



**Titre:** Banque de données thermodynamiques pour la phase métallique et les sels fondus lors du recyclage de l'aluminium  
**Title:** les sels fondus lors du recyclage de l'aluminium

**Auteur:** Christian Robelin  
**Author:**

**Date:** 1997

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Robelin, C. (1997). Banque de données thermodynamiques pour la phase métallique et les sels fondus lors du recyclage de l'aluminium [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.  
**Citation:** <https://publications.polymtl.ca/6739/>

## Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/6739/>  
**PolyPublie URL:**

**Directeurs de recherche:** Arthur Pelton  
**Advisors:**

**Programme:** Non spécifié  
**Program:**

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

BANQUE DE DONNÉES THERMODYNAMIQUES  
POUR LA PHASE MÉTALLIQUE ET LES SELS FONDUS  
LORS DU RECYCLAGE DE L'ALUMINIUM

CHRISTIAN ROBELIN  
DÉPARTEMENT DE MÉTALLURGIE ET DE GÉNIE DES MATÉRIAUX  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)  
SEPTEMBRE 1997

© Christian Robelin, 1997.



National Library  
of Canada

Acquisitions and  
Bibliographic Services

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Bibliothèque nationale  
du Canada

Acquisitions et  
services bibliographiques

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file* *Votre référence*

*Our file* *Notre référence*

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-33182-2

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

**BANQUE DE DONNÉES THERMODYNAMIQUES  
POUR LA PHASE MÉTALLIQUE ET LES SELS FONDUS  
LORS DU RECYCLAGE DE L'ALUMINIUM**

présenté par: ROBELIN Christian

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

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

M. BALE Christopher W., Ph.D., président

M. PELTON Arthur D., Ph.D., membre et directeur de recherche

M. BLANDER Milton, Ph.D., membre

Ce mémoire est dédié à Michel Marche, un ami très cher dont la disparition ne me fera oublier ni la gentillesse, ni la disponibilité exceptionnelle dont il a fait preuve depuis mon arrivée au Québec le 9 septembre 1995.

## **REMERCIEMENTS**

Je tiens à remercier les membres du CRCT qui, de près ou de loin, ont contribué à ce projet. J'adresse tout d'abord mes sincères remerciements à mon directeur de recherche, Arthur D. Pelton. Il a su assurer un bon suivi de mon travail, tout en me laissant une grande liberté d'action. Ses conseils m'ont permis de mener à son terme une étude portant sur un domaine qui m'était presque totalement étranger.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à Patrice Chartrand. Ses nombreux conseils, sa patience et sa disponibilité m'ont permis de mieux appréhender la thermodynamique et ont contribué à ce travail.

Je souhaite également remercier Jacques Melançon et Jamal Issil pour l'aide qu'ils m'ont apportée pour des problèmes informatiques.

Je tiens à remercier Armand Gabriel de la compagnie française Pechiney pour ses conseils divers.

Enfin, je remercie la compagnie française Pechiney-CRV (Centre de Recherches de Voreppe) pour avoir financé une partie de ce projet.

## **RÉSUMÉ**

Dans le cadre du recyclage de l'aluminium, nous envisageons dans cette étude la recherche de procédés de purification moins onéreux que ceux utilisés (raffinage électrochimique, dilution par ajout de métal plus pur,...). Pour ce faire, nous tentons d'utiliser le transfert des impuretés sous forme de chlorures, d'une part vers un bain de sels fondus, d'autre part via le barbotage d'un mélange de gaz inerte (argon) et de chlore. De façon à pouvoir étudier les échanges chimiques possibles pour le système triphasé métal liquide-bain de sels fondus-gaz, des banques de données thermodynamiques ont été créées pour les deux phases liquides à l'aide du système F\*A\*C\*T/F\*A\*I\*T développé depuis de nombreuses années au Centre de Recherche en Calcul Thermochimique (CRCT) de l'École Polytechnique de Montréal.

Pour la phase métallique liquide, les impuretés principalement considérées sont le fer Fe, le potassium K et le sodium Na. Nous considérons également le magnésium Mg, qui constitue un élément d'alliage pour les canettes de boisson. La modélisation du métal liquide a été réalisée à l'aide du modèle quasichimique modifié. Le choix de ce modèle a permis d'incorporer deux banques de données réalisées antérieurement, concernant respectivement les éléments Al, Mg, Sr et les éléments Al, Mg, Si, C. Les éléments considérés ici sont les suivants : l'aluminium Al (solvant), le carbone C, le fer Fe, le potassium K, le magnésium Mg, le sodium Na, l'oxygène O, le silicium Si et le strontium Sr. Dans le cadre de cette étude, nous avons modélisé les systèmes binaires Al-Fe, Al-K, Al-Na, Al-O, Fe-Mg, Fe-Si, Fe-Sr et Si-Sr. Au total, les dix systèmes binaires relatifs aux éléments Al, Fe, Mg, Si et Sr ont été pris en compte. Pour les éléments C, K, Na et O présents en très faibles proportions, seules les interactions binaires avec l'aluminium (solvant) ont été considérées.

Pour le bain de sels fondus, les espèces considérées sont les suivantes : NaCl, KCl, AlCl<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub> et FeCl<sub>3</sub>. Les quinze systèmes binaires associés, la région basique du système ternaire NaCl-KCl-AlCl<sub>3</sub> et les liquides ternaires NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub> et NaCl-KCl-FeCl<sub>2</sub> ont été étudiés. La modélisation du bain de sels fondus a été réalisée à l'aide du modèle quasichimique version II, développé récemment au CRCT. Le formalisme mathématique de ce modèle est fondamentalement le même que celui du modèle quasichimique modifié. Toutefois, le modèle quasichimique version II présente deux différences importantes, qui lui confèrent une plus grande flexibilité. D'une part, les nombres de coordination des espèces varient avec la composition; d'autre part, les expressions polynômiales relatives aux variations molaires d'enthalpie et d'entropie non configurationnelle,  $\omega$  et  $\eta$ , font intervenir les fractions molaires des liaisons au lieu des fractions équivalentes des composants. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux systèmes binaires NaCl-AlCl<sub>3</sub> et KCl-AlCl<sub>3</sub> ainsi qu'au système ternaire NaCl-KCl-AlCl<sub>3</sub>. Les systèmes binaires NaCl-AlCl<sub>3</sub> et KCl-AlCl<sub>3</sub> présentent une forte déviation négative par rapport à l'idéalité au voisinage de la composition équimolaire. Nous avons ainsi pu tester les possibilités du modèle quasichimique version II.

Pour les différents sous-systèmes binaires impliqués dans chacune des deux phases, une recherche bibliographique approfondie a été effectuée et une analyse critique de l'ensemble des données expérimentales disponibles (diagramme de phases, valeurs de l'activité des deux composants dans le liquide, enthalpie de mélange du liquide,...) a été réalisée. Les données jugées les plus fiables ont permis de modéliser les différents sous-systèmes binaires. A partir des banques de données créées pour la phase métallique liquide et le bain de sels fondus, nous avons pu réaliser des calculs thermodynamiques à l'aide du programme Equilib du système F\*A\*C\*T/F\*A\*I\*T, qui minimise l'enthalpie libre globale du système. Ces calculs mettent en évidence, en particulier, l'efficacité du barbotage dans le métal liquide d'un mélange d'argon et de chlore pour diminuer les teneurs en sodium, en potassium et en magnésium.



## **ABSTRACT**

The present study is concerned with the development of novel techniques of purifying recycled aluminum which may be less expensive than the present techniques (electrochemical refining, dilution by addition of purer metal,...). It has been proposed to remove the impurities as chlorides, firstly by adding a molten salt and secondly by bubbling a mixture of an inert gas (argon) and chlorine in the liquid metal. To study the possible chemical exchanges for the system metallic phase-molten salt-gas, thermodynamic databases were prepared for the two liquid phases using the F\*A\*C\*T thermodynamic database computing system, which has been under development for many years in the Centre for Research in Computational Thermochemistry (CRCT) at the École Polytechnique de Montréal.

For the metallic phase, the main impurities that are considered are iron Fe, potassium K and sodium Na. We also consider magnesium Mg, which is an alloying element for beverage cans. The liquid metal was modeled with the modified quasichemical model. The choice of this model allowed us to integrate into our own database two previously developed databases dealing with the elements Al, Mg, Sr and Al, Mg, Si, C respectively. The elements considered in this study are the following : aluminum Al (solvent), carbon C, iron Fe, potassium K, magnesium Mg, sodium Na, oxygen O, silicon Si and strontium Sr. The binary systems Al-Fe, Al-K, Al-Na, Al-O, Fe-Mg, Fe-Si, Fe-Sr and Si-Sr were modeled. In total, therefore, the ten binary systems involving the elements Al, Fe, Mg, Si and Sr were taken into account. For the elements C, K, Na and O, which are present only at very low concentrations, only the binary interactions with aluminum (solvent) were considered.

For the molten salt, the species that are considered are the following : NaCl, KCl, AlCl<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub> and FeCl<sub>3</sub>. The fifteen binary systems, the basic region of the ternary system

NaCl-KCl-AlCl<sub>3</sub> and the ternary liquids NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub> and NaCl-KCl-FeCl<sub>2</sub> were studied. The molten salt was modeled with the extended quasichemical model, which has been developed recently in the CRCT. The mathematical formalism of this model is fundamentally the same as that of the modified quasichemical model. However, the extended quasichemical model has two main differences which make it more flexible. Firstly, the coordination numbers of the species depend on the composition; secondly, for the molar enthalpy change  $\omega$  and the molar non-configurational entropy change  $\eta$ , the polynomial expansions are in terms of the molar fractions of the bonds instead of the equivalent fractions of the components. Particular attention was paid to the binary systems NaCl-AlCl<sub>3</sub> and KCl-AlCl<sub>3</sub> and to the ternary system NaCl-KCl-AlCl<sub>3</sub>. The binary systems NaCl-AlCl<sub>3</sub> and KCl-AlCl<sub>3</sub> show strong negative deviations from ideality at the equimolar composition. Thus, the capabilities of the extended quasichemical model could be tested.

For the various binary subsystems of the two liquid phases, a thorough literature search was performed and a critical analysis of all the available experimental data (phase diagram, activities of the components in the liquid, enthalpy of mixing of the liquid,...) was made. The data that were considered most reliable were used to model the various binary subsystems. The databases for the metallic phase and the molten salt were used to perform thermodynamic calculations using the Equilib program of the F\*A\*C\*T system, which minimizes the total Gibbs energy of the system. These calculations show, in particular, the efficiency of bubbling a mixture of argon and chlorine in the metallic phase to lower the sodium, potassium and magnesium contents.

