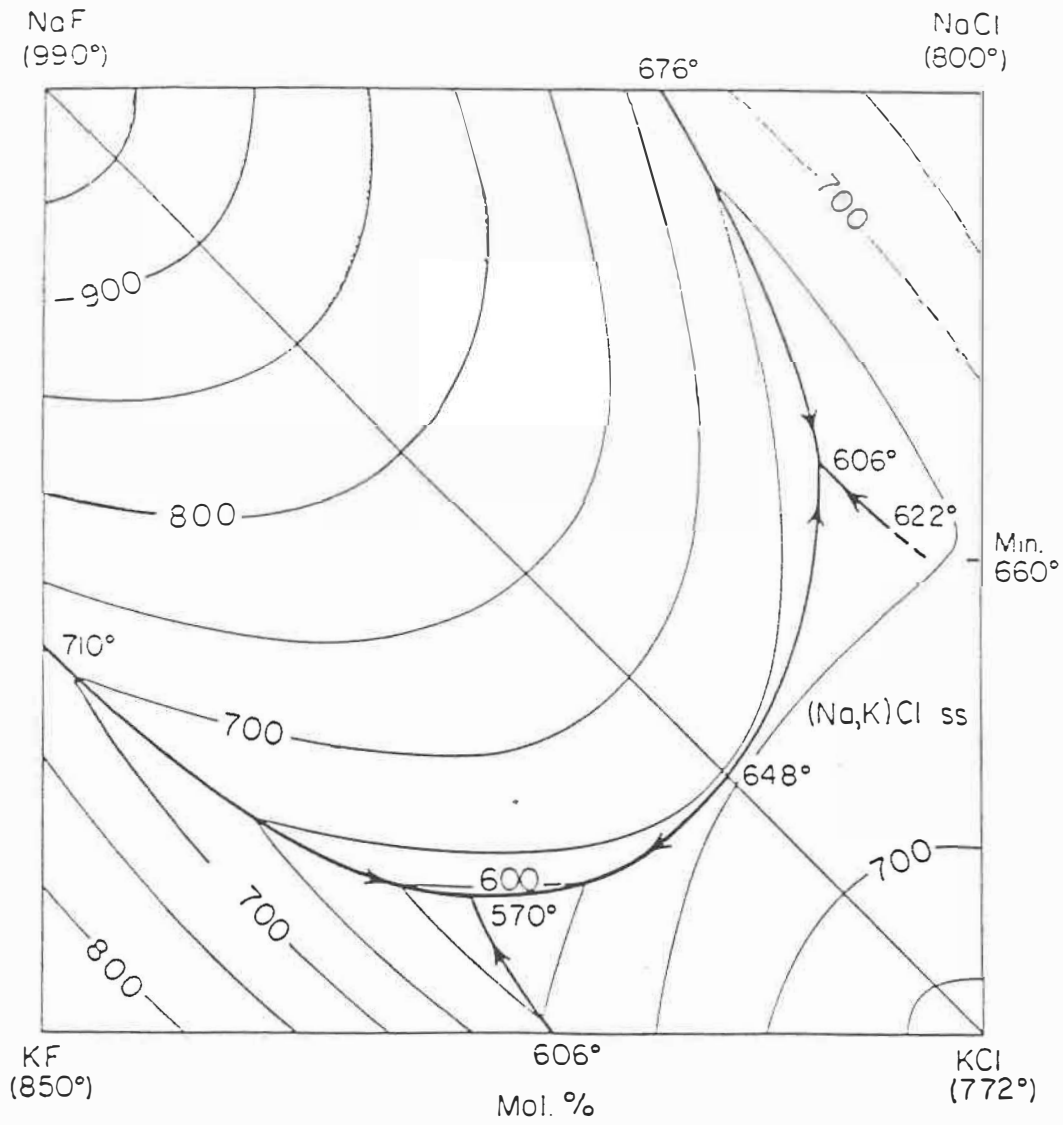


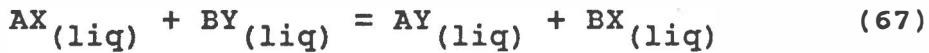
Figure 88

Diagramme tiré de la référence (319)

Malgré le fait que le système contienne quatre ions, la neutralité de charge enlève un degré de liberté.

$$n_A + n_B = n_X + n_Y \quad (66)$$

La composition du système peut donc être entièrement décrite par le mélange de trois des quatre sels. De plus, lorsque nous mettons en présence ces quatre sels, une réaction chimique, appelée réaction d'échange, se produit. Une énergie d'échange est associée à cette équation:



$$G_{AY}^{\circ} + G_{BX}^{\circ} - G_{AX}^{\circ} - G_{BY}^{\circ} = \Delta G_{\text{échange}}$$

Nous allons résumer ici la théorie de Blander et Yosim⁽¹⁾, "Conformal Ionic Mixtures" (CIM), sur les systèmes réciproques de sels fondus. Il faut noter que des chercheurs français^(310,311) ont obtenu des résultats identiques en utilisant le concept de "l'ion entouré". Le développement se base sur deux hypothèses :

- 1) Les systèmes binaires sont réguliers.
- 2) L'énergie reliée à une liaison ne dépend pas de son entourage.

En utilisant la théorie de la mécanique statistique, les auteurs trouvent tout d'abord la fonction de partition d'une solution liquide d'un sel type. Toutes les autres solutions, que ce soit une solution d'un

sel pur ou un mélange de différents sels, peuvent être exprimées comme une perturbation de la solution "type". Ainsi, ils élaborent une équation pour l'énergie de Gibbs du mélange ternaire en effectuant un développement de Taylor autour de la valeur de la solution "type". Seuls les deux premiers ordres sont considérés. Ils obtiennent finalement l'équation suivante :

$$\begin{aligned}
 G = & RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B + X_X \ln X_X + X_Y \ln X_Y) \\
 & + X_A X_X \Delta G_{\text{échange}} + X_A G_A^E + X_Y G_Y^E + X_B G_B^E + X_X G_X^E \quad (68) \\
 & - X_A X_B X_X X_Y \Lambda \quad \Lambda = \frac{-(\Delta G_{\text{échange}})^2}{2zRT}
 \end{aligned}$$

Dans cette équation, le terme G_A^E symbolise les propriétés en excès du système binaire ayant le cation A en commun (avec un rapport constant de X_X sur X_Y), i.e. le système A//X,Y (dans le cas d'une solution régulière $\lambda X_X X_Y$, λ , qui est le coefficient régulier, représente les propriétés en excès de ce système binaire); de même, les indices Y, B et X représentent respectivement les systèmes binaires A,B//Y, B//X,Y et A,B//X (voir figure 89). La variable z exprime le nombre de coordination cation-anion.

Le premier terme de l'équation (68) représente l'entropie configurationnelle d'une solution idéale, i.e. lorsque que la probabilité pour un cation se trouver sur un site cationique (ou encore pour un anion de se trouver sur un site anionique) est égale à sa fraction molaire. Si les systèmes binaires ne s'éloignent pas trop des

hypothèses d'une solution régulière, on peut utiliser comme valeur de G_i^E les polynômes optimisés, comme il est décrit dans le chapitre 1. Les deux autres termes approximent la non-idéalité de la distribution (cela représente donc une non-idéalité configurationnelle) causée par l'énergie d'échange $\Delta G_{\text{échange}}$.

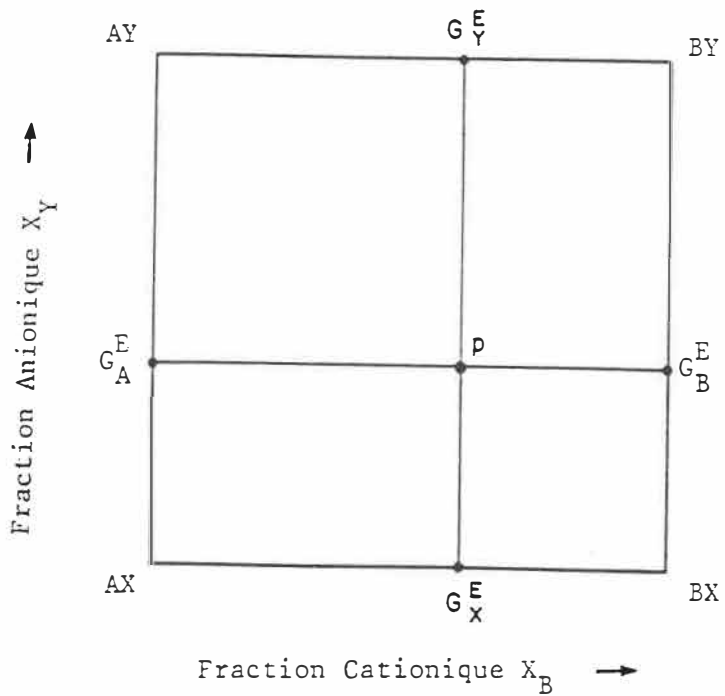


Figure 89

Il faut préciser ici que la théorie du "Conformal Ionic Mixtures" de Blander et Yosim⁽¹⁾ ne permet pas de déterminer l'expression du terme Δ . Ils se fient à l'équation quasichimique dérivée par Flood et Førland qui utilisent, ensuite le premier terme d'un développement de Taylor de cette équation pour obtenir l'expression de Δ ⁽³¹²⁾.

Cette théorie s'avère efficace pour le calcul de diagrammes ternaires réciproques lorsque le système ne s'éloigne pas trop de l'idéalité. Cependant, l'énergie d'échange atteint parfois, en valeur absolue, des grandeurs si importantes qu'une lacune de miscibilité apparaît. En effet, l'énergie d'échange symbolise qualitativement la préférence des ions l'un pour l'autre. Plus le $\Delta G_{\text{échange}}$ devient négatif dans l'équation (67), plus les cations A auront tendance à avoir un contact préférentiel avec les anions Y, de même pour les cations B envers les anions X. La lacune de miscibilité est alors centrée sur la diagonale stable, et elle s'oriente parallèlement à cette diagonale. Effectivement, la tendance atteint son maximum lorsque les proportions d'ions se préférant sont égales, ici lorsque $X_B = X_X$, ce qui représente la diagonale stable. La figure 90 illustre un diagramme ternaire réciproque mesuré avec une lacune de miscibilité (système Li,K//F,Br).

Lorsqu'il y a présence d'un tel type de lacune, les auteurs ont observé certaines anomalies^(313,314).

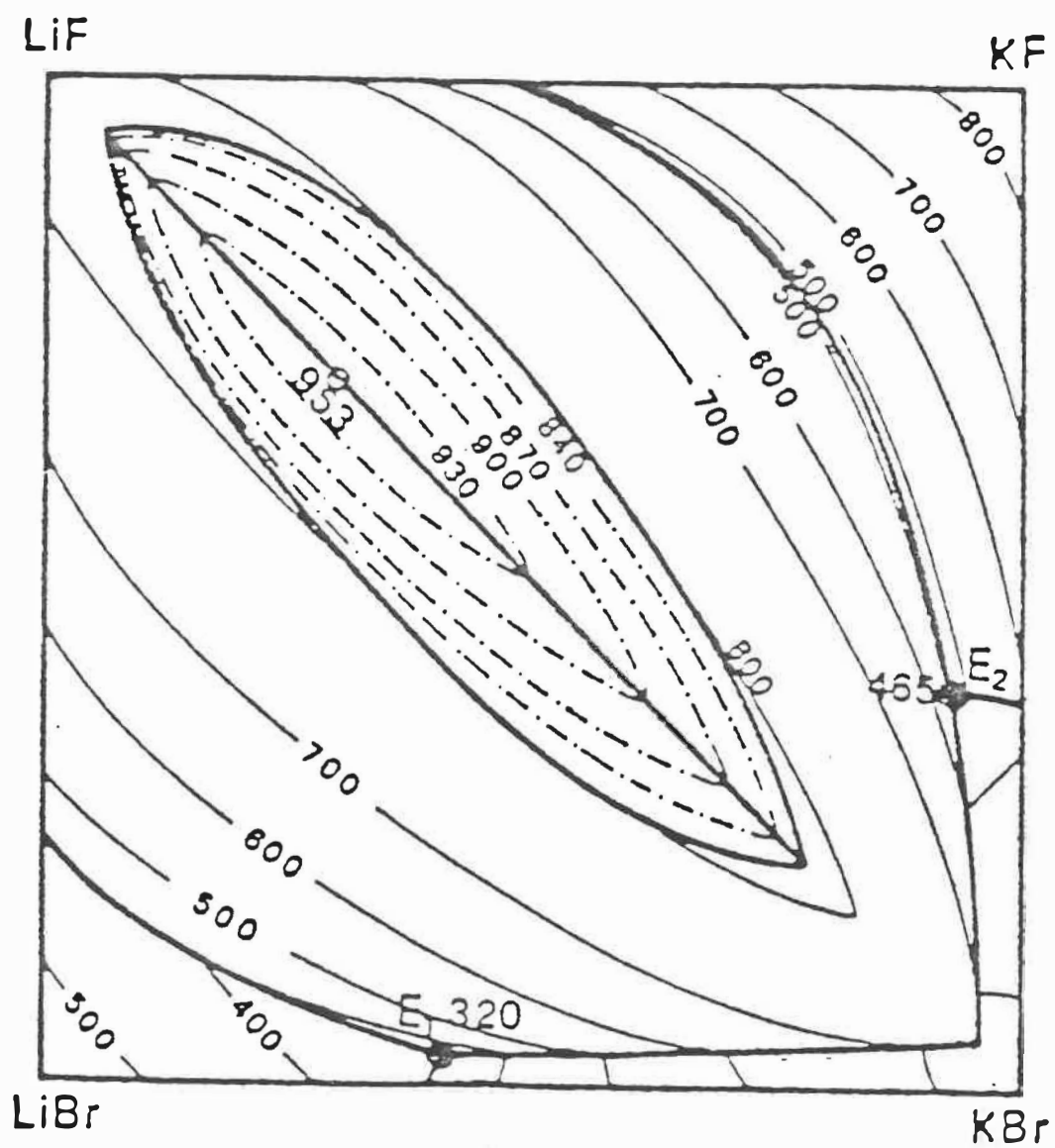


Figure 90

Diagramme tiré de la référence (320)

Pour avoir une lacune de miscibilité, il est nécessaire qu'un plan unique soit tangent à deux points d'une surface de niveau isotherme de l'énergie de Gibbs. Si l'on suppose des systèmes binaires idéaux ($G_i^E = 0$, $i = A, B, X, Y$) et que l'on ne considère que la diagonale stable (dans l'équation 67, les deux sels qui se retrouvent comme produit de la réaction si $\Delta G_{\text{échange}}$ est négatif sont AY et BX. Le pseudo-binaire ayant ces deux sels à chaque extrémité représente la diagonale stable.), la condition pour avoir une lacune de miscibilité devient⁽³¹³⁾ :

$$\frac{2y}{\tau} + \frac{y(4y^2 - 1)}{2z\tau^2} - 2 \ln \frac{(y + 1/2)}{(1/2 - y)} = 0$$

où $y \equiv X_{AY} - 1/2$ (69)

$\tau \equiv RT / \Delta G_{\text{échange}}$

Saboungi et Blander ont évalué, à partir de cette dernière équation, qu'avec des propriétés en excès nulles pour les quatre systèmes binaires et un nombre de coordination cation-anion égal à 5,3, les faiblesses du modèle se manifestent. Ils calculent alors un rapport de référence du terme Λ dans l'équation (68) sur l'ensemble des autres termes. Ils ont également établi que pour des propriétés binaires non-idéales lorsque le même rapport du terme Λ sur l'ensemble des autres termes devient plus grand ou égal à la valeur de référence, les problèmes apparaissent et le modèle n'est plus valable. L'approximation d'ordre 2 serait à l'origine des difficultés ; l'emploi d'ordres supérieurs éliminerait supposément ces anomalies. Ils proposent donc comme moyen palliatif d'utiliser une valeur de z

égale à 6 et d'apporter la modification suivante au terme Λ lorsque les propriétés en excès des binaires deviennent si négatives qu'elles élèvent le rapport au dessus de la valeur critique.

$$\Lambda = - \frac{(\Delta G_{\text{échange}} + \Sigma \lambda_i / 2)^2}{2zRT} \quad (70)$$

2. ASPECTS THEORIQUES DU NOUVEAU MODELE

Considérons un système binaire à anion commun (A,B//X). Il a déjà été établi dans le chapitre I que l'enthalpie de mélange d'une solution est due à la différence d'énergie entre les deuxièmes voisins (AA, BB, AB) :

$$\Delta H_{\text{mélange}} = \frac{zN_{\text{a.v.}}}{2} (2\epsilon_{\text{AB}} - \epsilon_{\text{AA}} - \epsilon_{\text{BB}}) \quad (71)$$

Les énergies des premiers voisins ne sont supposément pas affectées par l'entourage, c'est donc dire qu'une liaison A-X aura toujours la même énergie, qu'importe si le deuxième voisin est un A ou un B. Théoriquement, cette définition est valable. Pratiquement, c'est difficile à justifier si ce sont exclusivement les complexes AA, BB et AB qui contribuent à l'enthalpie de mélange, ou si le changement du deuxième voisin ne crée pas un $\Delta\epsilon$ d'énergie sur la liaison A-X. A titre d'exemple, lorsque l'anion est polarisable et que les deux sortes de cations sur le sous-réseau cationique sont de tailles différentes, la liaison ionique devient partiellement covalente puisque le nuage électronique est dirigé vers le plus petit cation. Il serait téméraire d'affirmer dans une telle situation que l'énergie de la liaison A-X n'est pas affectée par la présence du cation B. Lumsden a présenté l'importance de l'aspect covalent dans les solutions de sels fondus⁽³¹⁵⁾.