## TABLE DES MATIÈRES

	page
<b>DÉDICACE.....</b>	iv
<b>REMERCIEMENTS .....</b>	v
<b>RÉSUMÉ .....</b>	vi
<b>ABSTRACT.....</b>	viii
<b>TABLE DES MATIÈRES .....</b>	x
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	xv
<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	xvii
<b>LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS.....</b>	xx
<b>LISTE DES ANNEXES .....</b>	xxiii
 <b>INTRODUCTION .....</b>	 1
 <b>CHAPITRE I : ÉLÉMENTS THÉORIQUES.....</b>	 6
<b>1.1 Modèle quasichimique modifié.....</b>	6
<i>1.1.1 Systèmes binaires.....</i>	6
<i>1.1.2 Systèmes multicomposants .....</i>	14
<b>1.2 Modèle quasichimique version II .....</b>	21
<i>1.2.1 Introduction.....</i>	21
<i>1.2.2 Systèmes binaires.....</i>	21
<i>1.2.3 Systèmes multicomposants .....</i>	26
 <b>CHAPITRE II : MODÉLISATION DE LA PHASE MÉTALLIQUE</b>	
<b>LIQUIDE .....</b>	30
<b>2.1 Introduction .....</b>	30
<b>2.2 Optimisations réalisées par [93 Cha] .....</b>	31

2.2.1 Système binaire Al-Mg .....	31
2.2.2 Système binaire Al-Sr .....	31
2.2.3 Système binaire Mg-Sr .....	32
2.2.4 Système ternaire Al-Mg-Sr .....	32
<b>2.3 Optimisations réalisées par [93 Ber] .....</b>	<b>33</b>
2.3.1 Système binaire Al-C .....	33
2.3.2 Système binaire Al-Si .....	33
2.3.3 Système binaire Mg-Si .....	33
2.3.4 Système ternaire Al-Mg-Si .....	34
<b>2.4 Optimisations réalisées .....</b>	<b>34</b>
2.4.1 Système binaire Al-Fe .....	34
2.4.2 Système binaire Al-Na .....	40
2.4.3 Système binaire Al-K .....	41
2.4.4 Système binaire Al-O .....	42
2.4.5 Système binaire Fe-Mg .....	44
2.4.6 Système binaire Fe-Si .....	49
2.4.7 Système binaire Fe-Sr .....	53
2.4.8 Système binaire Si-Sr .....	53
<b>CHAPITRE III : MODÉLISATION DU BAIN DE SELS FONDUS .....</b>	<b>56</b>
<b>3.1 Introduction .....</b>	<b>56</b>
<b>3.2 Système binaire KCl-NaCl .....</b>	<b>57</b>
<b>3.3 Système binaire NaCl-AlCl<sub>3</sub> .....</b>	<b>60</b>
3.3.1 Propriétés thermodynamiques du composé intermédiaire NaAlCl <sub>4</sub> (s) .....	60
3.3.2 Diagramme de phases pour le système binaire NaCl-AlCl <sub>3</sub> .....	63
3.3.3 Activités de NaCl et AlCl <sub>3</sub> dans le liquide .....	67
3.3.4 Propriétés thermodynamiques du composé NaAlCl <sub>4</sub> (g) .....	69
3.3.5 Résultats de l'optimisation .....	70

<b>3.4 Système binaire KCl-AlCl<sub>3</sub></b> .....	75
3.4.1 Propriétés thermodynamiques du composé intermédiaire KAlCl <sub>4</sub> (s) .....	75
3.4.2 Diagramme de phases pour le système binaire KCl-AlCl <sub>3</sub> .....	77
3.4.3 Activité de AlCl <sub>3</sub> dans le liquide .....	79
3.4.4 Propriétés thermodynamiques du composé KAlCl <sub>4</sub> (g) .....	80
3.4.5 Résultats de l'optimisation .....	81
<b>3.5 Système ternaire NaCl-KCl-AlCl<sub>3</sub></b> .....	84
3.5.1 Généralités .....	84
3.5.2 Cas particulier du quasibinaire NaCl-KAlCl <sub>4</sub> .....	85
3.5.3 Principaux points invariants pour le système ternaire NaCl-KCl-AlCl <sub>3</sub> .....	86
<b>3.6 Système binaire NaCl-MgCl<sub>2</sub></b> .....	93
3.6.1 Diagramme de phases pour le système binaire NaCl-MgCl <sub>2</sub> .....	93
3.6.2 Activité de NaCl dans le liquide .....	96
3.6.3 Activité de MgCl <sub>2</sub> dans le liquide .....	96
3.6.4 Enthalpie de mélange $\Delta H^m$ du liquide .....	97
3.6.5 Résultats de l'optimisation .....	97
<b>3.7 Système binaire KCl-MgCl<sub>2</sub></b> .....	103
3.7.1 Diagramme de phases pour le système binaire KCl-MgCl <sub>2</sub> .....	103
3.7.2 Activité de KCl dans le liquide .....	107
3.7.3 Activité de MgCl <sub>2</sub> dans le liquide .....	107
3.7.4 Enthalpie de mélange $\Delta H^m$ du liquide .....	107
3.7.5 Résultats de l'optimisation .....	108
<b>3.8 Système ternaire NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub></b> .....	112
<b>3.9 Système binaire NaCl-FeCl<sub>2</sub></b> .....	116
3.9.1 Diagramme de phases pour le système binaire NaCl-FeCl <sub>2</sub> .....	116
3.9.2 Activité de FeCl <sub>2</sub> dans le liquide .....	116
3.9.3 Enthalpie de mélange $\Delta H^m$ du liquide .....	117

3.9.4 Résultats de l'optimisation.....	117
<b>3.10 Système binaire KCl-FeCl<sub>2</sub></b> .....	121
3.10.1 Diagramme de phases pour le système binaire KCl-FeCl <sub>2</sub> .....	121
3.10.2 Activité de FeCl <sub>2</sub> dans le liquide .....	123
3.10.3 Enthalpie de mélange $\Delta H^m$ du liquide .....	124
3.10.4 Résultats de l'optimisation.....	125
<b>3.11 Système ternaire NaCl-KCl-FeCl<sub>2</sub></b> .....	128
<b>3.12 Système binaire MgCl<sub>2</sub>-AlCl<sub>3</sub></b> .....	129
<b>3.13 Système binaire AlCl<sub>3</sub>-FeCl<sub>2</sub></b> .....	133
<b>3.14 Système binaire MgCl<sub>2</sub>-FeCl<sub>2</sub></b> .....	133
<b>3.15 Systèmes binaires impliquant FeCl<sub>3</sub></b> .....	134
3.15.1 Introduction.....	134
3.15.2 Système binaire NaCl-FeCl <sub>3</sub> .....	138
3.15.3 Système binaire KCl-FeCl <sub>3</sub> .....	140
3.15.4 Système binaire AlCl <sub>3</sub> -FeCl <sub>3</sub> .....	144
3.15.5 Système binaire MgCl <sub>2</sub> -FeCl <sub>3</sub> .....	146
3.15.6 Système binaire FeCl <sub>2</sub> -FeCl <sub>3</sub> .....	147

## CHAPITRE IV : APPLICATION INDUSTRIELLE DES CALCULS

<b>THERMODYNAMIQUES</b> .....	149
<b>4.1 Introduction</b> .....	149
<b>4.2 Interaction entre le métal liquide et une phase gazeuse</b> .....	150
<b>4.3 Interaction entre le métal liquide et un bain de sels fondus</b> .....	156
4.3.1 Introduction.....	156
4.3.2 Cas d'un bain de sels fondus KCl-MgCl <sub>2</sub> de composition équimolaire .....	157
4.3.3 Cas d'un bain de sels fondus NaCl-KCl de composition équimolaire .....	159

<b>CONCLUSION</b> .....	161
<b>RÉFÉRENCES</b> .....	163
<b>ANNEXES</b> .....	184

## LISTE DES TABLEAUX

	page
<b><u>Tableau 2.1</u> :</b> Caractéristiques de l'eutectique liquide $\leftrightarrow$ Al(s) + FeAl <sub>3</sub> (s) pour le système binaire Al-Fe .....	36
<b><u>Tableau 2.2</u> :</b> Solubilité du fer dans le magnésium liquide en équilibre avec Fe(s) ..	46
<b><u>Tableau 3.1</u> :</b> Principaux points caractéristiques du diagramme de phases pour le système binaire NaCl-AlCl <sub>3</sub> .....	65
<b><u>Tableau 3.2</u> :</b> Région d'immiscibilité liquide-liquide pour le système binaire NaCl-AlCl <sub>3</sub> .....	66
<b><u>Tableau 3.3</u> :</b> Principaux points caractéristiques du diagramme de phases pour le système binaire KCl-AlCl <sub>3</sub> .....	79
<b><u>Tableau 3.4</u> :</b> Eutectiques ternaires pour le système ternaire NaCl-KCl-AlCl <sub>3</sub> .....	87
<b><u>Tableau 3.5</u> :</b> « Points de selle » pour le système ternaire NaCl-KCl-AlCl <sub>3</sub> .....	87
<b><u>Tableau 3.6</u> :</b> Principaux points caractéristiques du diagramme de phases pour le système binaire NaCl-MgCl <sub>2</sub> .....	98
<b><u>Tableau 3.7</u> :</b> Chaleur dégagée par un mélange liquide NaCl (x=0,607) + MgCl <sub>2</sub> (x=0,393) refroidi d'une température T jusqu'à 0°C .....	99
<b><u>Tableau 3.8</u> :</b> Principaux points caractéristiques du diagramme de phases pour le système binaire KCl-MgCl <sub>2</sub> .....	106
<b><u>Tableau 3.9</u> :</b> Enthalpie libre molaire partielle de MgCl <sub>2</sub> à 727°C dans des solutions liquides ternaires NaCl-KCl-MgCl <sub>2</sub> .....	113
<b><u>Tableau 3.10</u> :</b> Enthalpie libre molaire partielle de MgCl <sub>2</sub> à 800°C dans des solutions liquides ternaires NaCl-KCl-MgCl <sub>2</sub> .....	114
<b><u>Tableau 3.11</u> :</b> Principaux points caractéristiques du diagramme de phases pour le système binaire KCl-FeCl <sub>2</sub> .....	123
<b><u>Tableau 3.12</u> :</b> Enthalpie libre molaire partielle de FeCl <sub>2</sub> à 820°C et 920°C dans des solutions liquides ternaires NaCl-KCl-FeCl <sub>2</sub> .....	128



<b><u>Tableau 3.13</u> : Température de 1<sup>ère</sup> cristallisation pour quelques solutions</b>	
liquides binaires $\text{ACl-FeCl}_3$ ( $A \equiv \text{Na, K}$ ) .....	137
<b><u>Tableau 3.14</u> : Principaux points caractéristiques du diagramme de phases</b>	
pour le système binaire $\text{NaCl-FeCl}_3$ .....	139
<b><u>Tableau 3.15</u> : Principaux points caractéristiques du diagramme de phases</b>	
pour le système binaire $\text{KCl-FeCl}_3$ .....	141
<b><u>Tableau 3.16</u> : Compositions des phases liquide et gazeuse au point d'ébullition</b>	
pour le système binaire $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3$ ( $P_{\text{tot}} = 4$ bars) .....	146
<b><u>Tableau 4.1</u> : Masses d'argon et de chlore introduites en fonction</b>	
du pourcentage volumique $x$ du chlore dans le gaz.....	150

## LISTE DES FIGURES

	page
<b><u>Figure 1.1</u></b> : Interpolation symétrique pour un système ternaire A-B-C .....	20
<b><u>Figure 1.2</u></b> : Interpolation asymétrique pour un système ternaire A-B-C .....	20
<b><u>Figure 2.1</u></b> : Diagramme de phases (partiel) Al-Fe calculé.....	38
<b><u>Figure 2.2</u></b> : Activité de Al calculée pour le liquide Al-Fe .....	38
<b><u>Figure 2.3</u></b> : Activité de Fe calculée pour le liquide Al-Fe .....	39
<b><u>Figure 2.4</u></b> : Enthalpie de mélange calculée à 1600°C pour le liquide Al-Fe.....	39
<b><u>Figure 2.5</u></b> : Diagramme de phases (partiel) Mg-Fe calculé.....	48
<b><u>Figure 2.6</u></b> : Diagramme de phases (partiel) Mg-Fe calculé.....	48
<b><u>Figure 2.7</u></b> : Activité de Fe calculée à 1427°C pour le liquide Fe-Si.....	51
<b><u>Figure 2.8</u></b> : Activité de Si calculée pour le liquide Fe-Si .....	51
<b><u>Figure 2.9</u></b> : Coefficient d'activité de Si calculé pour le liquide Fe-Si .....	52
<b><u>Figure 2.10</u></b> : Enthalpie de mélange calculée pour le liquide Fe-Si .....	52
<b><u>Figure 2.11</u></b> : Enthalpie de mélange calculée à 1493°C pour le liquide Si-Sr.....	55
<b><u>Figure 3.1</u></b> : Diagramme de phases KCl-NaCl calculé .....	59
<b><u>Figure 3.2</u></b> : Enthalpie de mélange calculée à 810°C pour le liquide KCl-NaCl .....	59
<b><u>Figure 3.3</u></b> : Diagramme de phases NaCl-AlCl <sub>3</sub> calculé.....	72
<b><u>Figure 3.4</u></b> : Activité de NaCl calculée à 1100K pour le liquide NaCl-AlCl <sub>3</sub> .....	72
<b><u>Figure 3.5</u></b> : Coefficient d'activité de NaCl calculé pour NaCl-AlCl <sub>3</sub> liquide .....	73
<b><u>Figure 3.6</u></b> : Activité de AlCl <sub>3</sub> calculée à 473K pour NaCl-AlCl <sub>3</sub> liquide .....	73
<b><u>Figure 3.7</u></b> : Coefficient d'activité de AlCl <sub>3</sub> calculé pour NaCl-AlCl <sub>3</sub> liq.....	74
<b><u>Figure 3.8</u></b> : Pression de vapeur calculée pour le liquide NaCl-AlCl <sub>3</sub> .....	74
<b><u>Figure 3.9</u></b> : Diagramme de phases KCl-AlCl <sub>3</sub> calculé.....	82
<b><u>Figure 3.10</u></b> : Coefficient d'activité de AlCl <sub>3</sub> calculé pour KCl-AlCl <sub>3</sub> liq .....	82
<b><u>Figure 3.11</u></b> : Pression de vapeur calculée pour le liquide KCl-AlCl <sub>3</sub> .....	83
<b><u>Figure 3.12</u></b> : Diagramme calculé pour le quasibinaire NaCl-KAlCl <sub>4</sub> .....	89