D'une façon comme de l'autre, l'enthalpie de mélange peut être reliée à la différence d'énergie du triplet AXB par rapport à celles des triplets AXA et BXB :

$$G = X_A G_{AX}^0 + X_B G_{BX}^0 + X_A X_B (N_A v z / 2) (2\epsilon_{AXB} - \epsilon_{AXA} - \epsilon_{BXB}) - T\Delta S^{\text{id}} \quad (72)$$

En considérant que les énergies des sels purs sont équivalentes à :

$$G_{AX}^0 = \frac{N_A v z}{2} \epsilon_{AXA} \quad \text{et} \quad G_{AXB}^0 = \frac{N_A v z}{2} \epsilon_{AXB} \quad (73)$$

nous pouvons arriver à l'expression suivante en fonction des énergies des complexes :

$$G = X_A^2 G_{AX}^0 + X_B^2 G_{BX}^0 + 2X_A X_B G_{AXB}^0 - T\Delta S^{\text{id}} \quad (74)$$

Dans le chapitre I, l'équation (14) a été déduite pour l'énergie de Gibbs d'un mélange binaire de AX et BX :

$$G = X_A G_{AX}^0 + X_B G_{BX}^0 + X_A X_B \left(\sum_{i=0}^n w_i X_A^{\mu(i)} X_B^{\nu(i)} \right) - T\Delta S^{\text{id}} \quad (75)$$

Dans cette dernière expression, les termes w_i correspondent aux coefficients optimisés h_i . Cependant, l'entropie en excès pourrait être évaluée de la même manière et les coefficients se ramèneraient à $h_i - Ts_i$. Les fonctions $\mu(i)$ et $\nu(i)$ représentent la valeur des exposants associé au $i^{\text{ème}}$ terme. Les énergies de Gibbs sont exprimées

par mole. En égalisant les équations (74) et (75) et en simplifiant, on obtient pour l'énergie d'une solution hypothétique AXB, dont le réseau cationique est parfaitement ordonné (AXBXAXB...) :

$$G_{AXB}^0 = 1/2 (G_{AX}^0 + G_{BX}^0 + \sum_{i=0}^n w_i x_A^{\mu(i)} x_B^{\nu(i)}) \quad (76)$$

Ainsi, en supposant que l'énergie en excès des binaires est due essentiellement aux groupements AXB, on peut trouver une énergie hypothétique par mole de cations d'une solution de AXB en fonction des énergies libres des sels purs et des propriétés en excès calculées. Cette fonction peut même varier avec la composition.

Finalement, imaginons un système ternaire réciproque quelconque dont les probabilités d'occupation sur un site seraient identiques à celles d'une solution idéale. Calculons, en utilisant les équations (73) et (76), l'énergie de Gibbs d'un mélange ternaire des cations A et B et des anions X et Y. La probabilité d'obtenir un complexe AXB est donc $x_A x_B x_X$, et de même pour tous les autres complexes (AXA, BXB, AYA, BYB, AYB). On considère les permutations commutatives, i.e. que AXB a la même énergie que BXA:

$$G = x_A^2 x_X G_{AX}^0 + x_B^2 x_X G_{BX}^0 + x_A^2 x_Y G_{AY}^0 + x_B^2 x_Y G_{BY}^0 - T\Delta S^{id} \\ + 2x_A x_B x_X \{ 1/2 (G_{AX}^0 + G_{BX}^0 + w_{A,B//X}) \} \quad (77)$$

+ 3 autres termes provenant de A,B//Y, A//X,Y et B//X,Y

Les propriétés en excès des binaires sont résumés dans l'expression $w_{A,B//X}$. Le même traitement pourrait être fait avec un cation pris comme ion central. Lorsque tous les termes semblables (e.g. tous ceux qui ont le facteur commun G_{AX}^0) sont rassemblés, l'équation devient :

$$G = x_A x_X G_{AX}^0 + x_B x_X G_{BX}^0 + x_A x_Y G_{AY}^0 + x_B x_Y G_{BY}^0 + x_A x_B x_X w_{A,B//X} + x_A x_B x_Y w_{A,B//Y} + x_A x_X x_Y w_{A//X,Y} + x_B x_X x_Y w_{B//X,Y} \quad (78)$$

On arrive, à l'exception près du terme en Δ , au même résultat que l'équation (68). Ainsi, comme Blander et Yosim l'ont mentionné⁽¹⁾, la nature du terme correctif Δ résulte de la probabilité non idéale d'occupation sur les sites.

Retournons à l'équation (67). Il est certain que lorsque l'énergie d'échange devient suffisamment grande, la probabilité d'occupation d'un site n'est plus idéale. Présignons que les probabilités réelles peuvent être adéquatement symbolisées par l'ajout d'une constante d'équilibre:

$$\begin{array}{l} \text{probabilités} \\ \text{à l'équilibre} \end{array} \quad \begin{array}{c} A_X(lq) + B_Y(lq) = A_Y(lq) + B_X(lq) \\ (X_A X_X - Y) (X_B X_Y - Y) \quad (X_A X_Y + Y) (X_B X_X + Y) \end{array} \quad (79)$$

L'entropie configurationnelle devra maintenant tenir compte de la non-idéalité des probabilités. Le problème qui consiste à

trouver analytiquement la multiplicité des liaisons sur un réseau tri-dimensionnel n'a pas été encore résolu. En effet, une entropie configurationnelle décrite comme :

$$\Delta S^{\text{conf.}} = -Rz(X_{A-X} \ln X_{A-X} + X_{B-X} \ln X_{B-X} + X_{A-Y} \ln X_{A-Y} + X_{B-Y} \ln X_{B-Y}) \quad (80)$$

surestime le nombre possible de combinaisons. Dans l'équation précédente, les fractions molaires X_{i-1} constituent la proportion de liaisons $i-1$ définie comme :

$$X_{i-1} = \frac{n_{i-1}}{n_{A-X} + n_{B-X} + n_{A-Y} + n_{B-Y}} \quad (81)$$

n_{A-X} représentant le nombre de moles de liaisons A-X. Guggenheim (316,317) a développé une approximation pour l'entropie configurationnelle. En l'appliquant aux systèmes réciproques, elle se formule comme suit :

$$\begin{aligned} \Delta S^{\text{conf.}} = & -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B + X_X \ln X_X + X_Y \ln X_Y) \\ & -Rz \left(X_{A-X} \ln \frac{X_{A-X}}{X_A X_X} + X_{B-X} \ln \frac{X_{B-X}}{X_B X_X} + \right. \\ & \left. X_{A-Y} \ln \frac{X_{A-Y}}{X_A X_Y} + X_{B-Y} \ln \frac{X_{B-Y}}{X_B X_Y} \right) \end{aligned} \quad (82)$$

Avec le traitement utilisé ici, la fraction molaire X_{A-X} est équivalente à la probabilité de l'équation (79), i.e. $X_A X_X - y$.

Les autres termes énergétiques doivent également tenir compte de l'hypothèse de non-idéalité des probabilités. En utilisant les hypothèses et résultats de l'équation (78), on peut affirmer que la contribution énergétique des complexes AXB, AYB, AXA, BXB, AYA et BYB à l'énergie de Gibbs totale du système est directement proportionnelle à leur nombre.

Cependant, cette procédure ne tient pas compte des complexes XAY et XBY puisqu'un cation est pris comme ion central dans ces complexes, plutôt qu'un anion comme dans l'équation (78). Si nous voulons considérer la contribution énergétique des complexes résultant des systèmes à cation commun, et qu'une démarche semblable à celle réalisée pour en arriver à l'équation (78) est désirée, il faudrait baser notre raisonnement à partir des complexes neutres de deux anions et de deux cations. La lourdeur de l'opération serait grandement accrue puisque le nombre de combinaisons, la probabilité de ces combinaisons, etc. accentueraient la charge mathématique de la solution. Une inspection des résultats de l'équation (76) permet d'éviter ce labeur.

L'équation (76) nous fournit une relation qui permet de quantifier l'énergie d'une solution d'un sel hypothétique AXB, par mole de cations. L'énergie d'un complexe AXB dans le système A,B//X est équivalente, d'après cette équation (76), à la moitié de l'énergie du complexe AXA plus la moitié de l'énergie du complexe BAB plus un terme provenant des propriétés en excès. En transcrivant ceci sous la forme d'une équation, cette dernière s'écrit comme suit:

$$\epsilon_{\text{AXB}} = 1/2 \epsilon_{\text{AXA}} + 1/2 \epsilon_{\text{BXB}} + \frac{w_{\text{A}, \text{B} // \text{X}}}{2N_{\text{a}} \nu \text{Z}} \quad (83)$$

L'énergie d'une mole du sel pur AX peut très bien être distribuée par unité de complexe AXA,

$$\epsilon_{\text{AXA}} = \frac{2 G_{\text{AX}}^0}{N_{\text{a}} \nu \text{Z}} \quad (84)$$

ou encore par unité de liaison AX,

$$\epsilon_{\text{AX}} = \frac{G_{\text{AX}}^0}{N_{\text{a}} \nu \text{Z}} = 1/2 \epsilon_{\text{AXA}} \quad (85)$$

puisque'il n'y a aucune variation de composition à travers la solution.

L'énergie d'un complexe AXB peut donc être exprimée, à des fins de simplifications mathématiques, comme :

$$\epsilon_{\text{AXB}} = \epsilon_{\text{AX}} + \epsilon_{\text{BX}} + \frac{w_{\text{A}, \text{B} // \text{X}}}{2N_{\text{a}} \nu \text{Z}} \quad (86)$$

Cette terminologie nous permet de calculer l'énergie de Gibbs totale du mélange ternaire en déterminant le nombre de liaisons AX, AY, BX et BY, et le nombre de complexes AXB, AYB, XAY, XBY, puisque la notion d'ion central n'a plus d'importance.

Ainsi, pour une mole de solution, l'énergie due aux liaisons A-X correspond au nombre total de liaisons multipliées par la probabilité d'occurrence d'une liaison AX et par l'énergie de cette liaison AX :

$$(X_A X_X - Y) N_A v z \in_{AX} = (X_A X_X - Y) G_{AX}^0 \quad (87)$$

et de même pour les trois autres sels purs.

Pour calculer la probabilité d'occurrence d'un complexe AXB, AYW, XAY ou XBY, il faut se référer aux probabilités conditionnelles. Par exemple pour le complexe AXB, la probabilité d'occurrence sera définie comme :

$$P(AXB) = P(X) P(A|X) P(B|AX) \quad (88)$$

Le terme de droite de l'expression (88) représente la probabilité de trouver un ion X, multipliée par la probabilité de trouver un ion A lorsqu'un ion X est déjà présent, multipliées encore par la probabilité de trouver un ion B lorsque les ion A et X sont déjà présents.

D'après les hypothèses de la théorie des sous-réseaux pour les systèmes binaires, les événements A et B sont indépendants l'un de l'autre, c'est donc dire que la probabilité $P(B|AX)$ est égale à $P(B|X)$. Est-ce que cette nouvelle approximation est valable ? La majorité des systèmes de sels fondus présente de faibles propriétés en excès. Les

systèmes binaires de sels fondus à anion commun constituent une exception, lorsque les différences de rayon entre les cations sont appréciables. Nous avons déjà mentionné que la liaison devient partiellement covalente, et les propriétés en excès peuvent alors atteindre 20 KJ/mol. Une distribution aléatoire des cations A et B dans ces systèmes n'est certainement pas réaliste. Cependant, la nature covalente du lien n'apparaîtra que si le complexe AXB est proche de la colinéarité. Imaginons une solution type avec le concept de l'ion entouré dans une structure compacte ($z_1 = 6$, $z_2 = 12$, $z_3 = 8$, deuxièmes voisins, etc.) et plaçons un cation à l'origine des sphères concentriques. Le prochain cation colinéaire avec ce dernier se trouve à être un quatrième voisin! Comme l'énergie d'échange est toujours grande lorsque les liens partiellement covalents font leur apparition, l'influence des premiers voisins l'emporte et l'hypothèse formulée précédemment semble donc très appropriée.

Trouvons les trois termes de probabilité de l'équation (88). En pigeant au hasard un site anionique, la probabilité d'y trouver l'anion X est égale à la fraction molaire de cet ion, i.e. X_X . La probabilité subséquente de trouver un cation A en contact avec cet anion vaut, toujours en considérant les probabilités conditionnelles, la probabilité de trouver une liaison A-X divisée par la probabilité première de trouver l'anion X ce qui donne $(X_A X_X - y)/X_X$. Une expression semblable peut être déduite pour la probabilité d'avoir un cation B en contact avec l'anion X.

La probabilité d'un complexe AXB est donc représenté par l'expression suivante :

$$P(AXB) = 2 X_X (X_A - \frac{Y}{X_X}) (X_B + \frac{Y}{X_X}) \quad (89)$$

En combinant tous les termes, l'énergie de Gibbs par mole de solution est donnée par :

$$\begin{aligned} G = & (X_A X_X - Y) G_{AX}^{\circ} + (X_A X_Y + Y) G_{AY}^{\circ} \\ & + (X_B X_X + Y) G_{BX}^{\circ} + (X_B X_Y - Y) G_{BY}^{\circ} \\ & + X_X (X_A - Y/X_X) (X_B + Y/X_X) w_{A,B//X} \\ & + X_Y (X_A + Y/X_Y) (X_B - Y/X_Y) w_{A,B//Y} \\ & + X_A (X_X - Y/X_A) (X_Y + Y/X_A) w_{A//X,Y} \\ & + X_B (X_X + Y/X_B) (X_Y - Y/X_B) w_{B//X,Y} \\ & - T\Delta S^{\text{conf.}} \end{aligned} \quad (90)$$

La valeur d'équilibre de y est donnée en minimisant l'énergie de Gibbs à une composition donnée, en gardant la température et la pression constantes:

$$\partial G / \partial Y = 0 \quad (91)$$

La dérivation donne une équation d'équilibre quasichimique donnée par:

$$\frac{(X_B X_X + Y) (X_A X_Y + Y)}{(X_A X_X - Y) (X_B X_Y - Y)} = e^{-(\Delta G^{\text{éch}} + Q)/ZRT} \quad (92)$$

$$\text{où } Q = (X_A - X_B - 2Y/X_X) w_{A,B//X} + (X_B - X_A - 2Y/X_Y) w_{A,B//Y} \\ + (X_X - X_Y - 2Y/X_X) w_{A//X,Y} + (X_Y - X_X - 2Y/X_B) w_{B//X,Y}$$

Cette équation ne peut être résolue analytiquement. En éliminant le terme Q , il est possible de manipuler notre expression pour arriver à une formulation du type $aX^2 + bX + c = 0$. La solution est immédiate et se résume comme suit :

$$Y = \frac{A + B \pm (C + D + E)^{1/2}}{2(1 - e^*)} \quad (93)$$

où les constantes représentent respectivement

$$A = (X_A X_X + X_B X_Y) \quad B = e^* (X_A X_Y + X_B X_X) \quad (94)$$

$$C = (X_A - X_Y)^2 \quad D = \{ (X_A - X_X) e^* \}^2 \quad (95)$$

$$E = 2(X_A X_B + X_X X_Y) e^* \quad * = -\Delta G^{\text{éch}} / zRT \quad (96)$$

En utilisant un ordinateur, il est facile de trouver à une précision voulue la valeur de y . Tout d'abord la constante d'équilibre y_1 est calculée sans le coefficient Q . Ensuite, dans une boucle, à la i ème itération, le programme trouve successivement les valeurs de Q_{i-1} , puis de y_i jusqu'à ce que la précision désirée soit atteinte. En admettant une erreur de 1% entre deux itérations consécutives, le nombre maximal de passages à travers la boucle n'a jamais dépassé 4.

Etudions le comportement des équations (90) et (93) aux deux limites, i.e. $\Delta G_{\text{échange}} \rightarrow 0$ et $\Delta G_{\text{échange}} \rightarrow -\infty$. Lorsque le système ternaire réciproque tend vers l'idéalité, l'exposant naturel $\Delta G_{\text{éch}}/zRT$ (les termes binaires sont négligés) ainsi que la constante d'équilibre y tendent vers zéro. En se remémorant les différentes limites suivantes :

$$\lim_{x \rightarrow 0} e^x = x + 1 \quad \lim_{x \rightarrow 1} (\ln x) = x - 1 \quad \lim_{x \rightarrow 0} x^{1/2} = 1/2 x \quad (97)$$

Le terme entropique tend vers la distribution aléatoire puisque

$$\begin{aligned} \lim_{y \rightarrow 0} (X_A X_X - y) \ln \left[\frac{X_A X_X - y}{X_A X_X} \right] &= (X_A X_X - y) \ln (1 - y/X_A X_X) \\ &= (X_A X_X - y) \cdot -y/X_A X_X = -y \end{aligned} \quad (98)$$

en ne considérant que l'ordre 1. De plus, comme les propriétés en excès des binaires sont jugées petites par rapport à l'énergie d'échange, les quatres termes provenant des binaires tendront vers la distribution aléatoire, i.e. $X_i X_j X_k$ où $i = A$ ou B , $j = A, B, X$ ou Y , et $k = X$ ou Y . En développant de la même façon, la solution de la constante d'équilibre y se réduirait à :

$$\lim_{\Delta G \rightarrow 0} y = - X_A X_B X_X X_Y (\Delta G_{\text{éch}}/2zRT) \quad (99)$$

En introduisant cette valeur dans les quatres premiers termes de l'équation (90), nous retrouvons une équation identique à celle obtenue par Blander et Yosim incluant le terme Λ .

A l'autre extrémité, si $\Delta G_{\text{échange}} = -\infty$, les deux sous-réseaux devraient être complètement ordonnés au centre du diagramme (X_A et $X_X = 0,5$) et l'entropie configurationnelle devrait être nulle. Avec une telle valeur pour l'énergie d'échange, la constante y vaut 0,25 au centre du diagramme et il n'y a que des contacts A-Y et B-X. En introduisant ces résultats dans l'équation (82) de l'entropie configurationnelle, on obtient :

$$\Delta S^{\text{id}} = R(2 \ln 2) - Rz(\ln 2) \quad (100)$$

L'entropie sera effectivement nulle si le nombre de coordination est 2. Pelton et Blander⁽³¹⁸⁾ sont arrivés aux mêmes conclusions dans leur modèle quasichimique pour les laitiers. Un nombre de coordination égale à deux correspond à la solution exacte au problème en une dimension.

La grandeur du nombre de coordination cation-anion a une grande influence sur le diagramme calculé. Plus cette valeur sera élevée, plus le système tendra vers une solution idéale, i.e. aucune préférence notable entre cations et anions, même si $\Delta G_{\text{échange}}$ est relativement grand. A l'autre extrémité, si nous posons une valeur de z égale à deux, le modèle théorique surestime l'ordre à courte distance du mélange ternaire et l'énergie de Gibbs de la phase devient trop négative. Dans une solution liquide tridimensionnelle, un nombre de coordination entre cinq et six est généralement acceptée. Une valeur de six est utilisée dans ce travail.

3. DIAGRAMMES CALCULES

Le programme RECIPFIG permettant de calculer des diagrammes ternaires réciproques était déjà disponible au C.R.C.T. Ce dernier programme calculait les énergies de Gibbs des différentes phases ternaires en utilisant le modèle de Blander et Yosim et procédait selon la méthode itérative de la phase de référence, méthode identique à celle présentée au Chapitre II dans le programme TERNFIG.

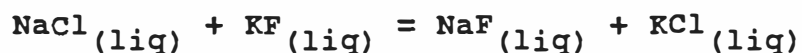
Le programme RECIPFIG a été largement modifié. Premièrement, la section "entrée de données" a été entièrement traduite en français et légèrement transformée afin de faciliter certaines opérations. De plus, toutes les sous-routines calculant l'énergie de Gibbs, ou encore l'activité d'une phase, ont été reprogrammées à partir des équations dérivées dans la section 2 de ce chapitre.

Quelques nouvelles améliorations seront incorporées à ce programme dès l'hiver 89. La routine de calcul GAPCAL⁽³²⁴⁾, permettant de calculer les lignes de conjugaison d'une lacune de miscibilité, sera ajoutée. En effet, dans les exemples qui suivent, les lacunes de miscibilité présentées constituent uniquement l'intersection de la surface du liquidus avec la lacune de miscibilité comme dans le programme TERNFIG. La forme des lacunes n'est donc pas isotherme et peut sembler parfois ambiguë.

Quelques exemples seront présentés dans les pages qui suivent. Nous chercherons à illustrer la différence entre les deux modèles après un premier calcul. Le but de cette section n'est pas de trouver les termes ternaires, s'il y a lieu, qui vont permettre de reproduire parfaitement le diagramme mesuré à partir des calculs théoriques, mais bien de voir l'évolution des deux modèles à mesure que l'énergie d'échange croît, en valeur absolue. Trois systèmes réciproques sont exposés.

A la figure 88, le système Na,K//F,Cl mesuré est présenté. L'énergie d'échange pour la réaction est relativement faible,

$$\Delta G^{\text{échange}} = -32323 + 9,0868 T \quad \text{Joules/mol}$$



tirée encore une fois de la banque de données thermodynamiques du système $F^*A^*C^*T/F^*A^*I^*T$. Les propriétés en excès des binaires proviennent du travail d'optimisation sur les systèmes alcalins-halogénures⁽²⁹⁹⁾. Les figures 91 et 92 illustrent respectivement les diagrammes calculés à partir des modèles CIM et quasichimiques.

La différence entre les deux diagrammes est minime. Nous avons donc la preuve que, lorsque l'énergie d'échange est modeste, les deux modèles arrivent sensiblement au même résultat, dans le calcul de diagrammes de phases interpolés à partir des propriétés en excès des binaires.

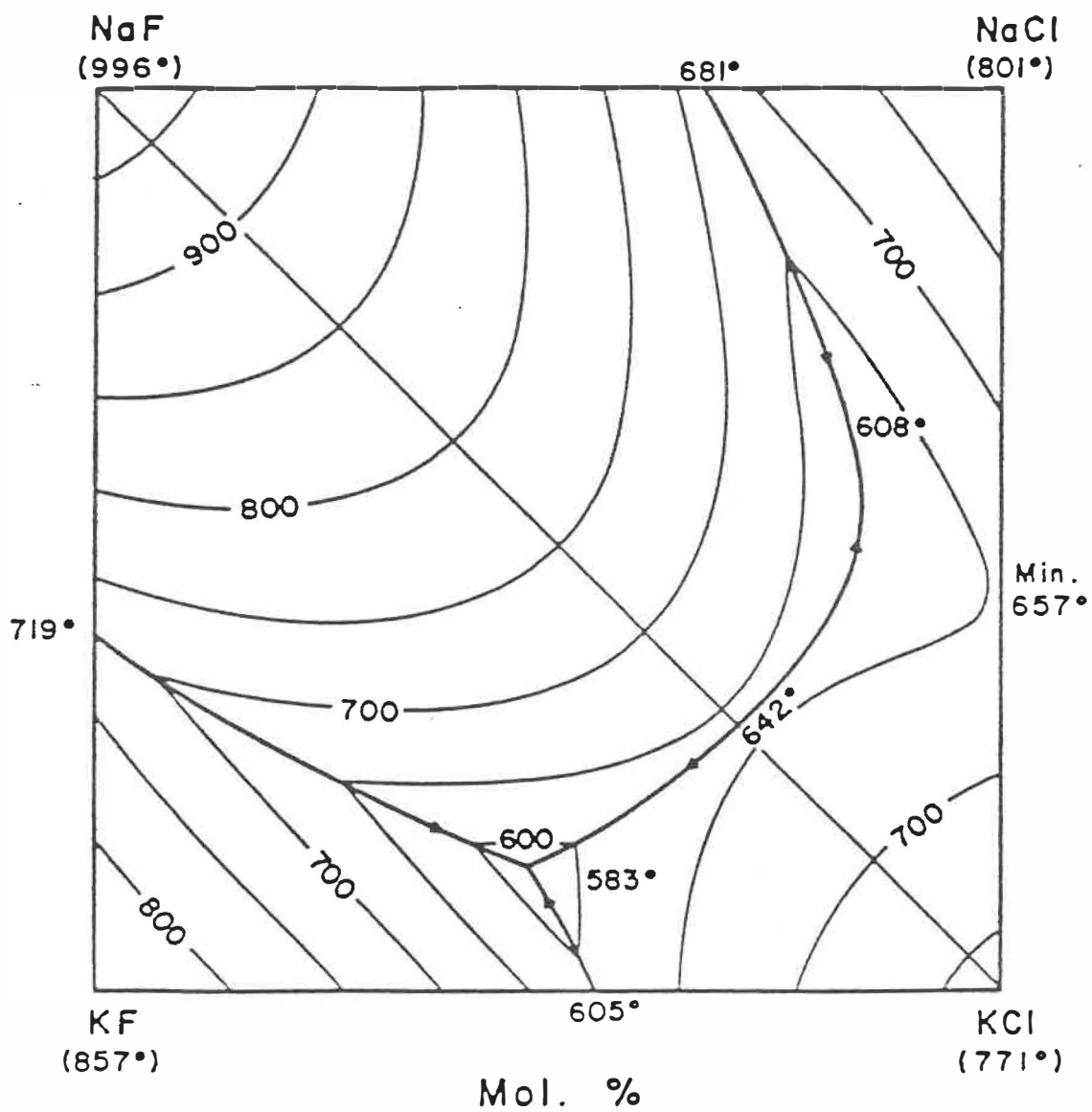


Figure 91

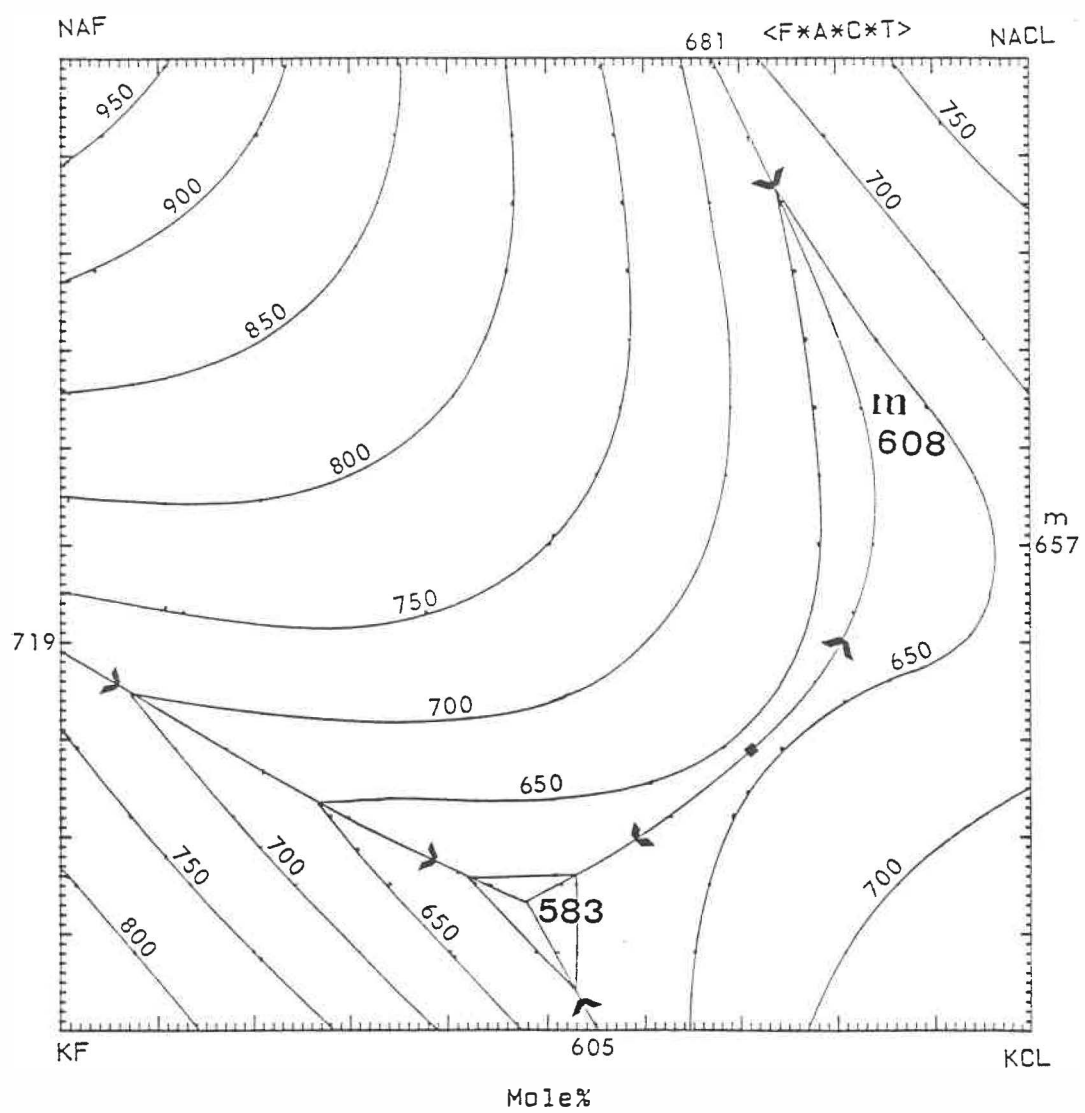
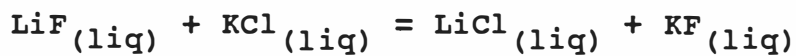


Figure 92

La figure 93 illustre le diagramme mesuré du système ternaire réciproque Li,K//F,Cl. La grandeur de $\Delta G^{\text{échange}}$ (tirée de la banque de données thermodynamiques du système F*A*C*T/F*A*I*T) est relativement élevée,

$$\Delta G^{\text{échange}} = 73404 - 15,429 T + 3,2893 \times 10^{-3} T^2 \quad \text{J/mol}$$



et les termes en excès suffisamment important pour créer des problèmes dans les calculs. Les figures 94 et 95 illustrent encore une fois les diagrammes calculés avec les modèles CIM et quasichimiques, à partir des propriétés des binaires optimisées dans la référence (299).

Déjà, nous observons une différence fort appréciable entre les deux diagrammes. L'univariant calculé à partir du modèle CIM ne longe pas du tout comme les mesures expérimentales l'indiquent, la diagonale stable. Une lacune de miscibilité ayant une étendue impressionnante apparaît, en contradiction avec les mesures expérimentales. Le diagramme calculé à partir du modèle quasichimique corrige grandement les inconsistances du modèle CIM : l'univariant parallèle à la diagonale stable se trouve un peu trop porté vers le sel LiCl, une minuscule lacune de miscibilité est calculée le long du trajet de l'univariant et l'isotherme à 750°C ne s'enfonce pas suffisamment dans le diagramme ternaire. Si nous traçons l'énergie de Gibbs de la solution ternaire le long de la diagonale stable, nous remarquerions

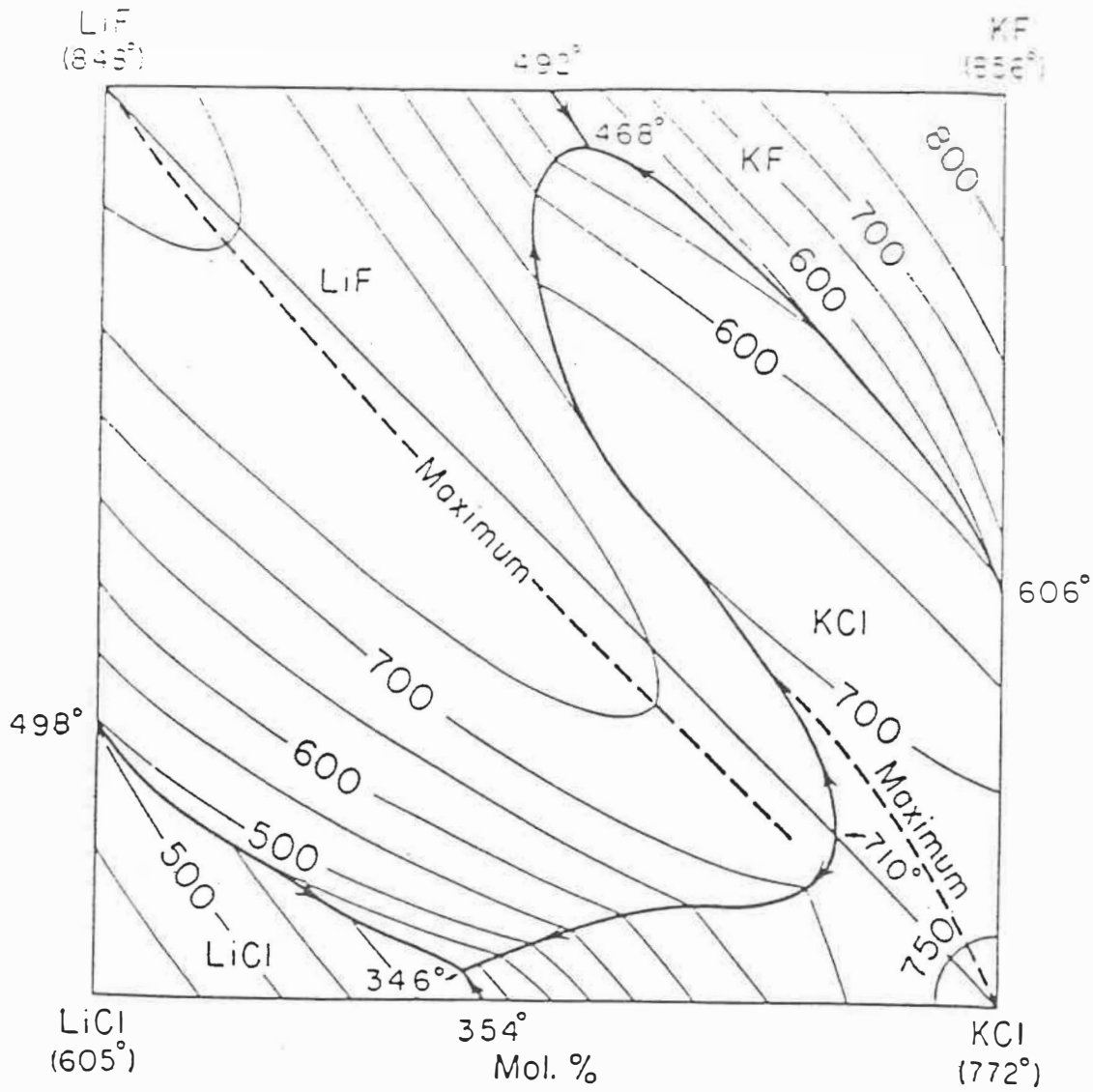


Figure 93

Diagramme tiré de la référence (320).