<b>Figure 3.13</b> : Diagramme calculé pour le pseudobinaire KCl-NaAlCl <sub>4</sub> .....	89
<b>Figure 3.14</b> : Diagramme calculé pour le quasibinaire NaAlCl <sub>4</sub> -KAlCl <sub>4</sub> .....	90
<b>Figure 3.15</b> : Section $x_{\text{AlCl}_3}=0,40$ calculée pour NaCl-KCl-AlCl <sub>3</sub> .....	90
<b>Figure 3.16</b> : Section $x_{\text{AlCl}_3}=0,49$ calculée pour NaCl-KCl-AlCl <sub>3</sub> . Points expérimentaux de [60 Fis] .....	91
<b>Figure 3.17</b> : Croquis pour le diagramme ternaire NaCl-KCl-AlCl <sub>3</sub> .....	92
<b>Figure 3.18</b> : Diagramme de phases NaCl-MgCl <sub>2</sub> calculé .....	100
<b>Figure 3.19</b> : Activité de NaCl calculée à 850°C pour le liquide NaCl-MgCl <sub>2</sub> .....	100
<b>Figure 3.20</b> : Activité de MgCl <sub>2</sub> calculée à 810°C pour NaCl-MgCl <sub>2</sub> liq .....	101
<b>Figure 3.21</b> : Enthalpie de mélange calculée à 810°C pour NaCl-MgCl <sub>2</sub> liq .....	101
<b>Figure 3.22</b> : Paramètre Delta $H^m/(x(1-x))$ calculé pour les liquides binaires NaCl-MgCl <sub>2</sub> et KCl-MgCl <sub>2</sub> .....	102
<b>Figure 3.23</b> : Diagramme de phases KCl-MgCl <sub>2</sub> calculé .....	109
<b>Figure 3.24</b> : Activité de KCl calculée à 800°C pour KCl-MgCl <sub>2</sub> liq .....	109
<b>Figure 3.25</b> : Activité de MgCl <sub>2</sub> calculée à 800°C pour KCl-MgCl <sub>2</sub> liq .....	110
<b>Figure 3.26</b> : Coefficient d'activité de MgCl <sub>2</sub> calculé à 800°C pour KCl-MgCl <sub>2</sub> liq ..	110
<b>Figure 3.27</b> : Enthalpie de mélange calculée à 800°C pour KCl-MgCl <sub>2</sub> liquide.....	111
<b>Figure 3.28</b> : Enthalpie libre molaire partielle de MgCl <sub>2</sub> calculée à 727°C pour NaCl-KCl-MgCl <sub>2</sub> liquide .....	115
<b>Figure 3.29</b> : Enthalpie libre molaire partielle de MgCl <sub>2</sub> calculée à 800°C pour NaCl-KCl-MgCl <sub>2</sub> liquide .....	115
<b>Figure 3.30</b> : Diagramme de phases NaCl-FeCl <sub>2</sub> calculé.....	119
<b>Figure 3.31</b> : Coefficient d'activité de FeCl <sub>2</sub> calculé pour NaCl-FeCl <sub>2</sub> liq .....	119
<b>Figure 3.32</b> : Enthalpie de mélange calculée à 810°C pour NaCl-FeCl <sub>2</sub> liq.....	120
<b>Figure 3.33</b> : Paramètre Delta $H^m/(x(1-x))$ calculé pour les liquides binaires NaCl-FeCl <sub>2</sub> et KCl-FeCl <sub>2</sub> .....	120
<b>Figure 3.34</b> : Diagramme de phases KCl-FeCl <sub>2</sub> calculé.....	126
<b>Figure 3.35</b> : Coefficient d'activité de FeCl <sub>2</sub> calculé pour KCl-FeCl <sub>2</sub> liq .....	126
<b>Figure 3.36</b> : Enthalpie de mélange calculée à 810°C pour KCl-FeCl <sub>2</sub> liq.....	127

<b>Figure 3.37</b> : Enthalpie libre molaire partielle de $\text{FeCl}_2$ calculée à $820^\circ\text{C}$ pour $\text{NaCl-KCl-FeCl}_2$ liquide.....	131
<b>Figure 3.38</b> : Enthalpie libre molaire partielle de $\text{FeCl}_2$ calculée à $920^\circ\text{C}$ pour $\text{NaCl-KCl-FeCl}_2$ liquide.....	131
<b>Figure 3.39</b> : Diagramme de phases $\text{MgCl}_2\text{-AlCl}_3$ calculé.....	132
<b>Figure 3.40</b> : Activité de $\text{FeCl}_2$ calculée à $1083\text{K}$ pour $\text{MgCl}_2\text{-FeCl}_2$ liq .....	132
<b>Figure 3.41</b> : Diagramme de phases $\text{NaCl-FeCl}_3$ calculé.....	143
<b>Figure 3.42</b> : Diagramme de phases $\text{KCl-FeCl}_3$ calculé.....	143
<b>Figure 3.43</b> : Diagramme de phases $\text{FeCl}_2\text{-FeCl}_3$ calculé .....	148
<b>Figure 4.1</b> : Teneur en Na du métal liquide lors du barbotage d'un mélange d'argon et de chlore.....	154
<b>Figure 4.2</b> : Teneur en K du métal liquide lors du barbotage d'un mélange d'argon et de chlore.....	154
<b>Figure 4.3</b> : Teneur en Mg du métal liquide à $800^\circ\text{C}$ lors du barbotage d'un mélange gazeux 90% Ar + 10% $\text{Cl}_2$ .....	155
<b>Figure 4.4</b> : Masse du bain de sels fondus formé à $800^\circ\text{C}$ lors du barbotage d'un mélange gazeux 90% Ar + 10% $\text{Cl}_2$ .....	155
<b>Figure 4.5</b> : Teneur en Na du métal liquide lors de l'ajout d'un bain de sels fondus $\text{KCl-MgCl}_2$ équimolaire .....	158
<b>Figure 4.6</b> : Teneur en K du métal liquide lors de l'ajout d'un bain de sels fondus $\text{KCl-MgCl}_2$ équimolaire .....	158
<b>Figure 4.7</b> : Teneurs en Na et K du métal liquide lors de l'ajout d'un bain de sels fondus $\text{NaCl-KCl}$ équimolaire (faible dilution) .....	160
<b>Figure 4.8</b> : Teneur en K du métal liquide lors de l'ajout d'un bain de sels fondus $\text{NaCl-KCl}$ équimolaire.....	160

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

### 1. Unités principales

Energie	Joule par mole	J/mol
Température	Degré Celsius	°C
	Degré Kelvin	K
Pression	atmosphère	atm

### 2. Etats

solide	s
formes allotropes	s <sub>1</sub> , s <sub>2</sub>
cubique centré	bcc
cubique à faces centrées	fcc, cfc
hexagonal compact	hc
liquide	l, liq
gaz	g

### 3. Constantes

R	constante des gaz (8,314 J/(mol.K))
N	nombre d'Avogadro ( $6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )
F	le Faraday (96490 C/mol)

### 4. Composition

$n_i$	nombre de moles de i
$x_i$	fraction molaire de i
$n_{ij}$	nombre de moles des liaisons i-j
$x_{ij}$	fraction molaire des liaisons i-j

$Y_i$	fraction équivalente de i
$\frac{a}{o}$	pourcentage atomique
% poids	pourcentage poids

## 5. Propriétés thermodynamiques

$G$	enthalpie libre intégrale
$\Delta G^m$	enthalpie libre molaire de mélange
$\Delta G_{\text{form}}^\circ$	enthalpie libre molaire de formation
$\Delta G^{\text{ech}}$	énergie d'échange
$\Delta \bar{G}_i$	enthalpie libre molaire partielle de i
$\Delta g_f^\circ$	enthalpie libre molaire de fusion
$\Delta g_v^\circ$	enthalpie libre molaire de vaporisation
$g_i^\circ$	enthalpie libre molaire de i
$g^E$	enthalpie libre molaire d'excès
$\Delta H^m$	enthalpie molaire de mélange
$\Delta \bar{H}_i$	enthalpie molaire partielle de i
$\Delta H_f^\circ$	enthalpie molaire de fusion
$\Delta H_{298}^\circ$	enthalpie standard de formation à 298,15K
$\omega, \omega_{ij}$	variation molaire d'enthalpie
$\Delta S$	variation molaire d'entropie
$\Delta S^{\text{config}}$	variation molaire d'entropie configurationnelle
$S^E$	entropie molaire d'excès
$S^{E(\text{non-config})}$	entropie molaire d'excès non configurationnelle
$\Delta \bar{S}_i$	entropie molaire partielle de i

$S_f^\circ$	entropie molaire de fusion
$S_{298}^\circ$	entropie standard de formation à 298,15K
$\eta, \eta_{ij}$	variation molaire d'entropie non configurationnelle
$a_i$	activité de i
$a_i^{(s)}$	activité de i avec comme état standard i solide pur
$a_i^{(l)}$	activité de i avec comme état standard i liquide pur
$\gamma_i$	coefficient d'activité de i
$\gamma_i^\circ$	coefficient d'activité Henrien de i
$z, Z_i, Z_{ii}, Z_{ij}$	nombres de coordination
$b_i$	paramètre de charge de i
$T_f^\circ$	température de fusion
$T_{eb}$	température d'ébullition
$T_E$	température eutectique
$P_{tot}$	pression totale
$C_p$	capacité calorifique

## 6. Autres

$\ln, \ln$	logarithme népérien
$\log_{10}, \log_{10}$	logarithme décimal
ATD	Analyse thermique différentielle
[année, lettres]	référence bibliographique (par exemple, [86 Pel])

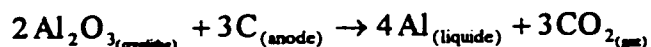
## **LISTE DES ANNEXES**

<b>ANNEXE 1 : Principales phases solides pour les systèmes binaires</b>	
Al-Mg, Al-Sr et Mg-Sr (source : [93 Cha]) .....	184
<b>ANNEXE 2 : Principales phases solides pour les systèmes binaires</b>	
Al-C, Al-Si et Mg-Si (source : [93 Ber]) .....	188
<b>ANNEXE 3 : Données thermodynamiques pour les éléments purs</b>	
de la phase métallique liquide Al-C-Fe-K-Mg-Na-O-Si-Sr .....	189
<b>ANNEXE 4 : Données thermodynamiques pour les composants purs</b>	
du bain de sels fondus NaCl-KCl-AlCl <sub>3</sub> -MgCl <sub>2</sub> -FeCl <sub>2</sub> -FeCl <sub>3</sub> .....	196



## INTRODUCTION

La production industrielle d'aluminium se fait à partir de l'alumine suivant le procédé Hall-Héroult. L'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dissoute dans la cryolithe de sodium  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , est réduite par le carbone de l'anode du circuit d'électrolyse suivant la réaction suivante :