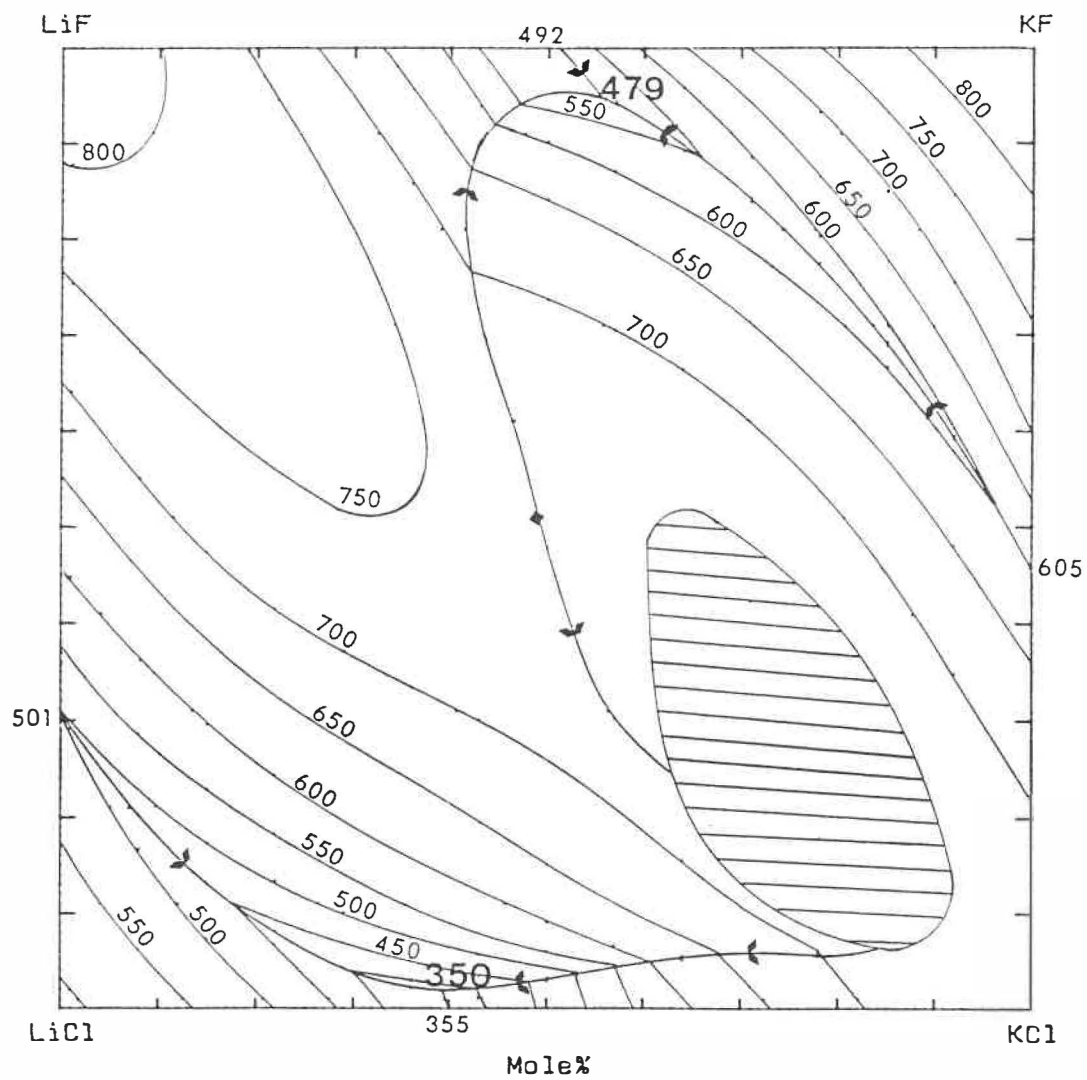


Figure 94

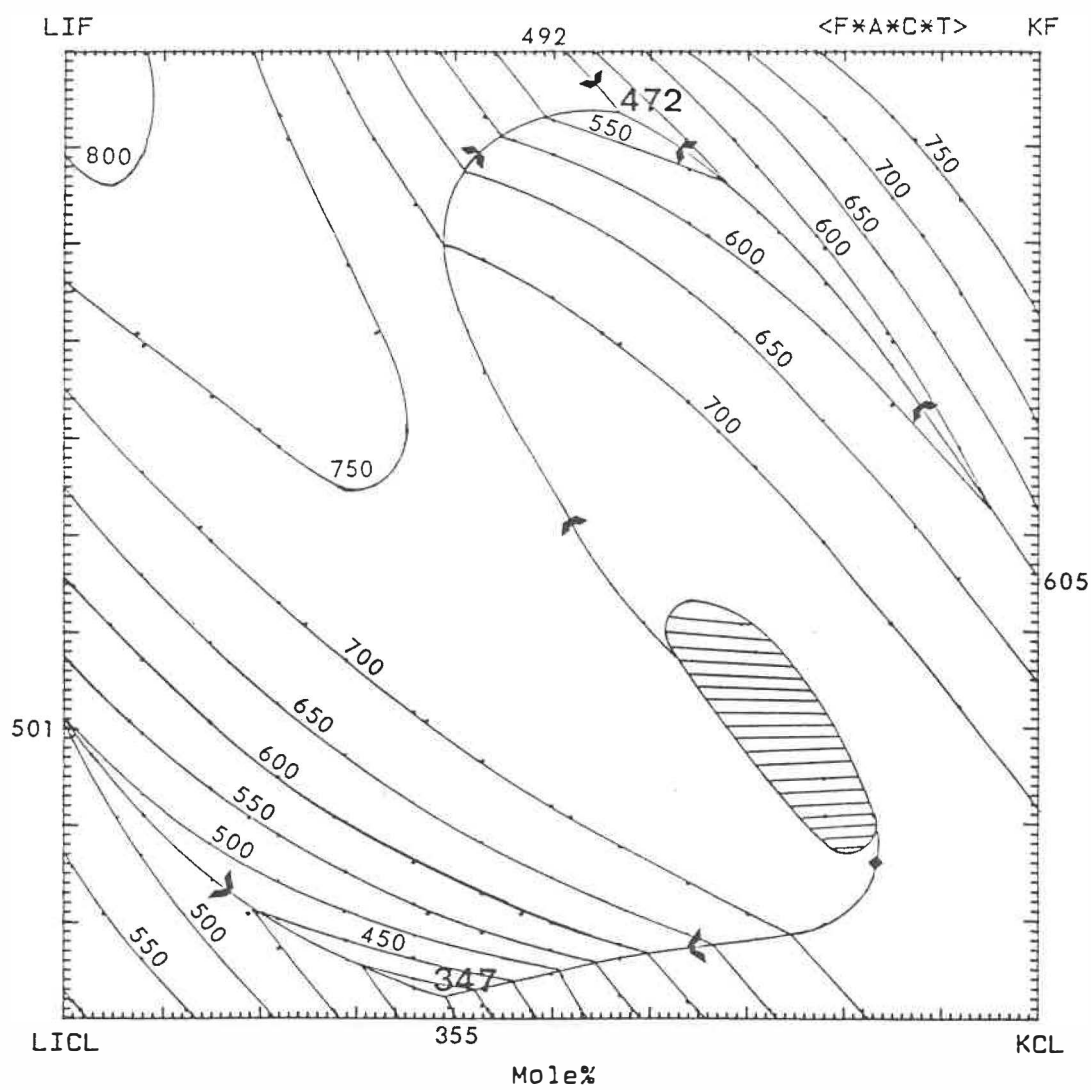


Figure 95

dans la partie centrale, une courbe pratiquement horizontale. Une légère modification de cette courbe vers le haut ou vers le bas déplacera grandement la position d'équilibre des isothermes et de l'univariant. Un petit terme ternaire pourrait donc facilement ajuster ce dernier diagramme au diagramme mesuré par Berezina, Bergman et Bakumskaya⁽³²⁰⁾.

A la figure 96, le diagramme calculé par Blander et Topol⁽³²¹⁾ pour ce même système est illustré. Leurs résultats théoriques sont supérieurs à ceux montrés à la figure 94. Une distinction importante doit être apportée ici. Blander & al. n'ont jamais utilisé leur modèle CIM dans le processus d'une analyse systématique de tous les systèmes binaires et ternaires réciproques. Dans les exemples qu'ils proposent, ils n'utilisent pas de propriétés en excès pour les binaires obtenues par optimisation. Ils se fient à quelques diagrammes binaires mesurés et calculent un coefficient régulier qui permettra de reproduire le mieux possible l'eutectique binaire mesuré. Ni la recherche bibliographique complète, ni la sélection des données expérimentales, ni l'optimisation des coefficients n'ont été effectuées. A titre comparatif, voici les propriétés en excès des quatre binaires utilisées dans les deux interpolations pour le système Li,K//F,Cl.

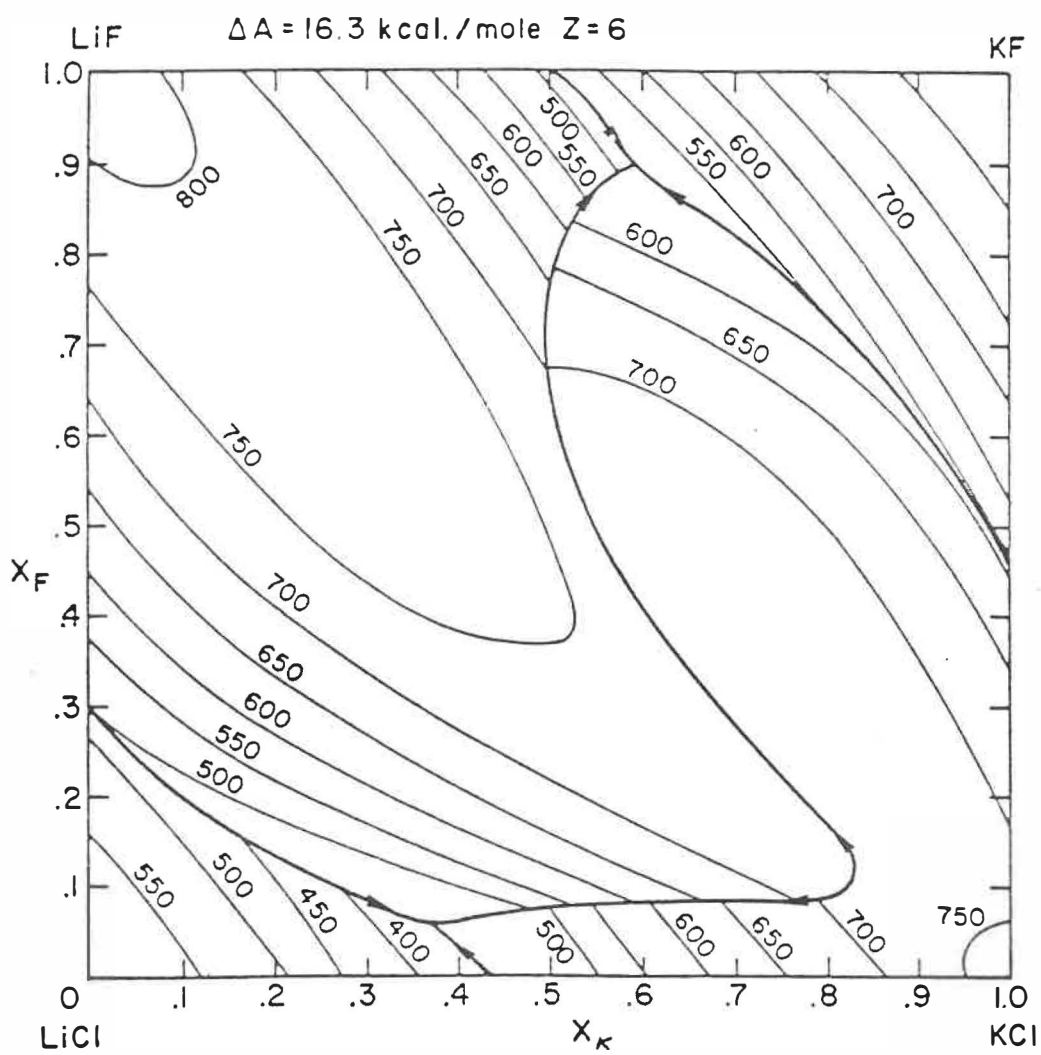


Figure 96

Diagramme publié par Blander et Topol.

Blander et Topol:

$$w_{K,Li//F} = -17769 \text{ J/mol}$$

$$w_{Li//F,Cl} = -1527 \text{ J/mol}$$

$$w_{K,Li//Cl} = -17293 \text{ J/mol}$$

$$w_{K//F,Cl} = -408 \text{ J/mol}$$

Résultats de l'optimisation de la référence (299)

$$w_{K,Li//F} = (-19251 + 4,521T) + X_A(-1205 - 3,146T) \\ + X_B^2(4732) \text{ J/mol}$$

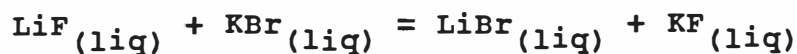
$$w_{Li//F,Cl} = -1000 \text{ J/mol}$$

$$w_{K,Li//Cl} = (-17570 + 7,627T) + X_B(-377 - 4,958T) \text{ J/mol}$$

$$w_{K//F,Cl} = 3066 - 10621 X_A + 9125 X_A^2 \text{ J/mol}$$

Ces résultats démontrent très bien que le diagramme présenté par Blander et Topol ne représente pas la réalité et ne peut être considéré valide.

Comme troisième exemple, prenons le système Li,K//F,Br. Le diagramme mesuré est présenté à la figure 90. Dans ce système réciproque, l'énergie d'échange atteint des valeurs importantes:



$$\Delta G_{\text{échange}} = 85304 - 11,433T + 1,056 \times 10^{-3} T^2 \text{ J/mol}$$

tirée de la banque de données thermodynamiques du système F*A*I*T (Formulation Analytique Interactive en Thermodynamique). Les propriétés en excès des binaires sont encore une fois tirées d'une analyse précédente sur les sels alcalins-halogénures⁽²⁹⁹⁾.

Les propriétés en excès des binaires à anion commun varient autour de -20 KJ/mol. Les phénomènes de liens partiellement covalents et partiellement ioniques apparaissent. En passant d'un système binaire à anion commun à une solution ternaire réciproque, on note que physiquement, la tendance ionique des liens s'accroît au détriment de l'aspect covalent, puisque les espèces ioniques de même nature (deux liquides dont les compositions se rapprochent des sels purs LiF et KCl) ont tendance à s'agglomérer. Ainsi, toute la complexité chimique qu'on peut retrouver dans un système réciproque est présente dans cette analyse.

Les figures 97 et 98 illustrent les diagrammes calculés à l'aide des modèles CIM et quasichimiques. Le terme Δ modifié, équation (70), est utilisé pour le modèle CIM. La lacune de miscibilité obtenue à partir du modèle CIM est beaucoup trop large et étendue, lorsqu'on la compare au diagramme expérimental publié. De plus, les univariants parallèles au binaire K//F,Br et au binaire Li,K//Br, sont beaucoup

trop près de ceux-ci. Le modèle quasichimique situe les univariants plus près des expérimentations que le modèle CIM. La lacune est de bonne dimension, seulement légèrement décalée vers le côté du sel KF. Elle ne s'étend pas tout à fait assez vers le sel pur LiF.

Un des principaux désavantages du modèle CIM, lorsqu'apparaît des lacunes de miscibilité est sa symétrie. En effet, la contribution à l'énergie de Gibbs du terme Δ est identique le long de cercles concentriques centrés à la composition $X_B = 0,5$ et $X_Y = 0,5$. Le modèle quasichimique ne crée pas une telle symétrie : la valeur de la constante d'équilibre de l'équation quasichimique atteint un maximum le long de la diagonale stable. Ainsi, la symétrie n'est plus par rapport au centre du diagramme, mais bien par rapport à la diagonale stable. Le modèle quasichimique calculera toujours des lacunes moins larges que le modèle de Blander et Yosim, ce qui est conforme aux lacunes observées expérimentalement.

Le lecteur peut remarquer que la correspondance entre le diagramme calculé avec le modèle quasichimique et celui mesuré par Margheritis & al.⁽³²²⁾ n'est pas parfaite. Mais encore une fois, la courbe d'énergie de Gibbs de la solution ternaire le long de la diagonale stable est pratiquement horizontale. L'ajout d'un ou de quelques termes ternaires permettrait d'ajuster les interpolations aux mesures expérimentales.