Le bain cryolithique sert de support ionique (solvant) pour l'alumine et permet à la réaction d'électrolyse d'avoir lieu (transfert de courant par transport ionique). Des additifs tels que  $\text{KF}$ ,  $\text{MgF}_2$  et  $\text{NaCl}$  sont utilisés pour modifier les propriétés physico-chimiques du bain cryolithique (températures du liquidus, solubilités des espèces dans le bain, densité, viscosité, tensions de surface et tensions de vapeur, mouillabilité, conductibilités électrique et thermique,...). Ces additifs ainsi que le sodium du bain peuvent induire une pollution de l'aluminium liquide. En effet, pour des raisons thermodynamiques, les éléments métalliques impliqués dans les additifs ainsi que le sodium du bain peuvent se dissoudre partiellement dans la phase métallique liquide. Dans le cadre du recyclage des canettes de boisson, constituées d'un alliage aluminium-magnésium, le magnésium est présent en concentration relativement élevée (de l'ordre de 4,5% poids). Enfin, le fer est susceptible de se dissoudre partiellement dans l'aluminium lors de procédés industriels variés. Les différents éléments que nous venons de mentionner (en particulier, le fer  $\text{Fe}$ , le potassium  $\text{K}$ , le magnésium  $\text{Mg}$  et le sodium  $\text{Na}$ ) peuvent nuire aux propriétés de l'aluminium et doivent être éliminés à l'aide d'un traitement approprié de la phase métallique liquide. Des procédés de purification tels que le raffinage électrochimique sont relativement coûteux. Aussi, des procédés moins onéreux ont été envisagés. Dans un premier temps, nous considérerons le barbotage dans le métal liquide d'un mélange de gaz inerte (argon) et de chlore pour vaporiser les impuretés sous forme d'espèces chlorées. Nous envisagerons trois valeurs du pourcentage volumique du chlore dans le gaz (1%, 5% et 10%) et trois valeurs de température (750°C, 800°C et 850°C). Dans un second temps, nous considérerons l'ajout

au métal liquide d'un bain de sels fondus  $\text{KCl-MgCl}_2$  ou  $\text{NaCl-KCl}$  de composition équimolaire pour tenter de transférer les impuretés sous forme de chlorures. Nous envisagerons là encore trois valeurs de température (750°C, 800°C et 850°C).

De façon à pouvoir étudier les échanges chimiques possibles pour le système triphasé métal liquide-bain de sels fondus-gaz, des banques de données thermodynamiques ont été créées pour les deux phases liquides à l'aide du système  $\text{F}^*\text{A}^*\text{C}^*\text{T}/\text{F}^*\text{A}^*\text{I}^*\text{T}$ . Une fois achevé la modélisation du métal liquide et du bain de sels fondus, nous avons pu effectuer des calculs thermodynamiques à l'aide du programme Equilib, qui minimise l'enthalpie libre globale du système. L'utilisateur doit simplement indiquer les réactifs et leurs proportions respectives, la température, la pression et éventuellement certaines conditions thermodynamiques spécifiques (contraintes adiabatiques, par exemple). Le programme Equilib détermine alors les conditions à l'équilibre thermodynamique; il indique les phases en présence ainsi que leurs compositions et proportions respectives. En particulier, l'option « Open » permet de simuler le barbotage d'un gaz. Le programme Equilib du système  $\text{F}^*\text{A}^*\text{C}^*\text{T}/\text{F}^*\text{A}^*\text{I}^*\text{T}$  peut calculer des équilibres thermodynamiques complexes et évite ainsi de multiplier les expériences sous des conditions opératoires variables; ce qui représente un gain en temps et en argent considérable pour l'industrie. Toutefois, ces calculs ne peuvent être effectués que si les différentes phases impliquées (la phase métallique et le bain de sels fondus, dans notre cas) ont été préalablement modélisées à l'aide d'un modèle thermodynamique approprié.

La modélisation du métal liquide a été réalisée à l'aide du modèle quasichimique modifié ([84 Pel], [86 Pel]). Le choix de ce modèle a permis d'intégrer à notre propre banque de données deux banques de données réalisées antérieurement, concernant respectivement les éléments Al, Mg, Sr ([93 Cha]) et les éléments Al, Mg, Si, C ([93 Ber]). Les éléments considérés ici sont les suivants : l'aluminium Al (solvant), le carbone C, le fer Fe, le potassium K, le magnésium Mg, le sodium Na, l'oxygène O, le silicium Si et le strontium Sr. Dans le cadre de cette étude, nous avons modélisé les systèmes binaires Al-Fe, Al-K,

Al-Na, Al-O, Fe-Mg, Fe-Si, Fe-Sr et Si-Sr. Au total, les dix systèmes binaires relatifs aux éléments Al, Fe, Mg, Si et Sr ont été pris en compte. Pour les éléments C, K, Na et O présents en très faibles proportions, seules les interactions binaires avec l'aluminium (solvant) ont été considérées. Cette approximation est a priori discutable pour l'oxygène. Idéalement, il aurait fallu considérer les interactions ternaires Al-Fe-O, Al-Mg-O, Al-Si-O et Al-Sr-O dans le coin riche en aluminium. Toutefois, nous n'avons pas trouvé dans la littérature de données expérimentales satisfaisantes (mesures de l'activité des solutés,...). D'autre part, il faut rappeler que les solutés auxquels nous nous intéressons principalement, dans le cadre de cette étude, sont le fer, le potassium, le magnésium et le sodium.

Le bain de sels fondus considéré est initialement un bain KCl-MgCl<sub>2</sub> ou NaCl-KCl de composition équimolaire. Il peut y avoir un transfert partiel des constituants de la phase métallique (aluminium et impuretés) dans le bain de sels sous forme de chlorures. Il faut tenir compte des différents degrés d'oxydation sous lesquels les impuretés peuvent exister dans le bain de sels. Aussi, les espèces considérées sont-elles les suivantes: NaCl, KCl, AlCl<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub> et FeCl<sub>3</sub>. Les quinze systèmes binaires associés, la région basique du système ternaire NaCl-KCl-AlCl<sub>3</sub> et les liquides ternaires NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub> et NaCl-KCl-FeCl<sub>2</sub> ont été étudiés. Pour les systèmes binaires ACl-AlCl<sub>3</sub> et ACl-FeCl<sub>3</sub> (A=Na, K), il existe un ordonnancement maximal dans le liquide au voisinage de la composition équimolaire; c'est-à-dire que la formation des espèces AAlCl<sub>4</sub>(l) et AFeCl<sub>4</sub>(l) est favorisée. Pour les systèmes binaires ACl-MgCl<sub>2</sub> et ACl-FeCl<sub>2</sub> (A=Na, K), il existe un ordonnancement maximal dans le liquide au voisinage de la composition  $x_{\text{ACl}} = \frac{2}{3}$  et la formation des espèces A<sub>2</sub>MgCl<sub>4</sub>(l) et A<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>(l) est favorisée. En particulier, les systèmes binaires NaCl-AlCl<sub>3</sub> et KCl-AlCl<sub>3</sub> présentent une forte déviation négative par rapport à l'idéalité au voisinage de la composition équimolaire.

Il apparaît donc que la modélisation du bain de sels fondus nécessite un modèle thermodynamique pouvant tenir compte de l'existence dans le liquide d'un ordre à courte distance. Bien que le modèle quasichimique modifié soit envisageable, nous avons préféré utiliser le modèle quasichimique version II, développé récemment au CRCT. Le formalisme mathématique de ce modèle est fondamentalement le même que celui du modèle quasichimique modifié. Toutefois, le modèle quasichimique version II présente deux différences importantes, qui lui confèrent une plus grande flexibilité. D'une part, les nombres de coordination des espèces varient avec la composition; d'autre part, les expressions polynômiales relatives aux variations molaires d'enthalpie et d'entropie non configurationnelle,  $\omega$  et  $\eta$ , associées à la réaction de formation de deux liaisons A-B à partir d'une liaison A-A et d'une liaison B-B ( $[A-A] + [B-B] \leftrightarrow 2 [A-B]$ ), font intervenir les fractions molaires des liaisons au lieu des fractions équivalentes des composants. Pour un système binaire A-B donné, la représentation polynômiale choisie ne fait intervenir que les fractions molaires des liaisons A-A et B-B; ce qui devrait permettre, en principe, de reproduire presque indépendamment les parties extrêmes du diagramme de phases binaire A-B. Nous avons apporté une attention toute particulière aux systèmes binaires NaCl-AlCl<sub>3</sub> et KCl-AlCl<sub>3</sub> ainsi qu'au système ternaire NaCl-KCl-AlCl<sub>3</sub>; ces systèmes, dont les propriétés thermodynamiques sont particulièrement difficiles à reproduire, nous ont permis de tester les possibilités du modèle quasichimique version II.

Pour les différents sous-systèmes binaires impliqués dans la phase métallique liquide et le bain de sels fondus, une recherche bibliographique approfondie a été effectuée et une analyse critique de l'ensemble des données expérimentales disponibles (diagramme de phases, valeurs de l'activité des deux composants dans le liquide, enthalpie de mélange du liquide,...) a été réalisée. Les données jugées les plus fiables ont permis, à l'aide d'un optimiseur approprié (SAD), d'obtenir des coefficients numériques pour les expressions polynômiales relatives aux paramètres  $\omega$  et  $\eta$ . Précisons enfin que, pour chacun des deux systèmes multicomposants impliqués dans les calculs d'équilibres (c'est-à-dire le métal liquide et le bain de sels fondus), les paramètres  $\omega$  et  $\eta$  sont évalués en interpolant

simplement les paramètres  $\omega$  et  $\eta$  des sous-systèmes binaires associés. Excepté pour le système Al-Mg-Si de la phase métallique, aucun terme ternaire n'a été ajouté.

## CHAPITRE I

### ÉLÉMENTS THÉORIQUES

#### 1.1 Modèle quasichimique modifié

##### 1.1.1 Systèmes binaires

Le modèle thermodynamique utilisé pour la phase métallique liquide est le modèle quasichimique modifié ([84 Pel], [86 Pel]). Ce modèle est particulièrement adapté aux systèmes où il existe un ordre à courte distance. Considérons un mélange binaire, constitué des composants A et B. Trois types de liaisons peuvent apparaître dans la solution : A-A, B-B et A-B. Leurs proportions relatives sont déterminées par la variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  associée à la réaction suivante, qui décrit la formation de deux liaisons A-B à partir d'une liaison A-A et d'une liaison B-B :



Lorsque  $\Delta G$  est nulle, la solution est idéale et la distribution des composants A et B est aléatoire. Lorsque  $\Delta G$  est négative, les liaisons A-B sont favorisées et un certain ordre apparaît dans la solution. Enfin, lorsque  $\Delta G$  est positive, les liaisons A-A et B-B sont privilégiées et une tendance à l'immiscibilité apparaît.

A chaque type de liaison  $i-j$  ( $i-j \equiv A-A, B-B$  ou  $A-B$ ), on peut associer une énergie  $\epsilon_{ij}$  et une entropie non configurationnelle  $\sigma_{ij}$ . La variation molaire d'enthalpie  $\omega$  et la variation molaire d'entropie non configurationnelle  $\eta$ , associées à la réaction (1.1), peuvent alors être définies de la manière suivante :

$$\omega = \frac{Nz}{2} (2\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA} - \epsilon_{BB}) \quad (1.2)$$

$$\eta = \frac{Nz}{2}(2\sigma_{AB} - \sigma_{AA} - \sigma_{BB}) \quad (1.3)$$

$N$  et  $z$  désignent respectivement le nombre d'Avogadro et le nombre de coordination. Le facteur  $\frac{Nz}{2}$  représente donc le nombre total de liaisons dans une mole de solution.