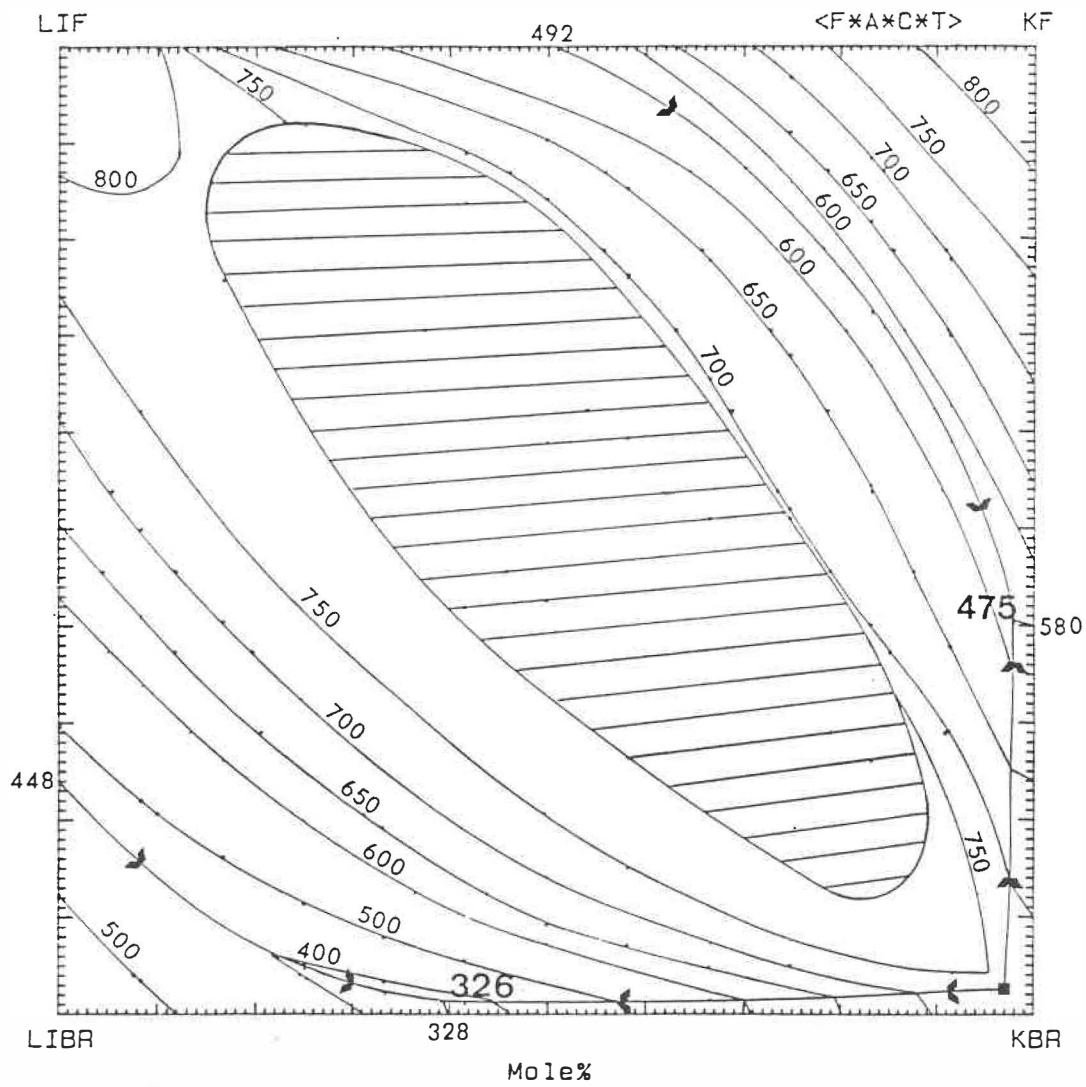


Figure 97

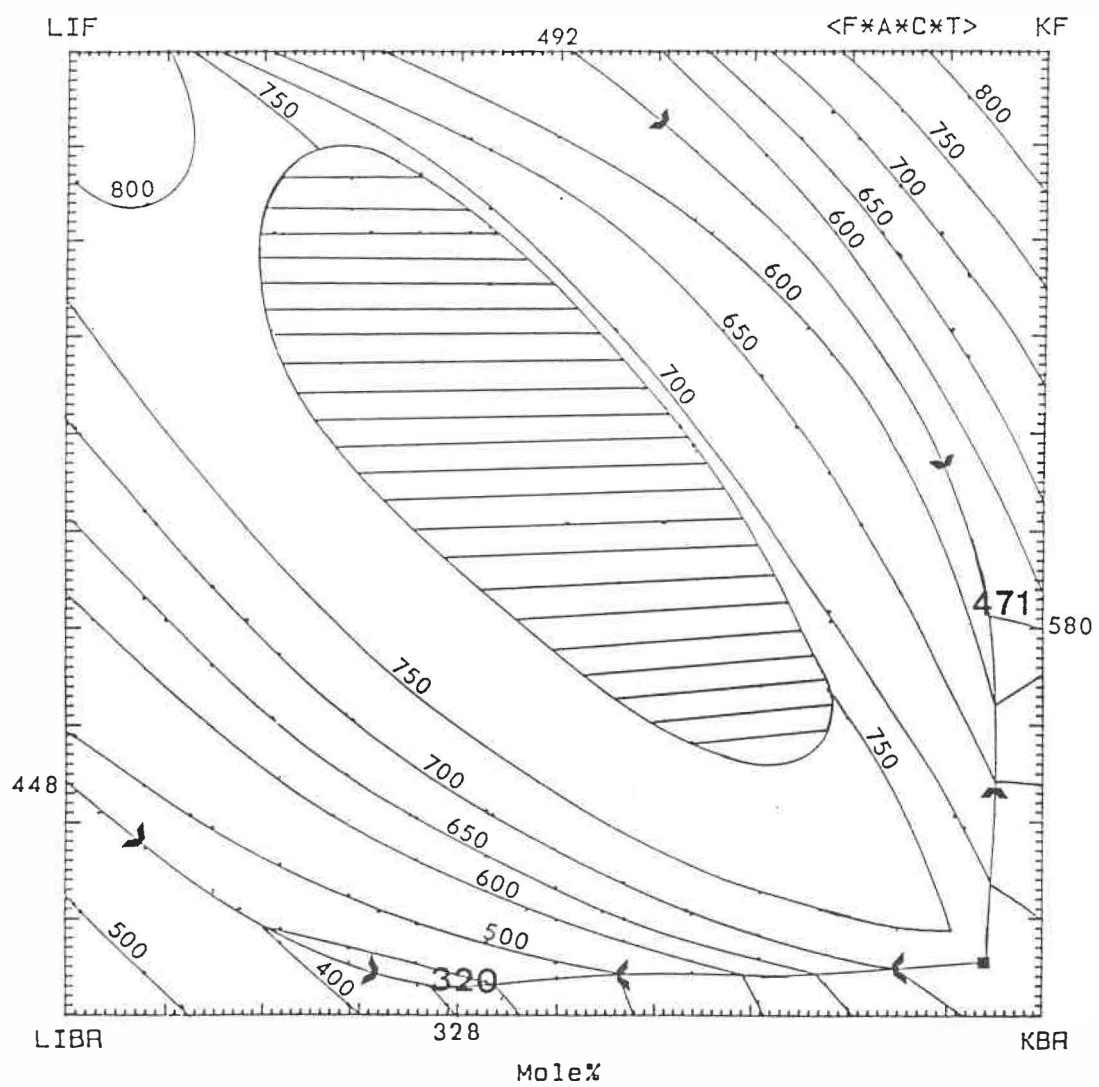


Figure 98

Une explication probable sur la provenance de ces termes ternaires semble utile à ce stade du travail. Nous en sommes venus à la conclusion, dans la section 2 de ce chapitre, que le mélange ternaire d'un système dont les binaires à anion commun exhibent de fortes déviations par rapport à l'idéalité tend de plus en plus vers une solution ionique à mesure que l'on se rapproche de la diagonale stable. C'est donc dire que le modèle des sphères rigides chargées est de plus en plus valable. Le (ou les) terme(s) ternaire(s) provient donc très probablement d'un arrangement de ces sphères dans un espace tridimensionnel. Qualitativement, le lecteur peut très bien s'imaginer qu'en présence de deux types de sphères, de rayons très différents, celles de petit rayons auront tendance à s'agglomérer, et de même pour celles de rayon plus grand. Deux solutions immiscibles se formeront.

Il s'agit d'une illustration très simpliste, mais qui donne quand même une bonne idée du comportement du système ternaire réciproque. Dans tous les modèles, seul les contacts entre proches voisins sont considérés. Un terme ternaire additionnel quantifierait approximativement le phénomène d'empilement de sphères.

Le modèle présenté dans ce travail ne constitue que le deuxième d'une série de cinq. Les modèles suivants traitaient encore plus à fond le concept de non-idéalité configurationnelle de ces solutions: séparation des termes binaires en deux sources (coulombiennes et covalentes) afin de les distribuer différemment à travers la solution ternaire, distribution non-aléatoire des deuxièmes voisins [la proba-

bilité $P(A|BX)$ n'est plus égale à $P(A|X)$], variation des énergies de liaisons en fonction de la température, inclusion des complexes ternaires dans le terme entropique configurationnel. La complexité mathématique croît, le temps de calcul aussi. Pourtant, l'énergie de Gibbs de la solution ternaire reste pratiquement inchangée (quelques dizaines de Joules) par rapport au modèle quasichimique présenté dans ce travail. Nous avons donc conclu que pour obtenir un meilleur lissage des données expérimentales des diagrammes ternaires réciproques avec une lacune de miscibilité, il est parfois nécessaire d'inclure des termes ternaires qui représenteront cet agencement de sphères dans l'espace tridimensionnel.

Ainsi, en développant un programme d'optimisation pour les propriétés en excès ternaires, il serait possible de déterminer ces coefficients ternaires qui ajusteraient le diagramme calculé.

4. EXTENSION DU MODELE AUX SELS AVEC ASYMETRIE DE CHARGE

Ce modèle n'est valable que pour les sels sans asymétrie de charge, i.e. les deux anions et les deux cations ayant la même charge en valeur absolue. Il est nécessaire d'augmenter le champ d'application de cette théorie. Considérons donc quatre ions, les cations A_i^+ , B_j^+ et les anions X_k^- , Y_l^- . Un équivalent du sel $A_k X_i$ est alors donné par $(A_k X_i)/k.i$ et l'énergie d'échange est définie par équivalent, i.e. comme le changement d'énergie libre de l'équation suivante :

$$(q_A q_X)^{-1} A_{qX} X_{qA} + (q_B q_Y)^{-1} B_{qY} Y_{qB} = (q_A q_Y)^{-1} A_{qY} Y_{qA} + (q_B q_X)^{-1} B_{qX} X_{qB} \quad (101)$$

où les valeurs q_A , q_B , q_X et q_Y sont les valeurs absolues des charges i , j , k , l . Nous devons donc élaborer terme par terme la modification à apporter pour tenir compte de ces asymétries de charge.

En mélangeant n_A moles d'ions A, n_B d'ions B, etc, l'entropie configurationnelle totale du système est donc :

$$\begin{aligned} s^{\text{conf}} = & - R(n_A \ln X_A + n_B \ln X_B) - R(n_X \ln X_X + n_Y \ln X_Y) \\ & - R(n_{A-X} \ln \frac{X_A - X}{X_A X_X} + n_{B-X} \ln \frac{X_B - X}{X_B X_X} + \\ & n_{A-Y} \ln \frac{X_A - Y}{X_A X_Y} + n_{B-Y} \ln \frac{X_B - Y}{X_B X_Y}) \end{aligned} \quad (102)$$

où les termes n_{A-X} , n_{B-X} , etc., représentent le nombre de moles des liaisons A-X, B-X, etc.

En partant des mêmes hypothèses que celles décrites ci-haut, on peut arriver à déterminer les nombres de moles de chaque espèce de liaison. En effet, nous avons déjà établi la probabilité des diverses liaisons (équation 79). Le nombre total de liaisons A-X est donc donné par l'expression suivante :

$$n_{A-X} = n_{\text{total de liaisons}} (X_A X_X - y) \quad (103)$$

Le problème consiste donc à trouver le nombre total de liaisons présentes dans le mélange ternaire. Dans une solution liquide de sels asymétriques, il existe deux nombres de coordination, un cationique et un autre anionique, étant donné qu'il n'y a pas nécessairement le même nombre d'ions sur les deux sous-réseaux. De plus, d'après l'hypothèse de Temkin, nous pouvons affirmer que le nombre de coordination cationique, noté z_{cat} , reste le même partout, peu importe la position sur le sous-réseau cationique. Il en est de même pour le nombre de coordination anionique, noté z_{an} . Nous en arrivons donc à la conclusion suivante:

$$(n_A + n_B) z_{cat} = (n_X + n_Y) z_{an} \quad (104)$$

De légères manipulations algébriques permettent d'obtenir finalement l'égalité suivante :

$$\frac{z_{cat}}{z_{an}} = \frac{q_A X_A + q_B X_B}{q_X X_X + q_Y X_Y} \quad (105)$$

Il faut émettre une autre relation entre les deux nombres de coordinations pour pouvoir trouver leur valeur respective. Une hypothèse $z_{cat} + z_{an} = 2z_{réf.}$, où $z_{réf} = 6$ dans ce travail, semblait valable lorsqu'on considérait les sels purs : une structure du type NaCl a un nombre de coordination de 6 pour les deux sous-réseaux, une structure du type de $CaCl_2$ a des nombres de coordination de 8 et 4 pour les sous-réseaux cationique et anionique, etc.

En considérant que le nombre total d'équivalents vaut $q_A n_A + q_B n_B = q_X n_X + q_Y n_Y$, l'équation de l'entropie configurationnelle (équation 82) se ramène par équivalent à :

$$\begin{aligned} s^{conf} = & - \frac{R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)}{q_A X_A + q_B X_B} - \frac{R(X_X \ln X_X + X_Y \ln X_Y)}{q_X X_X + q_Y X_Y} \\ & + \frac{2z_{réf} R}{q_A X_A + q_B X_B + q_X X_X + q_Y X_Y} \left[(X_A X_X - y) \ln \frac{X_A X_X - y}{X_A X_X} \right. \\ & + (X_B X_X + y) \ln \frac{X_B X_X + y}{X_B X_X} + (X_A X_Y + y) \ln \frac{X_A X_Y + y}{X_A X_Y} \\ & \left. + (X_B X_Y - y) \ln \frac{X_B X_Y - y}{X_B X_Y} \right] \quad (106) \end{aligned}$$

Saboungi et Blander ont également étendu leur modèle aux sels asymétriques⁽³²³⁾. Leur préoccupation première avait été d'obtenir une formulation qui se ramenait à la précédente avec des sels à charge

symétrique, qui était consistante avec l'équation de Gibbs-Duhem et qui donnait des résultats valables pour les solutions fortement diluées. Aucun critère chimique n'avait été considéré.

Ils avaient donc proposé la distribution suivante par équivalent :

$$\begin{aligned}
 G = & Y_A Y_X G_{AX}^0 + Y_B Y_X G_{BX}^0 + Y_A Y_Y G_{AY}^0 + Y_B Y_Y G_{BY}^0 + Y_A Y_B Y_X \lambda_{A,B//X} \\
 & + Y_A Y_B Y_Y \lambda_{A,B//Y} + Y_A Y_X Y_Y \lambda_{A//X,Y} + Y_B Y_X Y_Y \lambda_{B//X,Y} \\
 & + Y_A Y_B Y_X Y_Y \Delta - T\Delta S^{\text{conf}} \quad (107)
 \end{aligned}$$

où Y_A , Y_B , Y_X et Y_Y sont les fractions équivalentes comme définies dans le chapitre I. Les termes λ représentent les coefficients en excès des solutions régulières des binaires.

Comme notre modèle est basé sur les probabilités d'occupation des sites sur les sous-réseaux, notre extension pour les sels asymétriques doit en tenir compte partout. Ainsi, en partant encore une fois des énergies des liaisons, nous considérons donc que la contribution énergétique des liaisons A-X est fonction du nombre de ces liaisons. Le terme G_{AX}^0 représente l'énergie totale pour un équivalent de ce sel. Le nombre total de moles de liaisons est alors $2z_{\text{réf}}/(q_A + q_X)$. On divise alors le nombre total de liaisons A-X dans le mélange ternaire par le nombre total de liaisons A-X dans un équivalent du sel pur pour trouver la contribution énergétique des liaisons A-X dans un équivalent du mélange ternaire :

$$\frac{(q_A + q_X)(X_A X_X - Y)}{q_A X_A + q_B X_B + q_X X_X + q_Y X_Y} G_{AX}^{\circ} \quad (108)$$

Cette formulation se ramène au modèle développé pour les sels avec une charge symétrique et elle est consistante avec toutes nos hypothèses. Cependant, elle a le défaut d'être dépendante de la supposition sur les nombres de coordination et de ne pas équivaloir au modèle de Saboungi et Blander lorsque l'énergie d'échange tend vers zéro.

Un développement similaire pour les triplets donnerait une conclusion identique : une formulation plus rigoureuse microscopiquement mais qui ne se ramène pas aux anciennes équations et qui dépend de la relation choisie entre les deux nombres de coordination. Nous cherchons donc une autre formulation qui revient premièrement au modèle de Saboungi et Blander pour des systèmes tendant vers l'idéalité, deuxièmement au modèle élaboré précédemment pour les sels avec symétrie de charge, et troisièmement aux équations des binaires pour les solutions diluées. Cette formulation doit de plus respecter l'équation de Gibbs-Duhem. L'énergie totale de Gibbs par équivalent sera donc exprimée comme :

$$\begin{aligned} G = & \frac{(X_A X_X - Y)}{X_A X_X} Y_A Y_X G_{AX}^{\circ} + \frac{(X_B X_X + Y)}{X_B X_X} Y_B Y_X G_{BX}^{\circ} + \\ & \frac{(X_A X_Y + Y)}{X_A X_Y} Y_A Y_Y G_{AY}^{\circ} + \frac{(X_B X_Y - Y)}{X_B X_Y} Y_B Y_Y G_{BY}^{\circ} - T \Delta S^{\text{conf}} \\ & \frac{(X_A - Y/X_X)(X_B + Y/X_X)}{X_A X_B} Y_A Y_B Y_X w_{A,B//X} \\ & + \frac{(X_A + Y/X_Y)(X_B - Y/X_Y)}{X_A X_B} Y_A Y_B Y_Y w_{A,B//Y} + \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{(X_X - Y/X_A)(X_Y + Y/X_A)}{X_X X_Y} Y_A Y_X Y_Y w_{A//X,Y} \\
& + \frac{(X_X + Y/X_B)(X_Y - Y/X_B)}{X_X X_Y} Y_B Y_X Y_Y w_{B//X,Y} \quad (109)
\end{aligned}$$

Les quotients précédant les fractions équivalentes représentent le rapport entre la probabilité calculée par notre modèle et la probabilité idéale. L'entropie configurationnelle est tirée de l'expression (106).