Soit  $n_{ij}$ , le nombre de moles de liaisons de type  $i-j$  ( $i-j \equiv A-A, B-B$  ou  $A-B$ ). La fraction molaire  $x_{ij}$  des liaisons  $i-j$  est alors définie par :

$$x_{ij} = \frac{n_{ij}}{n_{AA} + n_{BB} + n_{AB}} \quad (1.4)$$

Si  $n_A$  et  $n_B$  désignent les nombres de moles respectifs des composants A et B, on peut montrer, par un bilan de masse, que l'on a :

$$\begin{aligned} zn_A &= 2n_{AA} + n_{AB} \\ zn_B &= 2n_{BB} + n_{AB} \end{aligned} \quad (1.5)$$

En additionnant membre à membre ces deux équations, on obtient :

$$n_{AA} + n_{BB} + n_{AB} = \frac{z}{2}(n_A + n_B) \quad (1.6)$$

En divisant les deux équations (1.5) par  $n_{AA} + n_{BB} + n_{AB}$  et en utilisant l'équation (1.6), on montre que :

$$\begin{aligned} 2x_A &= 2x_{AA} + x_{AB} \\ 2x_B &= 2x_{BB} + x_{AB} \end{aligned} \quad (1.7)$$

$x_A$  et  $x_B$  désignent les fractions molaires respectives des composants A et B.

Le modèle quasichimique a d'abord été développé par [35 Gug], et son application n'était possible que pour un ordonnancement maximal correspondant à la composition  $x_B = 0,5$ . Afin de pouvoir modifier la composition correspondant à l'ordonnancement maximal, les fractions équivalentes  $Y_A$  et  $Y_B$  ont été substituées aux fractions molaires  $x_A$  et  $x_B$ . Les fractions équivalentes sont définies de la manière suivante :

$$Y_A = \frac{b_A x_A}{b_A x_A + b_B x_B}$$

$$Y_B = \frac{b_B x_B}{b_A x_A + b_B x_B} \quad (1.8)$$

$b_A$  et  $b_B$  sont appelés paramètres de charge des deux composants A et B. Ces deux paramètres doivent être choisis de telle façon qu', à la composition d'ordonnement maximal,  $Y_A = Y_B = 0,5$ . On peut montrer que, du point de vue du modèle, l'utilisation des fractions équivalentes revient à supposer que les composants A et B ont des nombres de coordination distincts  $Z_A$  et  $Z_B$ , tels que  $Z_A = b_A \times z$  et  $Z_B = b_B \times z$ . En effet, dans le cadre de cette hypothèse, les équations (1.5), (1.6) et (1.7) deviennent respectivement :

$$z b_A n_A = 2n_{AA} + n_{AB}$$

$$z b_B n_B = 2n_{BB} + n_{AB} \quad (1.9)$$

$$n_{AA} + n_{BB} + n_{AB} = \frac{z}{2} (b_A n_A + b_B n_B) \quad (1.10)$$

$$2Y_A = 2x_{AA} + x_{AB}$$

$$2Y_B = 2x_{BB} + x_{AB} \quad (1.11)$$

Soient  $\Delta H^m$  et  $S^{E(\text{non-config})}$ , l'enthalpie molaire de mélange et l'entropie molaire d'excès non configurationnelle associées à la réaction (1.1). Le nombre total de liaisons dans une mole de solution est de  $\frac{Nz(b_A x_A + b_B x_B)}{2}$ . On peut en déduire que :

$$\Delta H^m = \frac{Nz(b_A x_A + b_B x_B)}{2} \times x_{AB} \times \left( \frac{2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}}{2} \right)$$

$$= (b_A x_A + b_B x_B) \frac{x_{AB}}{2} \omega \quad (1.12)$$



On montre de même que :

$$S^{E(\text{non-config})} = (b_A x_A + b_B x_B) \frac{x_{AB}}{2} \eta \quad (1.13)$$

L'enthalpie libre molaire de mélange  $\Delta G^m$  peut s'écrire :  $\Delta G^m = \Delta H^m - T\Delta S$ . La variation molaire d'entropie  $\Delta S$  peut elle-même s'écrire :

$$\Delta S = \Delta S^{\text{config}} + S^{E(\text{non-config})} \quad (1.14)$$

$\Delta S^{\text{config}}$  représente la variation molaire d'entropie configurationnelle. [39 Fow] a supposé que les différentes liaisons  $i-j$  ( $i-j \equiv A-A, B-B$  ou  $A-B$ ) sont distribuées sur les  $\frac{Nz}{2}$  sites possibles. L'expression obtenue dans le cadre de cette hypothèse est la suivante :

$$\Delta S^{\text{config}} = -R \frac{Z}{2} (x_{AA} \ln x_{AA} + x_{BB} \ln x_{BB} + x_{AB} \ln x_{AB}) \quad (1.15)$$

Cette expression surestime le nombre de configurations possibles. En effet, dans le cas d'une solution complètement désordonnée, on a :  $x_{AA} = x_A^2$ ,  $x_{BB} = x_B^2$ ,  $x_{AB} = 2x_A x_B$ , et  $\Delta S^{\text{config}}$  devrait alors être égale à l'entropie idéale  $-R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ . Ainsi, Guggenheim a finalement proposé l'expression suivante pour la variation molaire d'entropie configurationnelle :

$$\begin{aligned} \Delta S^{\text{config}} = & -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \\ & -R \frac{Z}{2} (x_{AA} \ln \frac{x_{AA}}{x_A^2} + x_{BB} \ln \frac{x_{BB}}{x_B^2} + x_{AB} \ln \frac{x_{AB}}{2x_A x_B}) \end{aligned} \quad (1.16)$$

Nous avons vu précédemment que, pour pouvoir modifier la composition correspondant à l'ordonnement maximal, il faut introduire les fractions équivalentes  $Y_A$  et  $Y_B$ . L'expression donnant  $\Delta S^{\text{config}}$  se trouve donc modifiée. Le premier terme de l'équation (1.16) correspond à l'entropie idéale et demeure inchangé. En ce qui concerne le second terme de l'équation (1.16), il suffit de substituer  $\frac{Z(b_A x_A + b_B x_B)}{2}$  à  $\frac{Z}{2}$  et  $Y_i$  à  $x_i$  ( $i \equiv A, B$ ) pour les termes  $x_A^2$ ,  $x_B^2$  et  $2x_A x_B$ .

On obtient donc :

$$\Delta S^{\text{config}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) - R \frac{z(b_A x_A + b_B x_B)}{2} (x_{AA} \ln \frac{x_{AA}}{Y_A^2} + x_{BB} \ln \frac{x_{BB}}{Y_B^2} + x_{AB} \ln \frac{x_{AB}}{2Y_A Y_B}) \quad (1.17)$$

Finalement, l'enthalpie libre molaire de mélange  $\Delta G^m$  peut s'écrire :

$$\Delta G^m = \Delta H^m - T\Delta S, \text{ avec :}$$

$$\Delta H^m = (b_A x_A + b_B x_B) \frac{x_{AB}}{2} \omega \quad (1.18)$$

$$\Delta S = \Delta S^{\text{id}} + S^E, \text{ où :}$$

$$\Delta S^{\text{id}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$S^E = -R \frac{z(b_A x_A + b_B x_B)}{2} (x_{AA} \ln \frac{x_{AA}}{Y_A^2} + x_{BB} \ln \frac{x_{BB}}{Y_B^2} + x_{AB} \ln \frac{x_{AB}}{2Y_A Y_B}) + (b_A x_A + b_B x_B) \frac{x_{AB}}{2} \eta \quad (1.19)$$

Il est possible de déterminer les proportions relatives des liaisons A-A, B-B et A-B en minimisant  $\Delta G^m$  à composition constante :  $\frac{d(\Delta G^m)}{dx_{AB}} = \frac{d(\Delta H^m - T\Delta S)}{dx_{AB}} = 0$ . Remarquons

que, d'après les équations (1.11), on a :  $dx_{AA} = dx_{BB} = \frac{-dx_{AB}}{2}$  à composition constante.

$$\text{Il vient finalement : } \frac{x_{AB}^2}{x_{AA} x_{BB}} = 4 \exp \left[ \frac{-2(\omega - \eta T)}{zRT} \right] \quad (1.20)$$

En substituant les équations (1.11) dans l'équation (1.20), on obtient :

$$x_{AB} = \frac{4Y_A Y_B}{1 + \xi} \quad (1.21)$$

avec :

$$\xi = \sqrt{1 + 4Y_A Y_B \left[ \exp\left(\frac{2(\omega - \eta T)}{zRT}\right) - 1 \right]} \quad (1.22)$$

Pour une valeur donnée de  $(\omega - \eta T)$  à une composition donnée  $Y_A$ , les équations (1.21) et (1.22) permettent de déterminer  $x_{AB}$ . Les équations (1.11) permettent ensuite de déduire  $x_{AA}$  et  $x_{BB}$ . Enfin, les équations (1.18) et (1.19) permettent de déterminer numériquement  $\Delta H^m$  et  $S^E$ .

Si  $\omega = 0$  et  $\eta = 0$ , alors  $\Delta H^m = 0$  et  $S^E = 0$ ; la solution est idéale. Considérons maintenant le cas où les fractions équivalentes s'identifient aux fractions molaires ( $b_A = b_B = 1$ ). Si  $\omega$  et  $\eta$  sont suffisamment petits, alors  $S^E \approx 0$  et  $x_{AB} \approx 2Y_A Y_B = 2x_A x_B$ . D'après l'équation (1.18),  $\Delta H^m = \frac{x_{AB}}{2}\omega$  (car on suppose que  $b_A = b_B = 1$ ); ce qui implique que  $\Delta H^m \approx x_A x_B \omega$ . La solution est donc régulière. Considérons maintenant l'équation (1.16) proposée par Guggenheim pour exprimer la variation molaire d'entropie configurationnelle  $\Delta S^{\text{config}}$ . Supposons que  $(\omega - \eta T)$  tende vers  $-\infty$  à la composition  $x_A = x_B = 0,5$ . Dans cette situation, les particules A ont comme premiers voisins les particules B, et vice-versa. Cela signifie qu'il n'existe dans la solution que des liaisons de type A-B ( $x_{AA} = 0$ ,  $x_{BB} = 0$ ,  $x_{AB} = 1$ ). Dans ces conditions, l'entropie configurationnelle devrait être nulle. Or, à partir de l'équation (1.16), on peut montrer que, dans la situation considérée, l'entropie configurationnelle a l'expression suivante :

$$\Delta S^{\text{config}} = -R \left( \frac{z}{2} - 1 \right) \ln 2 \quad (1.23)$$

$\Delta S^{\text{config}}$  ne sera donc nulle que pour un nombre de coordination  $z$  égal à 2. Ainsi, pour les systèmes très ordonnés, le modèle ne donne une expression de l'entropie configurationnelle rigoureusement correcte que pour  $z = 2$ . Cette limitation tient au fait que l'équation (1.16) n'est qu'une expression approchée de l'entropie configurationnelle.

Précisons que l'équation (1.16) avec  $z = 2$  constitue la solution exacte du modèle d'Ising à une dimension.

Les variations molaires d'enthalpie et d'entropie non configurationnelle,  $\omega$  et  $\eta$ , peuvent dépendre de la composition. La méthode la plus simple est d'exprimer ces deux paramètres sous la forme de polynômes. Pour optimiser la phase métallique liquide, nous avons utilisé la représentation polynômiale suivante :

$$\omega = \omega_0 + \omega_1 Y_B + \omega_2 Y_B^2 + \omega_3 Y_B^3 + \dots \quad (1.24)$$

$$\eta = \eta_0 + \eta_1 Y_B + \eta_2 Y_B^2 + \eta_3 Y_B^3 + \dots \quad (1.25)$$

Les paramètres  $\omega_i$  et  $\eta_i$  sont des constantes choisies pour permettre un ajustement optimal des données expérimentales disponibles dans la littérature (points du diagramme de phases, valeurs de l'activité des deux composants A et B dans le liquide, valeurs de l'enthalpie de mélange  $\Delta H^m$  du liquide,...).