De tous les systèmes binaires optimisés dans la référence (299) et dans ce travail, aucun système ternaire de sels fondus avec asymétrie de charge avec lacune de miscibilité n'a été trouvé. Nous ne testerons donc pas le modèle étendu aux systèmes de sels avec asymétrie de charge dans ce mémoire.

CONCLUSION

Les propriétés thermodynamiques d'un système à N composants peuvent être interpolées à partir des propriétés de toutes les combinaisons possibles de paires de composants purs, i.e. $N!/2!(N-2)!$ combinaisons. En comparant les interpolations de systèmes à trois composants indépendants (ternaires et ternaires réciproques) avec les résultats expérimentaux, s'il y a lieu, l'ajout d'un petit terme ternaire correctif peut être parfois souhaitable pour ajuster le diagramme calculé aux mesures expérimentales. Ces coefficients serviront à obtenir des interpolations pour les propriétés de systèmes à N composants ($N > 3$) plus précises.

Les propriétés thermodynamiques de cinquante-quatre systèmes binaires de sels fondus (Li^+ , Na^+ , $\text{K}^+//\text{Cl}^-$, CO_3^{2-} , F^- , OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) ont été quantifiées par une méthode d'optimisation : recherche bibliographique, analyse couplée des mesures expérimentales des propriétés thermodynamiques et des diagrammes de phases, et optimisation d'une série de coefficients qui permettent de reproduire tous les résultats en deçà des marges d'incertitude expérimentale. Ces coefficients ont servi aux calculs des diagrammes présentés dans ce travail et ont été stockés dans la banque de données thermodynamiques de sels fondus du système F*A*C*T/F*A*I*T (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics/Formulation Analytique Interactive en Thermodynamique).

Quelques systèmes ternaires et ternaires réciproques ont été interpolés à partir des résultats d'optimisations de systèmes binaires effectués au préalable. Les modèles traitant le premier type de systèmes (ternaires) reproduisaient adéquatement les résultats expérimentaux. Ceux traitant le deuxième type (ternaires réciproques) ne parvenait pas à calculer des diagrammes consistants avec les résultats expérimentaux en dehors d'un certain domaine d'application. Plus l'énergie de la réaction d'échange suivante



devient élevée en valeur absolue, moins l'hypothèse d'une distribution aléatoire des cations et des anions sur les réseaux respectifs est valable. Un modèle utilisant cette non-idéalité configurationnelle comme hypothèse a été développé. L'entropie configurationnelle de l'énergie de Gibbs du mélange ternaire a été modifiée pour tenir compte de la distribution non-aléatoire en utilisant une approximation du type de Ising.

Effectivement, grâce à une équation quasichimique, des termes de probabilité se basant sur des contacts sélectifs anion-cation sont déduits en fonction de l'énergie d'échange, du nombre de coordination anion-cation et des propriétés en excès des quatre systèmes binaires. Par la suite, ces probabilités ont été utilisées pour distribuer logiquement les contributions énergétiques des sels purs et des propriétés en excès des systèmes binaires.

Une extension du modèle a été élaborée afin de permettre le calcul de diagrammes de phases ternaires réciproques de sels avec des charges asymétriques. Encore une fois, tout le développement se base sur les termes de probabilités découlant de l'équation quasichimique.

Quelques exemples de diagrammes ternaires réciproques interpolés sont présentés. Ils sont alors comparés aux diagrammes calculés par l'ancien modèle de Blander et Yosim⁽¹⁾. Les résultats sont fort encourageants et permettent de croire que les interpolations par ordinateur de systèmes réciproques de sels fondus à N composants se rapprocheront encore plus de la réalité.

Ce modèle sera maintenant incorporé au logiciel EQUILIB⁽⁵⁾ qui permet de connaître l'ensemble des phases en équilibre dans un système à N composants hétérogènes. Ce programme utilise tous les modèles et toutes les banques de données du système F*A*C*T/F*A*I*T et est capable de calculer l'état d'équilibre de systèmes comprenant des métaux, des laitiers, des solutions de sels fondus, etc.

ANNEXE 1

REVISION DES PROPRIETES DES SELS PURS

- Nitrates

LiNO_3 : Le livre de référence⁽¹³⁾ pour les propriétés des sels purs ne fait aucune mention de ce composé. En examinant tous les diagrammes binaires contenant LiNO_3 dans deux grandes compilations^(325,330), il est possible de situer la température de fusion de ce composé dans un intervalle de 26° , i.e. de 244 à 270°C . Des travaux plus soigneux sur le sel lui-même ^(87,90,331,332) indiquent plutôt une valeur entre 253 et 255°C . La température de 255°C a été choisie pour ce travail. Des mesures calorimétriques de l'enthalpie de fusion^(87,90,332-334) varient entre 24940 et 26740 J/mol. La moyenne de toutes ces valeurs, 25563 J mol⁻¹, a été adoptée ici.

NaNO_3 : La température et l'enthalpie du point de fusion de ce sel ont été révisées. Quatre travaux^(331,332,335,336) obtiennent une température de fusion plus élevée que dans la référence principale⁽¹³⁾, i.e. 310°C . Pour l'enthalpie de fusion, de nombreuses mesures calorimétriques publiées avant ^(87,90,332,333,337,338,341,342) ou après^(124,339,340) la référence ⁽¹³⁾ propose une valeur légèrement supérieure de 15177 Joules/mol. De plus, la référence principale⁽¹³⁾ ne

mentionne aucune donnée sur une transformation à l'état solide pour ce sel. Une température de transition a été rapportée^(87,90,124,126,335-338) entre les valeurs de 262 et 277 °C. Le résultat le plus récent⁽³³⁵⁾ de 277 °C a été utilisée dans ce travail. L'enthalpie de transformation a été rapportée^(90,124,126,335) entre 689 et 4686 J mol⁻¹. Encore une fois, la valeur la plus récente⁽³³⁵⁾ de 4420 J mol⁻¹ a été utilisée ici.

KNO₃ : Les températures de transition et de fusion ont été révisées à la hausse : 130 °C pour la transition à l'état solide^(126,335,340) et 337 °C pour le point de fusion^(124,332,335,343). La mesure la plus récente de l'enthalpie de transition⁽³⁴⁰⁾ a été adoptée, 5110 J mol⁻¹. L'enthalpie de fusion a été déterminée à maintes reprises^(87,124,332,333,336,341) et les résultats varient entre 9205 et 10753 J mol⁻¹. Une valeur représentative de la majorité des travaux, 10129 J mol⁻¹ a été utilisée ici.

- Hydroxides

Pour les trois sels ioniques qui suivent, une recherche élaborée des températures de fusion et, s'il y a lieu, de transition dans tous les diagrammes de phases publiés contenant les sels hydroxides LiOH, NaOH, ou KOH, que ce soit dans des compilations comme les références (325) à (330) ou dans des articles scientifiques, nous a

permis d'apporter quelques corrections aux températures proposées dans la référence principale⁽¹³⁾. Effectivement, les impuretés présentes dans un sel pur ont toujours comme effet de diminuer la température de transformation (fusion ou transition à l'état solide). Si la température présentée dans la référence principale était sensiblement en dessous d'une majorité de publications expérimentales, cette température était légèrement révisée à la hausse.

LiOH : Le point de fusion a été révisé à 477 °C.

NaOH : La température de transformation a été révisée à 297 °C.

KOH : Le point de fusion a été révisé à 404 °C.

- Sulphates

Li₂SO₄ : La référence de base (13) mentionne une température de transition de 586 °C. Des travaux soignés (137,173,340,344-347,354) sur le sel pur et des points sur des diagrammes binaires^(325,330) indiquent plutôt une température entre 572 et 579 °C. Dans le présent travail, une valeur de 578 °C a été retenue. Des mesures calorimétriques (137,340,344,345,348,354) situent l'enthalpie de transition de ce composé entre 24200 et 28880 J mol⁻¹. Une valeur légèrement différente de la référence (13) est adoptée ici, 25650 J mol⁻¹. Quant au point de fusion de ce sel, une température de 860 °C^(137,184) est utilisée. La valeur de l'enthalpie de fusion, citée par la référence principale

comme étant 13800 J mol^{-1} , diffère fortement de trois autres rapports indépendants, 8990 J mol^{-1} pour la référence (137), 7740 J mol^{-1} pour la référence (354) et 7669 J mol^{-1} pour la référence (348). Lors de l'évaluation critique de tous les diagrammes binaires contenant Li_2SO_4 , il a été jugé que la valeur de l'enthalpie de fusion la plus récente de 8990 J/mol^{-1} représentait plus le comportement réel de cette transition de phase. Cette dernière valeur a donc été utilisée.

Na_2SO_4 : D'après deux références^(184,209), le sel Na_2SO_4 change de structure cristalline à plusieurs reprises. Cependant, quelques unes de ces transitions sont métastables. Pour les fins de l'optimisation, il s'est avéré suffisant de conserver uniquement la transition à 247° , transition qui ne suscite aucun doute.

- Carbonates

Li_2CO_3 : Le polymorphisme du sel Li_2CO_3 a été rapporté par plusieurs groupes de chercheurs ; mais, les températures des transitions apparentes rapportées par chacun d'eux ne s'accordent pas. Reisman⁽¹⁵⁹⁾ a découvert que certaines de ces transitions proviennent du comportement d'impuretés (LiOH , Li_2O) causées par la décomposition ou la présence d'eau. Les

expériences pour déterminer les températures de transition devraient donc être effectuées sous une atmosphère sèche de CO_2 (159,349). Malgré tout, comme dans les évaluations faites dans ce travail, aucun des systèmes binaires contenant Li_2CO_3 ne montrait de diagramme subsolidus, aucune donnée de l'état solide n'a été conservée pour l'optimisation. La température de fusion de Li_2CO_3 a été révisée à la hausse(137). Les travaux les plus récents de l'enthalpie de fusion indiquent une valeur de 73400 J mol^{-1} , mais qui n'est absolument pas consistante avec le diagramme de phases $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$ qui est présenté dans la même publication(137). Ainsi, la valeur de la référence de base(13,349), 44770 J/mol^{-1} a été utilisée.

Na_2CO_3 : La même confusion apparaissant dans les transitions apparentes à l'état solide de Li_2CO_3 se retrouve dans le comportement à l'état solide du sel Na_2CO_3 (350). Pour les évaluations critiques de ce travail, les deux transitions rapportées par Janz et Perano(162) ont été adoptées, 359°C et 485°C . Ces températures se situent, par rapport à des travaux indépendants(163,170,350,351), à l'intérieur d'un intervalle de 5° . Les valeurs d'enthalpies de transition ont également été tirées de la référence (162). La température du point de fusion a été révisée à la hausse à 858°C (349).

K_2CO_3 : Encore une fois, comme dans les autres sels carbonates mentionnés ci-haut, une certaine confusion entoure le comportement à l'état solide du sel K_2CO_3 ⁽¹⁵⁹⁾. Une seule transition à 422 °C^(159,162,163) a été retenue pour ce travail. Même si cette transition a été catégorisée de second ordre^(352,353) avec une enthalpie de transition nulle et des changements de volume et de structure cristalline, son influence sur les frontières de phases dans les diagrammes de phases des systèmes binaires indique clairement le contraire. Une enthalpie de transformation rapportée par Janz et Perano⁽¹⁶²⁾ est utilisée ici.

BIBLIOGRAPHIE

1. Blander M. et Yosim S.J., J. Chem. Physics, 39, 2610 (1963)
2. Sundheim B.R., "Fused Salts". McGraw-Hill Book Company, 1964.
Chapitre 2 écrit par Fjørland T., pp.63 - 164.
3. Temkin M., Acta Chem. Scand., 17, 1502 (1945)
4. Pelton A.D., Calphad, 12, 127 (1988)
5. Kohler F., Mh. Chem., 91, 738 (1960)
6. Toop G.W., TMS-AIME, 233, 850 (1965)
7. Muggianu Y.-M., Gambino M. et Bros J.P., J. Chimie Physique, 72, 83 (1975)
8. Hillert M., Calphad J., 4, 1 (1980)
9. Saboungi M.L. et Blander M., J. Chem. Phys., 63, 212 (1975)
10. Chemical Abstracts, Chemical Abstracts Service, American Chemical Society, Columbus, Ohio.
11. Bale C.W., Pelton A.D. et Thompson W.T., F*A*C*T - Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics. User's Guide. Edition 3, McGill University/Ecole Polytechnique. 1988.
12. Pelton A.D. et Bale C.W., Metallurgical Transactions, 17A, 1057 (juin 1986)
13. Barin I., Knacke O, et Kubaschewski O., "Thermochemical Properties of Inorganic Substances" (Springer-Verlag, Berlin, 1977)
14. Bale C.W. et Pelton A.D., Metallurgical Transactions, 14B, 77 (mars 1983)
15. Pelton A.D., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 84, 212 (1980)
16. Pelton A.D., Kohler H. et Dubreuil A., Conference Proceedings of the 110th AIME Annual Meeting, Chicago, Illinois, p. 273 (1981)
17. Scarpa G., Atti Real. Accad. Lincei. Sez. I, 24, 957 (1915)
18. Ruby C., Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, Ser. C, 264, 1172 (1967)
19. Cohen-Adad R., Ruby C. et Pichon M.J., Compt. Rend. Acad. Sci., Ser. C, 260, 2200 (1965)

20. Lantratov M.F. et Alabyshev A.F., Zh. Prikl. Khim., 32, 65 (1959)
21. Antropoff A. et Sommer W., Z. Phys. Chem., 123, 161 (1926)
22. Baranskaya E.V. et Reshetnikov N.A., Sint. Vysoko. Prod. Osn. Sap. Krem. Soed., 40 (1976)
23. Scarpa G., Atti. Real. Accad. Lincei, Sez. I, 24, 738, (1915)
24. Ruby C., Sebaoun A.S., Vouillon J.-C., C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C, 267, 1043 (1968)
25. Unzhakov G.M., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 87, 791 (1952)
26. Reshetnikov N.A. et Vilutis N.I., Nauch. Tr. Irkutsk. Med. Inst. No., 95, 152 (1969)
27. Baranskaya E.V. et Reshetnikov N.A., Nauch. Tr. Irkutsk. Gos. Med. Inst. No., 95, 163 (1969)
28. Scarpa G., Atti. Real. Accad. Lincei, Sez. II, 24(5), 476 (1915)
29. Schoch B., Rabenau A., Weppner W. et Hahn H., Z. Anorg. Allg. Chem., 518, 137 (1984)
30. Reshetnikov N. A. et Unzhakov G.M., Zh. Neorg. Khim., 3, 1433 (1958)
31. Tokoreva M.V. et Bergman A.G., Zh. Neorg. Khim., 1, 2574 (1956)
32. Blidin V.P., Izv. Sek. Fiz.-Khim. Anal., 13, 291 (1940)
33. Sergeeva A. et Farmakovskaya A.A., Tr. Mosk. Aviats. In-ta No., 319, 32 (1975)
34. Nyankovskaya R.N. et Bergman A.G., Izv. Sek. Fiz.-Khim. Anal., 21, 250 (1952)
35. Luzhnaya N.P., Tr. Inst. Prikl. Khim., 23, 47 (1935)
36. Bergman A.G., Izv. Sek. Fiz.-Khim. Anal., 4, 314 (1928)
37. Perman E.P., J. Chem. Soc. (London), 121, 2473 (1922)
38. Kordes E., Z. Anorg. Allg. Chem., 154, 93 (1926)
39. Kordes E., Z. Anorg. Allg. Chem., 167, 97 (1927)
40. Ko H.C., Hu H., Spencer J.C., Young C.Y. et Hepler L.G., J. Chem. Eng. Data, 8, 364 (1963)
41. Kleppa O.J. et Meschel S.V., J. Phys. Chem., 67, 668 (1963)
42. Nogoev K., Bergman A.G. et Sulaimankulov K., Issled. Vzaim. Moch. Neorg. Soedin. Akad. Nauk Kirg. SSSR, 63 (1964)