#### Critères de sélection des paramètres de charge :

Les équations (1.8) impliquent que :  $\frac{Y_A}{Y_B} = \frac{b_A x_A}{b_B x_B}$ . A la composition d'ordonnement maximal,  $Y_A = Y_B = 0,5$ . Ainsi, si  $r$  désigne la fraction molaire de B correspondant à l'ordonnement maximal, on obtient :

$$\frac{b_A}{b_B} = \frac{r}{1-r} \quad (1.26)$$

Le paramètre  $r$  peut généralement être obtenu à partir des données expérimentales. Dans la plupart des cas,  $r$  est pris égal à la composition correspondant au minimum de la courbe d'enthalpie de mélange  $\Delta H^m$  du liquide. L'équation (1.26) permet alors de déterminer numériquement le rapport  $\frac{b_A}{b_B}$ .

Il nous faut une condition supplémentaire pour pouvoir déterminer les paramètres de charge  $b_A$  et  $b_B$ . On peut supposer, de même que précédemment, que l'entropie configurationnelle  $\Delta S^{\text{config}}$  s'annule lorsque  $(\omega - \eta T)$  tend vers  $-\infty$  à la composition d'ordonnement maximal ( $Y_A = Y_B = 0,5$ ). A partir de l'équation (1.17), on montre alors que :

$$z \left[ b_A \left( \frac{1-r}{r} \right) + b_B \right] = - \frac{2 \left\{ \ln r + \left( \frac{1-r}{r} \right) \ln(1-r) \right\}}{\ln 2} \quad (1.27)$$

En utilisant l'équation (1.26), il vient finalement :

$$zb_B = - \frac{\left\{ \ln r + \left( \frac{1-r}{r} \right) \ln(1-r) \right\}}{\ln 2} \quad (1.28)$$

Les équations (1.28) et (1.26) permettent de déterminer numériquement les paramètres de charge  $b_A$  et  $b_B$ . Cette méthode est applicable à un système binaire A-B donné. Toutefois, dans le cas d'un système multicomposant, une même espèce  $i$  intervient dans plusieurs systèmes binaires. Les équations (1.26) et (1.28) ne sont pas nécessairement applicables simultanément pour chacun de ces systèmes binaires. En effet, il se pourrait que l'on obtienne des valeurs différentes (donc incompatibles) pour le paramètre de charge  $b_i$  de l'espèce  $i$ . Or, pour tout composant pur, le paramètre de charge associé doit être constant à l'intérieur d'une même modélisation. Nous avons finalement privilégié l'équation (1.26) pour le choix des paramètres de charge  $b_A$  et  $b_B$  relatifs à un système binaire A-B donné.

### 1.1.2 Systèmes multicomposants

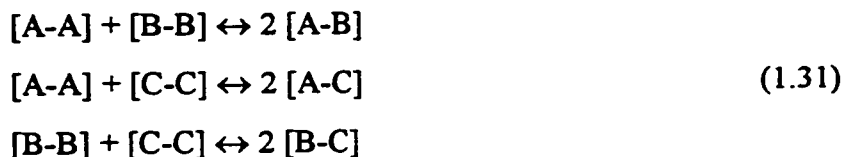
Le modèle quasichimique modifié peut être étendu relativement aisément aux systèmes multicomposants. Par souci de simplicité, nous allons considérer un système ternaire A-B-C. Les fractions équivalentes  $Y_i$  ( $i \equiv A, B, C$ ) sont définies de la manière suivante :

$$Y_i = \frac{b_i x_i}{b_A x_A + b_B x_B + b_C x_C} \quad (1.29)$$

Il existe dans la solution six types de liaisons : A-A, B-B, C-C, A-B, A-C et B-C. Par analogie avec les équations (1.11), on peut montrer, par un bilan de masse, que l'on a :

$$\begin{aligned} 2Y_A &= 2x_{AA} + x_{AB} + x_{AC} \\ 2Y_B &= 2x_{BB} + x_{AB} + x_{BC} \\ 2Y_C &= 2x_{CC} + x_{AC} + x_{BC} \end{aligned} \quad (1.30)$$

Il faut considérer les trois réactions suivantes :



A ces trois réactions sont respectivement associées les variations molaires d'enthalpie  $\omega_{AB}$ ,  $\omega_{AC}$ ,  $\omega_{BC}$  ainsi que les variations molaires d'entropie non configurationnelle  $\eta_{AB}$ ,  $\eta_{AC}$ ,  $\eta_{BC}$ . Par analogie avec les équations (1.18) et (1.19), on peut montrer que l'enthalpie de mélange  $\Delta H^m$  et l'entropie en excès  $S^E$  pour le système ternaire sont données par :

$$\Delta H^m = (b_A x_A + b_B x_B + b_C x_C) \frac{(x_{AB} \omega_{AB} + x_{AC} \omega_{AC} + x_{BC} \omega_{BC})}{2} \quad (1.32)$$

$$\begin{aligned}
S^E = & -R \frac{z(b_A x_A + b_B x_B + b_C x_C)}{2} \left( x_{AA} \ln \frac{x_{AA}}{Y_A^2} + x_{BB} \ln \frac{x_{BB}}{Y_B^2} + x_{CC} \ln \frac{x_{CC}}{Y_C^2} \right. \\
& \left. + x_{AB} \ln \frac{x_{AB}}{2Y_A Y_B} + x_{AC} \ln \frac{x_{AC}}{2Y_A Y_C} + x_{BC} \ln \frac{x_{BC}}{2Y_B Y_C} \right) \\
& + (b_A x_A + b_B x_B + b_C x_C) \frac{(x_{AB} \eta_{AB} + x_{AC} \eta_{AC} + x_{BC} \eta_{BC})}{2}
\end{aligned} \quad (1.33)$$

En minimisant l'enthalpie libre de mélange  $\Delta G^m$  à composition constante

( $\frac{d(\Delta G^m)}{dx_{AB}} = \frac{d(\Delta G^m)}{dx_{AC}} = \frac{d(\Delta G^m)}{dx_{BC}} = 0$ ), trois équations quasichimiques sont obtenues :

$$\begin{aligned}
\frac{x_{AB}^2}{x_{AA} x_{BB}} &= 4 \exp \left[ \frac{-2(\omega_{AB} - \eta_{AB} T)}{zRT} \right] \\
\frac{x_{AC}^2}{x_{AA} x_{CC}} &= 4 \exp \left[ \frac{-2(\omega_{AC} - \eta_{AC} T)}{zRT} \right] \\
\frac{x_{BC}^2}{x_{BB} x_{CC}} &= 4 \exp \left[ \frac{-2(\omega_{BC} - \eta_{BC} T)}{zRT} \right]
\end{aligned} \quad (1.34)$$

Les paramètres  $\omega_{AB}$ ,  $\omega_{AC}$ ,  $\omega_{BC}$  et  $\eta_{AB}$ ,  $\eta_{AC}$ ,  $\eta_{BC}$  proviennent de l'optimisation des systèmes binaires A-B, A-C et B-C. Deux méthodes d'interpolation distinctes ont été proposées pour évaluer les variations molaires d'enthalpie  $\omega_{ij}$  et les variations molaires d'entropie non configurationnelle  $\eta_{ij}$  dans le système ternaire ( $ij \equiv AB, AC, BC$ ) : une méthode d'interpolation symétrique et une méthode d'interpolation asymétrique.

#### Méthode d'interpolation symétrique :

Cette méthode d'interpolation est schématisée sur la figure 1.1. Considérons un point P quelconque dans le triangle de composition, où les fractions équivalentes des composants A, B, C sont respectivement  $Y_A^P$ ,  $Y_B^P$ ,  $Y_C^P$  ( $Y_A^P + Y_B^P + Y_C^P = 1$ ). Les paramètres  $\omega_{AB}$  et  $\eta_{AB}$  sont supposés constants le long de la droite (CP), où le rapport  $\frac{Y_B}{Y_A + Y_B}$  est

constant. Ainsi, le paramètre  $\omega_{AB}$  (respectivement  $\eta_{AB}$ ) au point P sera obtenu à partir de l'expression de  $\omega_{AB}$  (respectivement  $\eta_{AB}$ ) optimisée pour le système binaire A-B, calculée pour la composition  $\frac{Y_B^P}{Y_A^P + Y_B^P}$ . On a donc :

$$\begin{aligned}\omega_{AB} &= \omega_{AB}^0 + \sum_i \omega_{AB}^i \left( \frac{Y_B^P}{Y_A^P + Y_B^P} \right)^i \\ \eta_{AB} &= \eta_{AB}^0 + \sum_i \eta_{AB}^i \left( \frac{Y_B^P}{Y_A^P + Y_B^P} \right)^i\end{aligned}\quad (1.35)$$

$\omega_{AB}^0$  et  $\eta_{AB}^0$  représentent les termes constants des expressions polynômiales (1.24) et (1.25).  $\omega_{AB}^i$  et  $\eta_{AB}^i$  ( $i \geq 1$ ) représentent les termes d'ordre  $i$  de ces mêmes expressions. Les paramètres  $\omega_{AC}$ ,  $\eta_{AC}$ ,  $\omega_{BC}$  et  $\eta_{BC}$  se déduisent de manière analogue, grâce aux expressions suivantes :

$$\begin{aligned}\omega_{AC} &= \omega_{AC}^0 + \sum_i \omega_{AC}^i \left( \frac{Y_C^P}{Y_A^P + Y_C^P} \right)^i \\ \eta_{AC} &= \eta_{AC}^0 + \sum_i \eta_{AC}^i \left( \frac{Y_C^P}{Y_A^P + Y_C^P} \right)^i\end{aligned}\quad (1.36)$$

$$\begin{aligned}\omega_{BC} &= \omega_{BC}^0 + \sum_i \omega_{BC}^i \left( \frac{Y_C^P}{Y_B^P + Y_C^P} \right)^i \\ \eta_{BC} &= \eta_{BC}^0 + \sum_i \eta_{BC}^i \left( \frac{Y_C^P}{Y_B^P + Y_C^P} \right)^i\end{aligned}\quad (1.37)$$

#### Méthode d'interpolation asymétrique :

Cette méthode d'interpolation, schématisée sur la figure 1.2, est utilisée lorsque l'un des trois composants a une structure différente de celle des deux autres. On considère à nouveau un point P quelconque dans le triangle de composition, où les fractions équivalentes des composants A, B, C sont respectivement  $Y_A^P$ ,  $Y_B^P$ ,  $Y_C^P$ . Nous



supposons que A est le composant asymétrique. Les paramètres  $\omega_{AB}$ ,  $\eta_{AB}$ ,  $\omega_{AC}$  et  $\eta_{AC}$  sont supposés constants le long de la droite horizontale  $Y_A = Y_A^P$ . Le paramètre  $\omega_{AB}$  (respectivement  $\eta_{AB}$ ) au point P sera obtenu à partir de l'expression de  $\omega_{AB}$  (respectivement  $\eta_{AB}$ ) optimisée pour le système binaire A-B, calculée pour la composition  $1 - Y_A^P$ . On a donc :

$$\begin{aligned}\omega_{AB} &= \omega_{AB}^o + \sum_i \omega_{AB}^i (1 - Y_A^P)^i \\ \eta_{AB} &= \eta_{AB}^o + \sum_i \eta_{AB}^i (1 - Y_A^P)^i\end{aligned}\quad (1.38)$$

Les paramètres  $\omega_{AC}$  et  $\eta_{AC}$  se déduisent de manière analogue, grâce aux expressions suivantes :

$$\begin{aligned}\omega_{AC} &= \omega_{AC}^o + \sum_i \omega_{AC}^i (1 - Y_A^P)^i \\ \eta_{AC} &= \eta_{AC}^o + \sum_i \eta_{AC}^i (1 - Y_A^P)^i\end{aligned}\quad (1.39)$$

En ce qui concerne les paramètres  $\omega_{BC}$  et  $\eta_{BC}$ , ils sont supposés constants le long de la droite (AP), où le rapport  $\frac{Y_C}{Y_B + Y_C}$  est constant. Leurs expressions sont donc données par les équations (1.37).

En utilisant l'une ou l'autre des deux méthodes d'interpolation, il est donc possible d'évaluer les variations molaires d'enthalpie  $\omega_{ij}$  et les variations molaires d'entropie non configurationnelle  $\eta_{ij}$  dans le système ternaire ( $ij \equiv AB, AC, BC$ ). La résolution, à composition constante, du système d'équations (1.30), (1.34) permet de calculer les fractions molaires de chaque type de liaison puis de déterminer les propriétés thermodynamiques de la solution ternaire (en particulier, les équations (1.32) et (1.33) permettent d'évaluer respectivement l'enthalpie de mélange  $\Delta H^m$  et l'entropie en excès  $S^E$ ).

Considérons maintenant le cas d'une solution constituée de plus de trois composants. Les composants sont alors divisés en deux groupes, suivant leurs propriétés physico-chimiques. Si deux composants A et B appartiennent au même groupe, la méthode d'interpolation symétrique est utilisée; les paramètres  $\omega_{AB}$  et  $\eta_{AB}$  sont obtenus grâce aux expressions suivantes :

$$\begin{aligned}\omega_{AB} &= \omega_{AB}^{\circ} + \sum_i \omega_{AB}^i \left( \frac{Y_B}{Y_A + Y_B} \right)^i \\ \eta_{AB} &= \eta_{AB}^{\circ} + \sum_i \eta_{AB}^i \left( \frac{Y_B}{Y_A + Y_B} \right)^i\end{aligned}\quad (1.40)$$

Si les deux composants A et B ne font pas partie du même groupe, la méthode d'interpolation asymétrique est utilisée. Supposons que A et B appartiennent respectivement aux groupes 1 et 2. Les paramètres  $\omega_{AB}$  et  $\eta_{AB}$  sont alors obtenus grâce aux expressions suivantes :

$$\begin{aligned}\omega_{AB} &= \omega_{AB}^{\circ} + \sum_i \omega_{AB}^i (1 - \xi_1)^i = \omega_{AB}^{\circ} + \sum_i \omega_{AB}^i \xi_2^i \\ \eta_{AB} &= \eta_{AB}^{\circ} + \sum_i \eta_{AB}^i (1 - \xi_1)^i = \eta_{AB}^{\circ} + \sum_i \eta_{AB}^i \xi_2^i\end{aligned}\quad (1.41)$$

avec :

$$\begin{aligned}\xi_1 &= \sum_{\text{groupe 1}} Y_i \\ \xi_2 &= \sum_{\text{groupe 2}} Y_i\end{aligned}\quad (1.42)$$

Si des données expérimentales sont disponibles pour un système ternaire A-B-C donné, il est possible d'ajouter un ou plusieurs termes ternaires pour ajuster les propriétés thermodynamiques calculées aux propriétés mesurées. Un terme ternaire  $\omega_{AB(C)}^{ijk}$  donne l'influence du composant C sur l'interaction A-B.

Supposons que les composants A et B font partie du même groupe. Pour un système constitué de trois composants ou plus, il apparaît un terme additionnel dans l'expression de  $\omega_{AB}$  donnée par l'équation (1.40). Ce terme additionnel a l'expression suivante :

$$\omega_{AB(C)}^{ijk} \left( \frac{Y_A}{Y_A + Y_B} \right)^i \left( \frac{Y_B}{Y_A + Y_B} \right)^j Y_C (1 - Y_A - Y_B)^{k-1} \text{ avec } i \geq 0, j \geq 0 \text{ et } k \geq 1. \text{ Dans le cas}$$

d'un système ternaire A-B-C, le terme additionnel obtenu a l'expression suivante :

$$\omega_{AB(C)}^{ijk} \left( \frac{Y_A}{Y_A + Y_B} \right)^i \left( \frac{Y_B}{Y_A + Y_B} \right)^j Y_C^k.$$

Supposons maintenant que les composants A et B ne font pas partie du même groupe. Nous supposons alors que A et C appartiennent tous deux au groupe 1 et que B appartient au groupe 2. Pour un système constitué de trois composants ou plus, il apparaît un terme additionnel dans l'expression de  $\omega_{AB}$  donnée par l'équation (1.41). Ce terme additionnel a l'expression suivante :

$$\omega_{AB(C)}^{ijk} (\xi_1)^i (\xi_2)^j \left( \frac{Y_C}{\xi_1} \right) \left( 1 - \frac{Y_A}{\xi_1} \right)^{k-1} \text{ avec } i \geq 0, j \geq 0 \text{ et } k \geq 1. \text{ Les paramètres } \xi_1 \text{ et } \xi_2$$

sont donnés par les équations (1.42). Dans le cas d'un système ternaire A-B-C, le terme

$$\text{additionnel obtenu a l'expression suivante : } \omega_{AB(C)}^{ijk} (\xi_1)^i (\xi_2)^j \left( \frac{Y_C}{Y_A + Y_C} \right)^k.$$

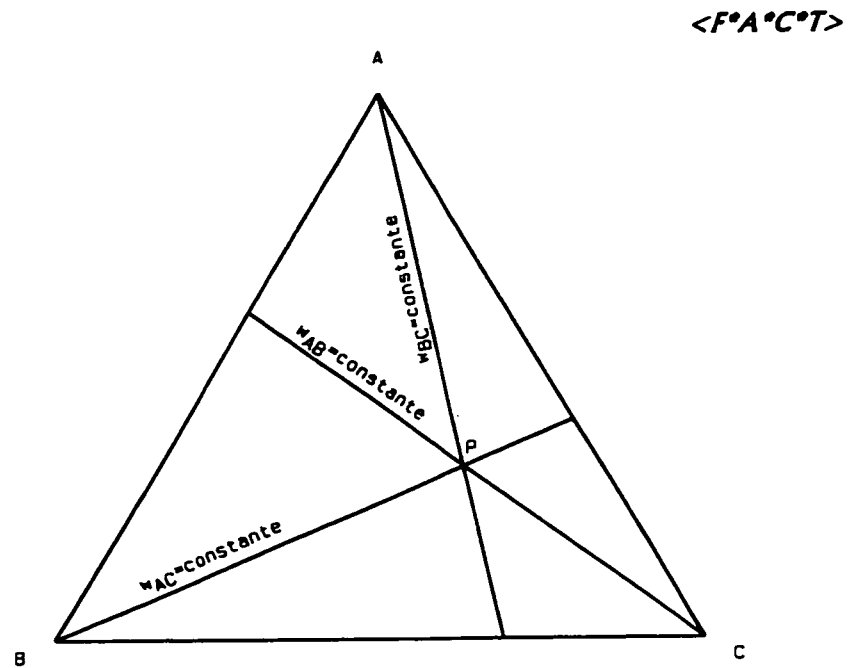


Figure 1.1 : Interpolation symétrique pour un système ternaire A-B-C.

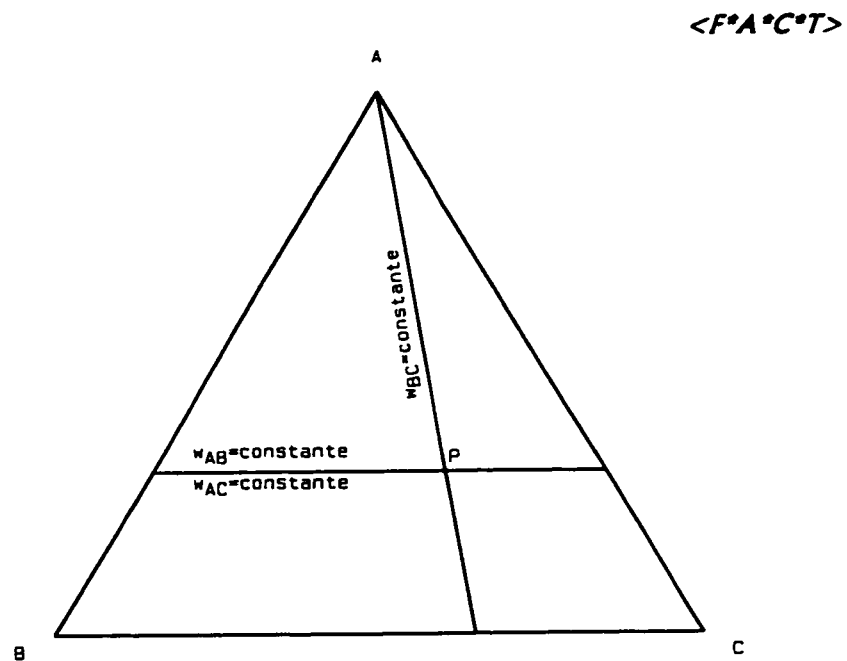


Figure 1.2 : Interpolation asymétrique pour un système ternaire A-B-C.

## 1.2 Modèle quasichimique version II

### 1.2.1 Introduction

Le modèle thermodynamique utilisé pour le bain de sels fondus est le modèle quasichimique version II, qui a été récemment développé au Centre de Recherche en Calcul Thermochimique (CRCT) de l'École Polytechnique de Montréal. Le formalisme mathématique de ce modèle est fondamentalement le même que celui du modèle quasichimique modifié. Toutefois, il existe deux différences importantes, qui confèrent au modèle quasichimique version II une plus grande flexibilité. Dans ce nouveau modèle, les nombres de coordination  $Z_i$  sont variables avec la composition. D'autre part, les expressions polynômiales relatives aux paramètres  $\omega$  et  $\eta$  font intervenir les fractions molaires des liaisons au lieu des fractions équivalentes des composants.

### 1.2.2 Systèmes binaires

Considérons un mélange binaire, constitué des composants A et B.  $Z_A$  et  $Z_B$  désignent les nombres de coordination respectifs de A et B. On rappelle que  $n_{AA}$ ,  $n_{BB}$  et  $n_{AB}$  représentent les nombres de moles des liaisons A-A, B-B et A-B. On suppose, dans cette nouvelle version du modèle quasichimique, que les nombres de coordination  $Z_A$  et  $Z_B$  varient tous deux avec la composition de la façon suivante :

$$\frac{1}{Z_A} = \frac{1}{Z_{AA}} \left( \frac{2n_{AA}}{2n_{AA} + n_{AB}} \right) + \frac{1}{Z_{AB}} \left( \frac{n_{AB}}{2n_{AA} + n_{AB}} \right) \quad (1.43)$$

$$\frac{1}{Z_B} = \frac{1}{Z_{BB}} \left( \frac{2n_{BB}}{2n_{BB} + n_{AB}} \right) + \frac{1}{Z_{BA}} \left( \frac{n_{AB}}{2n_{BB} + n_{AB}} \right) \quad (1.44)$$

$Z_{AA}$  représente la valeur de  $Z_A$  dans A pur (en effet, lorsque  $n_{AB}$  tend vers 0, l'équation (1.43) donne  $Z_A = Z_{AA}$ ).  $Z_{AB}$  représente la valeur de  $Z_A$  dans « AB pur »; c'est-à-dire

lorsque chaque particule A n'est entourée que de particules B (en effet, lorsque  $n_{AA}$  tend vers 0, l'équation (1.43) donne  $Z_A = Z_{AB}$ ). De la même façon,  $Z_{BB}$  représente la valeur de  $Z_B$  dans B pur. Enfin,  $Z_{BA}$  représente la valeur de  $Z_B$  dans « AB pur »; c'est-à-dire lorsque chaque particule B n'est entourée que de particules A.

Le paramètre  $Z_{AA}$  devra être le même pour chacun des systèmes binaires impliquant l'espèce A. De même, le paramètre  $Z_{BB}$  devra être le même pour chacun des systèmes binaires impliquant l'espèce B. Par contre, les paramètres  $Z_{AB}$  et  $Z_{BA}$  n'interviennent que pour le système binaire A-B. Les équations (1.43) et (1.44) n'ont aucune justification théorique. On constate, en particulier, qu'elles font intervenir l'inverse des nombres de coordination  $(\frac{1}{Z_A}, \frac{1}{Z_B})$  et non pas directement les nombres de coordination eux-mêmes  $(Z_A, Z_B)$ . Le formalisme mathématique ainsi obtenu est considérablement simplifié. On peut enfin remarquer que, si  $Z_{AA} = Z_{AB}$  et  $Z_{BB} = Z_{BA}$ , les nombres de coordination  $Z_A$  et  $Z_B$  sont constants; le modèle quasichimique version II est alors équivalent au modèle quasichimique modifié.