43. Tokareva M.V., Bergman A.G. et Kayalova S.S., Zh. Neorg. Khim., 3, 1913 (1958)
44. Bergman A.G., Radishchev V.P., Nikanova I.N., Sveshnikova V.N., Shternina Z.B. et Yatsuk M.A., Izv. Sek. Fiz.-Khim. Anal. Inst. Obshch. Neorg. Khim. Akad. Nauk. SSSR, 15, 157 (1947)
45. Palkin V.A., Zh. Obshch. Khim., 18, 22 (1948)
46. Lifshits G.M., J. Gen. Chem. USSR, 25, 2295 (1955)
47. Lifshits G.M., J. Gen. Chem. USSR, 26, 19 (1956)
48. Janecke E., Z. Angew. Chem., 41, 916 (1928)
49. Zhang Q. et Li W., Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao, 3, 443, (1982)
50. Kefer R.G., Russ. J. Inorg. Chem., 14, 438 (1969)
51. Sumarokova T.N. et Modestova T.L., Izv. Akad. Nauk Kazakh. SSSR Ser. Khim. Nauk, 14, 26 (1964)
52. Perman E.P. et Saunders H.L., J. Chem. Soc., 123, 841 (1923)
53. Diogenov G.G., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 78, 697 (1951)
54. Diogenov G.G., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 89, 305 (1953)
55. Bergman A.G. et Reshetnikov N.A., Izv. Sek. Fiz.-Khim. Anal., 25, 208 (1954)
56. Maksimenko M.S., Izv. Elektrotekh. Inst. No., 6, 199 (1912)
57. Janecke E., Z. Anorg. Allg. Chem., 188, 72 (1930)
58. Martin Retortillo N. et Moles E., An. Soc. Esp. Fis. Quim., 31, 830 (1933)
59. Aghai-Khafri H., Bros J.P. et Gaune-Escard M., J. Chem. Thermodyn., 8, 331 (1976)
60. Reshetnikov N.A. et Vilutis N.I., Zh. Neorg. Khim., 3, 366 (1958)
61. Barton C.J., Blakely J.B., Allen K.A., Davis W.C. et Weaver B.S., "Phase Diagrams of Nuclear Reactor Materials". Ed. R.E. Thoma, ORNL-2548, p. 140, Oak Ridge National Laboratory, 1959
62. Reshetnikov N.A. et Diogenov G.G., Sb. Stat. Obshch. Khim. (Izd. Akad. Nauk SSSR), 1, 112 (1953)
63. Reshetnikov N.A. et Vilutis N.I., Russ. J. Inorg. Chem., 4, 49 (1959)

64. Itkina L.S. et Chaplygina N.M., Russ. J. Inorg. Chem., 11, 473 (1966)
65. Itkina L.S., Portnova S.M. et Chaplygina N.M., Russ. J. Inorg. Chem., 13, 740 (1968)
66. Itkina L.S., Chaplygina N.M. et Portnova S.M., Russ. J. Inorg. Chem., 14, 1783 (1969)
67. Østvold T. et Kleppa O.J., Acta Chem. Scand., 25, 919 (1971)
68. Michaud M., Compt. Rend. Acad. Sci., Ser. C, 264, 1940 (1967)
69. Reshetnikov N.A. et Unzhakov G.M., Izv. Fiz.-Khim. Nauch. Issled. Inst. Irkutsk. Univ., 2, 5 (1953)
70. Michaud M., Rev. Chim. Minér., 5, 89 (1968)
71. Andersen B.K. et Kleppa O.J., Acta Chem. Scand., A32, 595 (1978)
72. Itkina L.S., Chaplygina N.M. et Portnova S.M., Russ. J. Inorg. Chem., 12, 282 (1967)
73. Otto H.W. et Seward R.P., J. Chem. Eng. Data, 9, 508 (1964)
74. Hevesy G., Z. Phys. Chem., 73, 667 (1910)
75. Neumann B. et Bergve E., Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem., 20(9), 271 (1914)
76. Bergman A.G. et Khitrov V.A., Izv. Sek. Fiz.-Khim. Anal., 21, 199 (1952)
77. Khitrov V.A., Izv. Sek. Fiz.-Khim. Anal., 25, 236 (1954)
78. Nurminski N.N. et Diogenov G.G., Russ. J. Inorg. Chem., 7, 1011 (1960)
79. Carveth H.R., J. Phys. Chem., 2, 216 (1898)
80. Doucet Y., Vallet C. et Taulemesse H., Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, Ser. C., 266, 1189 (1968)
81. Protsenko P.I., Zh. Obshch. Khim., 22, 1311 (1952)
82. Protsenko P.I., Uch. Zap. Rostov.-na-Donu Gosud. Univ., Tr. Khim. Fak. No., 5, 97 (1951)
83. Volkov N.N. et Zakhvalinskii M.N., Izv. Fiz.-Khim. Nauch.-Issled. Inst. Irkutsk. Gosud. Univ., 2(1), 72 (1953)
84. Brovkina I.A., Selivanova S.I., Semenova M.A. et Farmakovskaya A.A., Russ. J. Phys. Chem., 44, 1372 (1970)

85. Shisholina R.P. et Protsenko P.I., Zh. Neorg. Khim., 8, 1436 (1963)
86. Campbell A.N., Kartzmark E.M. et Nagarajan M.K., Can. J. Chem., 40, 1258 (1962)
87. Sinistri C. et Franzosini P., Ric. Sci. Rend. Sez. A, 3, 419 (1963)
88. Storonkin A.V., Vasil'ova I.V. et Shamko V.I., Vestn. Leningrad. Univ., Fiz. Khim., 67 (1973)
89. Kleppa O.J. et Hersh L.S., J. Chem. Phys., 34, 351 (1961)
90. Schürmann E. et Nedeljkovic L., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 74, 462 (1970)
91. Storonkin A.V., Vasilkova I.V., Kozina T.M. et Shamko V.I., Russ. J. Phys. Chem., 46, 1578 (1972)
92. Lehrman A. et Breslow D., J. Am. Chem. Soc., 60, 873 (1938)
93. Bukhalova G.A., Sholokhovitch M.L. et Bergman A.G., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 71, 287 (1950)
94. Protsenko P.I. et Shisholina R.P., Zh. Neorg. Khim., 8, 1438 (1963)
95. Diogenov G.G., Sarapulova I.F. et Polygalova L.V., Tr. Irkutsk. Politekh. Inst., 27, 54 (1966)
96. Doucet Y. et Vallet C., Compt. Rend. Acad. Sci., 259, 1517 (1964)
97. Korobka E.I., Kislova A.I. et Bergman A.G., Zh. Neorg. Khim., 12, 3207 (1967)
98. Bergman A.G. et Noguev K., Russ. J. Inorg. Chem., 7, 180 (1962)
99. Harkins W.D. et Clark G.L., J. Am. Chem. Soc., 37, 1816 (1915)
100. Volkov S.V., Fiz. Khim. Elektrokhim. Rasplav. Solei Shlakov No., 1, 335 (1969)
101. Meschel S.V. et Kleppa O.J., J. Chem. Phys., 48, 5146 (1968)
102. Kofler A., Monats. Chem., 86, 646 (1955)
103. Guthrie F., Phil. Mag., 17, 462 (1884)
104. Hissink D.J., Z. Phys. Chem., 32, 536 (1900)

105. Janecke E., Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem., 48, 453 (1942)
106. Menzies A.W.C. et Dutt N.N., J. Am. Chem. Soc., 33, 1366 (1911)
107. Quartaroli A., Gazz. Chim. Ital., 50(II), 64 (1920)
108. Briscoe H.V.A. et Madgin W.M., J. Chem. Soc., 123, 1608, 2914 (1923)
109. Tamman G. et Ruppelt A., Z. Anorg. Allg. Chem., 197, 65 (1931)
110. Bergman A.G. et Vaksberg N.M., Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim., 1, 71 (1937)
111. Bergman A.G. et Vaksberg N.M., Izv. Sekt. Fiz.-Khim. Anal., 16, 66 (1948)
112. Vasenin F.I. et Bergman A.G., Izv. Sekt. Fiz.-Khim. Anal., 11, 169 (1938)
113. Platonov F.P., Dokl. Akad. Nauk Konf. Mosk. Sel'sk. Akad. Timir., 1, 72 (1945)
114. Ravich M.I. et Ginzburg F.B., Izv. Akad. Nauk SSSR Otdel. Khim. Nauk, 2, 141 (1947)
115. Janecke E., Z. Anorg. Chem, 259, 92 (1949)
116. Protsenko P.I. et Bergman A.G., Zh. Obshch. Khim., 20, 1365 (1950)
117. Bergman A.G. et Berul' S.I., Izv. Sekt. Fiz.-Khim. Anal., 21, 178 (1952)
118. Dmitrevskaya O.I., Zh. Obshch. Khim., 28, 2007 (1958)
119. Kirgintsev A.N. et Kozyakov V.I., Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim., 2208 (1968)
120. Susarev M.P., Efimov A.L. et Timoshenko L.S., Zh. Fiz. Khim., 43, 1428 (1969)
121. Aghai-Khafri H., Bros J.-P. et Gaune-Escard M., Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 11, 199 (1974)
122. Cerisier P. et Doucet Y., J. Chim. Phys. Physicochim. Biol., 73, 815 (1976)
123. Kleppa O.J., J. Phys. Chem., 64, 1937 (1960)
124. Nguyen-Duy P. et Dancy E.A., Thermochimica Acta, 39, 95 (1980)

125. Kramer C.M. et Wilson C.J., *Thermochimica Acta* , 42, 253 (1980)
126. Greis O., Bahamdan K.M. et Uwais B.M., *Thermochimica Acta*, 86, 343 (1985)
127. Wiedemann H.G. et Bayer G., *J. Thermal Anal.*, 30, 1273 (1985)
128. Klement W., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 1216 (1974)
129. Kamimoto M., *Thermochimica Acta*, 49, 319 (1981)
130. Berul' S.I. et Bergman A.G., *Izv. Sekt. Fiz-Khim. Anal., Inst. Obshch. Neorg. Khim. Akad. Nauk SSSR*, 25, 233 (1954)
131. Amadori M., *Atti Ist. Veneto Sci., Lett. Arti, Cl. Sci. Mat. Nat.*, 72, 452 (1912/1913)
132. Nimmo J.K. et Lucas B.W., *Acta Cryst., Sect. B.*, 32, 1968 (1976)
133. Le Chatelier H., *Compt. Rend.*, 118, 709 (1894)
134. Amadori M., *Atti Real. Accad. Lincei, Sez. II*, 21, 65 (1912)
135. Reshetnikov N.A. et Diogenov G.G., *Izv. Fiz.-Khim. Nauch.-Issled. Inst. Irkutsk. Gosud. Univ.*, 2, 14 (1953)
136. Volkov N.N. et Volkova L.F., *Izv. Fiz.-Khim. Nauch.-Issled. Inst. Irkutsk. Gosud. Univ.*, 2, 65 (1953)
137. Dissanayake M.A.K.L. et Mellander B.-E., *Solid State Ionics*, 21, 279 (1986)
138. Le Chatelier, *Compt. Rend.*, 118, 350 (1894)
139. Gitlesen G. et Motzfeldt K., *Acta Chem. Scand.*, 18, 488 (1964)
140. Sementsova A.K., Evdokimova K.A. et Bergman A.G., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 4, 59 (1959)
141. Kurnakov N.S. et Zhemchuzhnyi S.F., *Zh. Russ. Fiz.-Khim. Obshch.*, 39, 119 (1907)
142. Bergman A.G. et Sanzharov A.S., *Sov. Prog. Chem.*, 36(4), 33 (1970)
143. Khlapova A.N. et Kovaleva E.S., *J. Struct. Chem.*, 4, 517 (1963)
144. Bergman A.G. et Sementsova A.K., *Zh. Neorg. Khim.*, 3, 213 (1958)
145. Khlapova A.N., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 119, 1167 (1958)

146. Levin E.M., Schneider S.J. et Plante E.R., "Phase Equilibria Involving Seed Materials In MHD". Preprint, 13th Symposium on Engineering Aspects of Magneto-hydrodynamics, Stanford University, 26-28 March 1973
147. Barde R., Heuzé A., Dubois J. et Millet J., *Compt. Rend. Acad. Sci., Ser. C*, 265, 1257 (1967)
148. Zakhvalinskii M.N. et Belykh P.D., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 14, 1192 (1969)
149. Eitel W. et Skaliwe W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 183, 270 (1929)
150. Rea R.F., *J. Am. Ceram. Soc.*, 21, 98 (1938)
151. Volkov N.N. et Shvab T.F., *Izv. Fiz.-Khim. Nauch.-Issled. Irkutsk. Gosud. Univ.*, 2, 60 (1953)
152. Rolin M. et Recapet J.M., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2104 (1964)
153. Janz G.J. et Lorenz M.R., *J. Chem. Eng. Data*, 6, 321 (1961)
154. Cairns E.J. et MacDonald D.I., *Nature*, 194, 441 (1962)
155. Volkova L.F., *Izv. Sibir. Otd. Akad. Nauk SSSR No.*, 7, 33 (1958)
156. Burmistrova N.P. et Volozhanina E.G., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 21, 287 (1976)
157. Khlapova A.N. et Elenevskaya V.M., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 13, 610 (1968)
158. Anderson D.L. et Kleppa O.J., *Acta Chem. Scand.*, 30A, 751 (1976)
159. Reisman A., *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 3558 (1958)
160. Reshetnikov N.A. et Perfilova O.G., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 13, 868 (1968)
161. Le Chatelier H., *Compt. Rend.*, 118, 800 (1894)
162. Janz G.J. et Perano J.L., *Trans. Far. Soc.*, 60, 1742 (1964)
163. Reisman A., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 807 (1959)
164. Niggli P., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 106, 126 (1919)
165. Volkov N.N. et Bergman A.G., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 35, 50 (1942)
166. Le Chatelier H., *Compt. Rend.*, 118, 35 (1894)
167. Amadori M., *Atti Real. Inst. Veneto, Sez. II*, 72, 903 (1903)

168. Kurnakov N.S. et Zhemchuzhnyi S.F., Zh. Russ. Fiz.-Khim. Obshch., 39, 122 (1907)
169. Sackur O., Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem., 16, 649 (1910)
170. Makarov S.Z. et Shul'gina M.P., Izv. Akad. Nauk SSSR, 5, 691 (1940)
171. Belyaev I.N. et Sholokhovich M.L., Zh. Prikl. Khim., 25, 657 (1952)
172. Ivanov V.S., Ivanova T.N., Martynova N.S. et Susarev M.P., Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Tekhnol., 19, 1912 (1976)
173. Schroeder K., Kuist A. et Ljungmark H., Z. Naturforsch., A27, 1252 (1972)
174. Staffansson L.I., Acta Chem. Scand., 26, 2150 (1972)
175. Schroeder K. et Kuist A., Z. Naturforsch., A23, 773 (1968)
176. Nacken R., Neues Jahrb. Mineral., Geol. Palaontol. Beil., 24, 1 (1907)
177. Bakumskaya E.L. et Bergman A.G., Zh. Neorg. Khim., 1, 1629 (1956)
178. Akopov E.K., Russ. J. Inorg. Chem., 13, 1010 (1968)
179. Klochko M.A., Zh. Obshch. Khim., 3, 1026 (1933)
180. Bergman A.G. et Akopov E.K., Zh. Obshch. Khim., 24, 1512 (1954)
181. Kordes E., Ziegler G. et Proeger H., Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem., 58, 168 (1954)
182. Speranskaya E.I. et Bergman A.G., Izv. Fiz.-Khim. Anal., 26, 180 (1955)
183. Akopov E.K. et Bergman A.G., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 102, 81 (1955)
184. Schroeder K., Thèse de Ph.D., Université de Goteborg, 1975
185. Hilmy M.E., Am. Mineral., 38, 118 (1953)
186. Førland T. et Krogh-Moe J., Acta Cryst., 11, 224 (1958)
187. Augustsson B. et Gustafsson J., Z. Naturforsch., A22, 1634 (1967)
188. Diogenov G.G. et Ermachkov V.I., Russ. J. Inorg. Chem., 11, 651 (1966)

189. Oeye H.A., *Acta Chem. Scand.*, 18, 372 (1964)
190. Holm J.L., *Acta Chem. Scand.*, 24, 709 (1970)
191. Akopov E.K., *Sov. Prog. Chem.*, 33(5), 23 (1967)
192. Bergman A.G. et Bakumskaya E.L., *Zh. Neorg. Khim.*, 1, 2091 (1956)
193. Fischmeister H.F. et Ronnequist A., *Arkiv Kemi*, 15, 393 (1960)
194. Akopov E.K. et Bergman A.G., *Zh. Neorg. Khim.*, 2, 199 (1957)
195. *International Critical Tables*, 4, 41 (1964)
196. Bergman A.G., Kislova A.I. et Posypaiko V.I., *Zh. Obshch. Khim.*, 25, 1890 (1955)
197. Yanko A.P., *Izv. Fiz.-Khim. Nauch.-Issled. Inst. Irkutsk. Gosud. Univ.*, 4, 133 (1959)
198. Volkov N.N. et Dubinskaya L.A., *Izv. Fiz.-Khim. Nauch.-Issled. Inst. Irkutsk. Gosud. Univ.*, 2, 48 (1953)
199. Bergman A.G. et Kislova A.I., *Zh. Obshch. Khim.*, 25, 860 (1955)
200. Bergman A.G., Kislova A.I. et Korobka E.I., *Zh. Obshch. Khim.*, 24, 1127 (1954)
201. Schroeder K. et Quist A., *Z. Naturforsch.*, A24, 844 (1969)
202. Dombrovskaya O.S., *Zh. Obshch. Khim.*, 3, 1007 (1933)
203. Voskresenskaya N.K. et Banashek E.I., *Izv. Sek. Fiz.-Khim. Anal.*, 26, 111 (1955)
204. Abello L., Chhor K. et Pommier C., *J. Chem. Thermodyn.*, 17, 1023 (1985)
205. Augustsson B. et Quist A., *Z. Naturforsch.*, A22, 1177 (1967)
206. Bergman A.G., Kislova A.I. et Posypaiko V.I., *Zh. Fiz. Khim.*, 28, 1489 (1954)
207. Janecke E., *Z. Phys. Chem.*, 64, 346 (1908)
208. Perrier C. et Bellanca A., *Periodico Mineral. (Rome)*, 11, 163 (1940)
209. Eysel W., *Am. Mineral.*, 58, 736 (1973)
210. Akopov E.K., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 6, 622 (1961)

211. Mukimov S.M., Krylova N.I. et Filippova Z.I., Tr. Inst. Khim. Akad. Nauk Uzb SSSR, Obshch. Neorg. Khim. No., 2, 113 (1949)
212. Bellanca A. et Carapezza M., Periodico Mineral. (Rome), 20, 271 (1951)
213. Wickert K., Brennstoff-Warme-Kraft, 11, 110 (1959)
214. Eysel W., Proc. 3rd Int. Conf. Thermal Analysis, 2, 179 (1972)
215. Kurnakov N.S. et Zhemchuzhnyi S.F., Izv. Spb. Politekh. Inst., 4(1-2), 227 (1905)
216. Sackur O., Z. Phys. Chem., 78, 550 (1912)
217. Bellanca A., Periodico Mineral. (Rome), 13, 21 (1942)
218. Akopov E.K. et Bergman A.G., Zh. Obshch. Khim., 24, 1524 (1954)
219. Nyankovskaya R.N., Zh. Neorg. Khim., 1, 783 (1956)
220. Bakumskaya E.L. et Bergman A.G., Zh. Neorg. Khim., 1, 1035 (1956)
221. Nacken R., Zent. Mineral., 262 (1910)
222. Nacken R., Sitzb. Kgl. Preuss. Akad. Wiss., 51, 1016 (1910)
223. Van t'Hoff J.H. et Barschall H., Sitzb. Kgl. Preuss. Akad. Wiss., 18, 359 (1903)
224. Amadori M., Atti Real. Accad. Lincei, Sez. II, 22, 332 (1913)
225. Perman P. et Harrison W.R., J. Chem. Soc., 125, 364 (1924)
226. Luzhnaya N.P., Tr. Inst. Prikl. Khim. No., 23, 34 (1935)
227. Kleppa O.J. et Meschel S.V., J. Phys. Chem., 67, 2750 (1963)
228. Rostovskii A.P., Izv. Sek. Fiz.-Khim. Anal., 12, 58 (1940)
229. Perman E.P. et Howells W.J., J. Chem. Soc., 123, 2132 (1923)
230. Kuz'mina E.I., Tr. Inst. Prikl. Khim. No., 23, 63 (1935)
231. Schmitz-Dumont O. et Heckmann I., Z. Anorg. Allg. Chem., 260, 49 (1949)
232. Speranskaya E.I. et Bergman A.G., Izv. Sek. Fiz.-Khim. Anal., 26, 189 (1955)
233. Kislova A.I., Posypaiko V.I. et Bergman A.G., Zh. Fiz. Khim., 29, 359 (1955)
234. Kleppa O.J. et Julsrud S., Acta Chem. Scand., A34, 655 (1980)
235. Bergman A.G. et Rubleva V.V., Zh. Neorg. Khim., 4, 141 (1959)

- 236. Wolters A., Neues Jahrb. Mineral., Geol. Palaontol. Beil., 30, 64 (1910)
- 237. Mukimov S., Izv. Sek. Fiz.-Khim. Anal. Inst. Obshch. Neorg. Khim. Akad. Nauk SSSR, 12, 19 (1940)
- 238. Bergman A.G. et Rubleva V.V., Zh. Neorg. Khim., 2, 1609 (1957)
- 239. Gladushchenko V.A. et Bergman A.G., Zh. Obshch. Khim., 25, 1656 (1955)
- 240. Gladushchenko V.A. et Bergman A.G., Zh. Neorg. Khim., 3, 1653 (1958)
- 241. Kostenska I. et Malinovsky M., Chem. Zvesti, 36, 159 (1982)
- 242. Hatem G., Gaune-Escard M. et Pelton A.D., J. Phys. Chem., 86, 3039 (1982)
- 243. Karandeef B., Zentr. Mineral. Geol., 728 (1909)
- 244. Gladushchenko V.A. et Bergman A.G., J. Gen. Chem. USSR, 26, 359 (1956)
- 245. Unpublished diagram, Metalloy Corp. Minneapolis, Minn. (1945). Reported by: Levin E.M., Robbins C.R. et McMurdie H.F. eds., "Phase Diagrams for Ceramists", Fig. 1826, American Ceramic Society, Columbus, 1964
- 246. Volkov N.N. et Shvab T.F., Izv. Fiz.-Khim. Nauch.-Issled. Inst. Irkutsk. Gosud. Univ., 2, 51 (1953)
- 247. Amadori M., Atti Real. Accad. Lincei, Sez. II, 22(5), 366 (1913)
- 248. Manoilov K.E. et Smirnov M.N., Tr. Vses.-Magn. Inst. (VAMI), 22, 98 (1940)
- 249. Volkov N.N. et Bergman A.G., Compt. Rend. Acad. Sci. URSS, 35, 47 (1942)
- 250. Volkov N.N. et Bergman A.G., Compt. Rend. Acad. Sci. URSS, 27, 967 (1940)
- 251. Zakhvalinskii M.N., Romanovskaya V.G., Tkachenko V.F. et Finkel'shtein N.A., Russ. J. Inorg. Chem., 16, 1753 (1971)
- 252. Akopov E.K. et Bergman A.G., Zh. Neorg. Khim., 2, 385 (1957)
- 253. Akopov E.K. et Bergman A.G., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 102, 82 (1955)

254. Golubeva M.S. et Medvedev B.S., Russ. J. Inorg. Chem., 7, 1351 (1962)
255. Akopov E.K. et Moiseenko Z.G., Russ. J. Inorg. Chem., 20, 283 (1975)
256. Golubeva M.S. et Bergman A.G., Zh. Obshch. Khim., 24, 1940 (1954)
257. Bergman A.G. et Sholokhovitch M.L., Zh. Obshch. Khim., 25, 456 (1955)
258. Evseeva N.N. et Bergman A.G., Zh. Obshch. Khim., 21, 1763 (1951)
259. Bergman A.G. et Akopov E.K., Izv. Sek. Fiz.-Khim. Anal., 23, 222 (1953)
260. Bergman A.G., Kislova A.I. et Posypaiko V.I., J. Gen. Chem. USSR, 24, 1899 (1954)
261. Dergunov E.P., Zh. Fiz. Khim., 25, 584 (1951)
262. Lesnykh D.S. et Bergman A.G., Zh. Obshch. Khim., 23, 894 (1953)
263. Akopov E.K. et Korobka E.I., Russ. J. Inorg. Chem., 13, 1194 (1968)
264. Janecke E., Z. Phys. Chem., 64, 343 (1908)
265. Speranskaya E.I., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 463 (1938)
266. Palkin A.P., Tr. Voron. Gosud. Univ., 17, 3 (1950)
267. Evseeva N.N. et Bergman A.G., Izv. Sek. Fiz.-Khim. Anal., 21, 208 (1952)
268. Nagornyi G.I. et Zimina T.D., Izv. Fiz.-Khim. Nauch.-Issled. Inst. Irkutsk. Gosud. Univ., 2, 31 (1953)
269. Bergman A.G. et Bakumskaya G.L., Zh. Obshch. Khim., 25, 2405 (1955)
270. Bergman A.G. et Sementsova A.K., Zh. Neorg. Khim., 3, 383 (1958)
271. Bergman A.G., Zimina T.D. et Nagornyi G.I., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol., 8, 870 (1965)
272. Fedorov P.I. et Bol'shakov K.A., Zh. Neorg. Khim., 4, 893 (1959)
273. Gabcova J. et Malinovsky M., Chem. Papers, 40, 201 (1986)
274. Bye J. et Holder J., Bull. Soc. Chim. Fr., 399 (1953)
275. Dombrovskaya O.S., Zh. Obshch. Khim., 3, 1019 (1933)

276. Janecke E. et Muhlhauser W., Z. Anorg. Allg. Chem., 228, 241 (1936)
277. Sementsova A.K. et Bergman A.G., Zh. Obshch. Khim., 26, 1129 (1956)
278. Levin E.M., Robbins C.R. et McMurdie H.F., eds. "Phase Diagrams for Ceramists", American Ceramic Society, Columbus, 1964 et 1969, a)Fig. 1772; b)Fig. 3834
279. Cohen-Adad R., Michaud M., Said J. et Rollet A.P., Bull. Soc. Chim. Fr., 356 (1961)
280. Perfil'eva O.G. et Reshetnikov N.A., Russ. J. Inorg. Chem., 9, 1406 (1964)
281. Reshetnikov N.A. et Perfil'eva O.G., Russ. J. Inorg. Chem., 13, 870 (1968)
282. Seward R.P., J. Am. Chem. Soc., 64, 1053 (1942)
283. Seward R.P., J. Am. Chem. Soc., 77, 5507 (1955)
284. Rolin M. et Racapet J., Bull. Soc. Chim. Fr., 2110 (1964)
285. Seward R.P. et Martin K.E., J. Am. Chem. Soc., 71, 3564 (1949)
286. Reshetnikov N.A. et Diogenov G.G., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 85, 819 (1952)
287. Bergman A.G. et Khitrov V.A., Izv. Sek. Fiz.-Khim. Anal., 21, 207 (1952)
288. Smirnov M.V. et Strelnikova L.N., Sb. Nauch. Tr. Gosud. Nauch.-Issled. Inst. Tsvetn. Metal. No., 23, 67 (1965)
289. Khitrov V.A. et Khitrova N.N., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 88, 853 (1953)
290. Ravich M.I. et Elenevskaya V.M., Izv. Sek. Fiz.-Khim. Anal., 25, 176 (1954)
291. Andersson S., Chem. Scr., 20, 164 (1982)
292. Unpublished Diagram, Metalloy Corp., Minneapolis Minn. (1944). Reported By: Levin E.M., Robbins C.R. et McMurdie H.F., eds., "Phase Diagrams for Ceramists", Fig. 1819, American Ceramic Society, Columbus, 1964

- 293. Sato T. et Sunami J., Tech. Repts. Imp. Univ. Tohoku, 11, 403 (1934)
- 294. Belyaev I.N. et Sholokhovitch M.L., Sb. Obshch. Khim., 1, 134 (1953)
- 295. Ryschkewitsch E., Z. Elektrochem., 39, 531 (1933)
- 296. Brearley H. et Morwood F.C., Landolt-Bornstein Phys. Chem. Tabl. H.W., 1, 607 (1923)
- 297. Radishchev V.P., Zh. Obshch. Khim., 3, 852 (1933)
- 298. Bergman A.G. et Sementsova A.K., Zh. Neorg. Khim., 3, 201 (1958)
- 299. Sangster J. et Pelton A.D., J. Phys. Chem. Ref. Data, 16, 509 (1987).
- 300. Bergman A.G. et Dergunov E.P., Comp. Rend. Acad. Sci. U.R.S.S., 31, 753 (1941)
- 301. Hoffman H.W., "Molten Salt Heat Transfer", Report ORNL-CF-58-2-40, p. 32, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge (1958)
- 302. Akopov E.K., Zh. Neorg. Khim., 1, 1019 (1956)
- 303. Akopov et Bergman A.G., Russ. J. Inorg. Chem., 11, 937 (1966)
- 304. Storonkin A.V., Vasil'kova I.V., Krivousova I.V. et Grebennikova O.D., Vestn. Leningrad. Univ. Fiz. Khim. No., 3, 83 (1973)
- 305. Arabadzhan A.S. et Bergman A.G., Russ. J. Inorg. Chem., 8, 365 (1963)
- 306. Diogenov G.G. et Ermachkov V.I., Russ. J. Inorg. Chem., 12, 1329 (1967)
- 307. Bergman A.G. et Arabadzhan A.S., Russ. J. Inorg. Chem., 8, 636 (1963)
- 308. Rao C.N.R. et Natarajan M., "Crystal Structure Transformation in Binary Halides", NSRDS-NBS 41, U.S. Dept. of Commerce, Washington (1972)
- 309. Polyakov V.D., Izv. Sek. Fiz.-Khim. Anal. Inst. Obshch. Neorg. Khim. Akad. Nauk SSSR, 13, 305 (1940)
- 310. Gaune-Escard M., Mathieu J.-C., Desré P. et Doucet Y., J. Chimie Physique, 70, 1003 (1973)

- 311. Gaune-Escard M., Mathieu J.-C., Desré P. et Doucet Y., J. Chimie Physique, 70, 1034 (1973)
- 312. Flood H., Førlund T. et Grjotheim K., Z. Anorg. Allgem. Chem., 276, 289 (1954)
- 313. Saboungi M.L. et Blander M., High Temperature Science, 6, 37 (1974)
- 314. Saboungi M.L., Schnyders H., Foster M.S. et Blander M., J. Phys. Chem., 78, 1091 (1974)
- 315. Lumsden J., "Thermodynamic of Molten Salt Mixtures". Academy Press Inc., London, 1966. p. 72
- 316. Guggenheim E.A., Proc. Roy. Soc., vol A148, p.304 (1935)
- 317. Fowler R.H. et Guggenheim E.A., "Statistical Thermodynamics". Cambridge, 1939, pp.350-366
- 318. Pelton A.D. et Blander M., Metallurgical Transactions B, 17B, 805 (1986)
- 319. Polyakov V.D., Izv. Sekt. Fiz.-Khim. Anal. Inst. Obshch. Neorg. Khim. Akad. Nauk SSSR, 13, 308 (1940)
- 320. Berezina S.I., Bergman A.G. et Bakumskaya E.L., Zh. Neorgan. Khim., 8, 2140 (1963)
- 321. Blander M. et Topol L.E., Inorganic Chemistry, 5, 1641 (1966)
- 322. Margheritis C., Flor G. et Sinistri C., Z. Naturforsch., 34A, 836 (1979)
- 323. Saboungi M.L. et Blander M., J. American Ceramic Society, 58, 1 (1974)
- 324. Talley, P.K. et Pelton A.D., CALPHAD J., 12, 171 (1988).
- 325. Voskresenskaya N.K., ed., "Handbook of solid-liquid Equilibria in systems of anhydrous inorganic salts", vol.1, TT 69-55079/1, AEC-tr-6983/1, UC-4 (U.S. Atomic Energy Commission and National Science Foundation, Washington, 1970)
- 326. Thoma R.E., Adv. Molten Salt Chem., 3, 275 (1975)
- 327. Thoma R.E., ed., "Phase Diagrams of Nuclear Reactor Materials", ORNL-2548 (Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, 1959)

- 328. Janz G.J. et al., "Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage. I. Molten Salts: Eutectic Data", NSRDS-NBS 61, Part 1 (National Bureau of Standards, Washington, 1978)
- 329. Wisniak J., "Phase Diagrams: a literature source book", 2 vols. (Elsevier, New York, 1981)
- 330. Levin E.M. et al., eds., "Phase Diagrams for Ceramists", 5 vols. (American Ceramic Society, Columbus, 1964-1983)
- 331. Rapoport E., J. Phys. Chem. Solids, 27, 1349 (1966)
- 332. Kleppa O.J. et McCarty F.G., J. Chem. Eng. Data, 8, 331 (1963)
- 333. Goodwin H.M. et Kalmus T.H., Phys. Rev., 28, 1 (1909)
- 334. Gastwirt L.E. et Johnson E.F., AEC Report MATT-98, Princeton (1961)
- 335. Carling R.W., Thermochimica Acta, 60, 265 (1983)
- 336. Ichikawa K. et Matsumoto T., Proc. First Int. Symp. Molten Salt Technol., Kyoto, 1985, p.485.
- 337. Janz G.J., Kelly F.J. et Perano J.L., J. Chem. Eng. Data, 9, 133 (1964)
- 338. Mustajoki J.A., Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A, VI, No. 5 (1957)
- 339. Lowings M.G., McCurdy K.G. et Hepler L.G., Thermochimica Acta, 23, 365 (1978)
- 340. Breuer K.-H. et Eysel W., Thermochimica Acta, 57, 317 (1982)
- 341. Sokolov V.A. et Schmidt N.E., Izv. Sek. Fiz.-Khim. Anal. Inst., 26, 123 (1955)
- 342. Van Artsdalen E.R., J. Phys. Chem., 60, 172 (1956)
- 343. Kelley K.K., U.S. Bureau of Mines Bulletin No. 584 (1960)
- 344. Rao C.N.R. et Rao K.J., "Phase Transitions in Solids", McGraw-Hill, New York (1978)
- 345. Hühne G.W.H., Breuer K.-H. et Eysel W., Thermochimica Acta, 69, 145 (1983)
- 346. Schroeder K. et Sjöblom C.-A., High Temp.-High Press., 12, 327 (1980)
- 347. Pistorius C.W.F.T., J. Phys. Chem. Solids, 28, 1811 (1967)

- 348. Voskresenskaya N.K. et Banashek E.I., Izv. Sekt. Fiz.-Khim. Anal., 25, 150 (1954)
- 349. Janz G.J., Neuenschwander E. et Kelly F.J., Trans. Far. Soc., 59, 841 (1963)
- 350. Reisman A., Holtzberg F. et Banks E., J. Am. Chem. Soc., 80, 37 (1958)
- 351. Jaffray J. et Martin P., Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 236, 1755 (1953)
- 352. Schneider S.J. et Levin E.M., J. Am. Ceram. Soc., 56, 218 (1973)
- 353. Jaffray J. et Martin P., J. Phys. Rad., 14, 553 (1953)
- 354. Hatem G., Thermochemica Acta, 88, 433 (1985)

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL



3 9334 00290808 3

DESSU

190

CA2F
UP 8
1989
D475