Par un bilan de masse, on peut montrer que l'on a :

$$Z_A n_A = 2n_{AA} + n_{AB} \quad (1.45)$$

$$Z_B n_B = 2n_{BB} + n_{AB} \quad (1.46)$$

En combinant les équations (1.43) et (1.45), on obtient :

$$n_A = \frac{2n_{AA}}{Z_{AA}} + \frac{n_{AB}}{Z_{AB}} \quad (1.47)$$

De même, en combinant les équations (1.44) et (1.46), on obtient :

$$n_B = \frac{2n_{BB}}{Z_{BB}} + \frac{n_{AB}}{Z_{BA}} \quad (1.48)$$

Les représentations polynômiales utilisées pour les variations molaires d'enthalpie et d'entropie non configurationnelle,  $\omega$  et  $\eta$ , sont les suivantes :

$$\omega = \omega_0 + (\omega_1 x_{AA} + \omega_2 x_{AA}^2 + \omega_3 x_{AA}^3 + \dots) + (\overline{\omega}_1 x_{BB} + \overline{\omega}_2 x_{BB}^2 + \overline{\omega}_3 x_{BB}^3 + \dots) \quad (1.49)$$

$$\eta = \eta_0 + (\eta_1 x_{AA} + \eta_2 x_{AA}^2 + \eta_3 x_{AA}^3 + \dots) + (\overline{\eta}_1 x_{BB} + \overline{\eta}_2 x_{BB}^2 + \overline{\eta}_3 x_{BB}^3 + \dots) \quad (1.50)$$

De telles représentations devraient permettre, en principe, d'optimiser presque indépendamment les parties extrêmes du diagramme de phases binaire A-B. En effet, pour un système binaire suffisamment ordonné, les liaisons A-A et A-B prédominent dans des solutions riches en A et les termes polynômiaux en  $x_{BB}$  des équations (1.49) et (1.50) ont dans ce cas peu d'influence sur les valeurs des paramètres  $\omega$  et  $\eta$ . Inversement, pour le même système binaire (supposé suffisamment ordonné), les liaisons B-B et A-B prédominent dans des solutions riches en B et les termes polynômiaux en  $x_{AA}$  des équations (1.49) et (1.50) ont alors peu d'influence sur les valeurs des paramètres  $\omega$  et  $\eta$ .

Considérons un modèle d'association faisant intervenir les composants hypothétiques (pseudocomposants)  $A_{\frac{2}{z_{AA}}}$ ,  $B_{\frac{2}{z_{BB}}}$  et  $A_{\frac{1}{z_{AB}}} B_{\frac{1}{z_{BA}}}$ . En faisant un bilan de masse sur les

espèces A et B, on obtient :

$$n_A = \frac{2n_{A_{\frac{2}{z_{AA}}}}}{Z_{AA}} + \frac{n_{A_{\frac{1}{z_{AB}}} B_{\frac{1}{z_{BA}}}}}{Z_{AB}} \quad (1.51)$$

$$n_B = \frac{2n_{B_{\frac{2}{z_{BB}}}}}{Z_{BB}} + \frac{n_{A_{\frac{1}{z_{AB}}} B_{\frac{1}{z_{BA}}}}}{Z_{BA}} \quad (1.52)$$

Ces deux équations seront rigoureusement équivalentes aux équations (1.47) et (1.48) si l'on associe respectivement aux liaisons A-A, B-B et A-B les pseudocomposants  $A_{\frac{2}{z_{AA}}}$ ,

$B_{\frac{2}{z_{BB}}}$  et  $A_{\frac{1}{z_{AB}}} B_{\frac{1}{z_{BA}}}$ . Cette remarque va permettre de faciliter le choix des paramètres  $Z_{AB}$

et  $Z_{BA}$ . En effet, notons  $r$  la fraction molaire de B correspondant à l'ordonnement

maximal dans le liquide. Si l'on considère le pseudocomposant  $A \frac{1}{Z_{AB}} B \frac{1}{Z_{BA}}$ , on obtient :

$$\frac{\left(\frac{1}{Z_{BA}}\right)}{\left(\frac{1}{Z_{AB}}\right)} = \frac{r}{1-r}; \text{ ce qui donne : } \frac{Z_{AB}}{Z_{BA}} = \frac{r}{1-r} \quad (1.53)$$

L'équation (1.53) peut être comparée à l'équation (1.26) relative au modèle quasichimique modifié. Ces deux équations seront d'ailleurs rigoureusement identiques si  $Z_{AA} = Z_{AB}$  et  $Z_{BB} = Z_{BA}$ .

Il nous faut une condition supplémentaire pour pouvoir déterminer les paramètres  $Z_{AB}$  et  $Z_{BA}$ . On peut supposer, de même que pour le modèle quasichimique modifié, que l'entropie configurationnelle  $\Delta S^{\text{config}}$  s'annule lorsque  $(\omega - \eta T)$  tend vers  $-\infty$  à la composition d'ordonnement maximal ( $Y_A = Y_B = 0,5$ ). On rappelle que  $Y_A$  et  $Y_B$  désignent les fractions équivalentes des composants A et B et sont définies de la manière suivante :

$$Y_A = \frac{Z_A x_A}{Z_A x_A + Z_B x_B} \quad (1.54)$$

$$Y_B = \frac{Z_B x_B}{Z_A x_A + Z_B x_B}$$

De même que pour le modèle quasichimique modifié, l'entropie configurationnelle a l'expression suivante :

$$\Delta S^{\text{config}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) - R \frac{(Z_A x_A + Z_B x_B)}{2} \left( x_{AA} \ln \frac{x_{AA}}{Y_A^2} + x_{BB} \ln \frac{x_{BB}}{Y_B^2} + x_{AB} \ln \frac{x_{AB}}{2Y_A Y_B} \right) \quad (1.55)$$

Lorsque  $(\omega - \eta T)$  tend vers  $-\infty$ , on a :  $x_{AA} = 0$ ,  $x_{BB} = 0$  et  $x_{AB} = 1$ . Dans ces conditions, les équations (1.43) et (1.44) donnent respectivement  $Z_A = Z_{AB}$  et  $Z_B = Z_{BA}$ .

L'équation (1.55), combinée avec l'équation (1.53), donne alors :



$$Z_{BA} = - \frac{\left\{ \ln r + \left( \frac{1-r}{r} \right) \ln(1-r) \right\}}{\ln 2} \quad (1.56)$$

Les équations (1.56) et (1.53) permettent de déterminer numériquement les paramètres  $Z_{AB}$  et  $Z_{BA}$ . Toutefois, nous n'avons finalement considéré que l'équation (1.53). En effet, nous avons pu constater que, pour un rapport  $\frac{Z_{AB}}{Z_{BA}}$  fixé, des valeurs de  $Z_{AB}$  et  $Z_{BA}$  plus élevées que celles données par l'équation (1.56) permettent généralement de mieux reproduire le diagramme de phases binaire expérimental A-B.

En ce qui concerne les deux paramètres  $Z_{AA}$  et  $Z_{BB}$ , nous avons choisi la valeur 6 pour la modélisation du bain de sels fondus. En effet, des essais préliminaires ont montré, pour un système binaire A-B donné, que le choix  $Z_{AA} = Z_{BB} = 6$  donnait des résultats satisfaisants.

Soit  $G$ , l'enthalpie libre de la solution. On montre aisément que l'on a :

$$G = n_A g_A^\circ + n_B g_B^\circ + RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \\ + RT(n_{AA} \ln \frac{x_{AA}}{Y_A^2} + n_{BB} \ln \frac{x_{BB}}{Y_B^2} + n_{AB} \ln \frac{x_{AB}}{2Y_A Y_B}) + \frac{n_{AB}}{2}(\omega - \eta T) \quad (1.57)$$

$g_A^\circ$  et  $g_B^\circ$  désignent les enthalpies libres molaires de A et B. Nous avons vu précédemment que l'on peut faire correspondre aux liaisons A-A, B-B et A-B les pseudocomposants  $A_{\frac{2}{Z_{AA}}}$ ,  $B_{\frac{2}{Z_{BB}}}$  et  $A_{\frac{1}{Z_{AB}}} B_{\frac{1}{Z_{BA}}}$ . On définit alors les grandeurs suivantes :

$$g_{AA}^\circ = \frac{2}{Z_{AA}} g_A^\circ \\ g_{BB}^\circ = \frac{2}{Z_{BB}} g_B^\circ \\ g_{AB}^\circ = \frac{(\omega_o - \eta_o T)}{2} + \frac{g_A^\circ}{Z_{AB}} + \frac{g_B^\circ}{Z_{BA}} \quad (1.58)$$

$\omega_o$  et  $\eta_o$  représentent les termes constants des expressions polynômiales (1.49) et (1.50). En utilisant les équations (1.47) et (1.48), puis les équations (1.58), on montre que :

$$n_A g_A^o + n_B g_B^o = n_{AA} g_{AA}^o + n_{BB} g_{BB}^o + n_{AB} \left[ g_{AB}^o - \frac{(\omega_o - \eta_o T)}{2} \right] \quad (1.59)$$

En combinant les équations (1.57) et (1.59), on obtient :

$$\begin{aligned} G = & n_{AA} g_{AA}^o + n_{BB} g_{BB}^o + n_{AB} g_{AB}^o + RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \\ & + RT(n_{AA} \ln \frac{x_{AA}}{Y_A^2} + n_{BB} \ln \frac{x_{BB}}{Y_B^2} + n_{AB} \ln \frac{x_{AB}}{2Y_A Y_B}) \\ & + \frac{n_{AB}}{2} [(\omega - \omega_o) - (\eta - \eta_o)T] \end{aligned} \quad (1.60)$$

Cette nouvelle expression de l'enthalpie libre  $G$  de la solution est intéressante car, en dehors du terme idéal  $RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$ , elle ne fait intervenir que les différents types de liaison, et non plus les composants réels A et B. L'équation (1.60) peut être aisément étendue à un système multicomposant.

### 1.2.3 Systèmes multicomposants

On considère une solution constituée de trois composants ou plus. Les composants sont divisés en deux groupes, suivant leurs propriétés physico-chimiques. Si deux composants A et B appartiennent au même groupe, les paramètres  $\omega_{AB}$  et  $\eta_{AB}$  sont obtenus grâce aux expressions suivantes :

$$\omega_{AB} = \omega_{AB}^o + \sum_i \omega_{AB}^i \left( \frac{x_{AA}}{x_{AA} + x_{BB} + x_{AB}} \right)^i + \sum_j \overline{\omega}_{AB}^j \left( \frac{x_{BB}}{x_{AA} + x_{BB} + x_{AB}} \right)^j \quad (1.61)$$

$$\eta_{AB} = \eta_{AB}^o + \sum_i \eta_{AB}^i \left( \frac{x_{AA}}{x_{AA} + x_{BB} + x_{AB}} \right)^i + \sum_j \overline{\eta}_{AB}^j \left( \frac{x_{BB}}{x_{AA} + x_{BB} + x_{AB}} \right)^j \quad (1.62)$$

$\omega_{AB}^0$  et  $\eta_{AB}^0$  représentent les termes constants des expressions polynômiales (1.49) et (1.50), relatives au système binaire A-B.  $\omega_{AB}^i$  et  $\eta_{AB}^i$  ( $i \geq 1$ ) représentent les termes d'ordre  $i$  des polynômes en  $x_{AA}$  de ces deux expressions. Enfin,  $\overline{\omega_{AB}^j}$  et  $\overline{\eta_{AB}^j}$  ( $j \geq 1$ ) représentent les termes d'ordre  $j$  des polynômes en  $x_{BB}$  de ces mêmes expressions.

Lorsque  $(\omega_{AB} - \eta_{AB}T)$  tend vers 0, on a :  $x_{AA} = Y_A^2$ ,  $x_{BB} = Y_B^2$  et  $x_{AB} = 2Y_A Y_B$ . Les fractions équivalentes  $Y_A$  et  $Y_B$ , pour un système multicomposant, sont définies de la manière suivante :

$$Y_A = \frac{Z_A x_A}{\sum_i Z_i x_i} \quad (1.63)$$

$$Y_B = \frac{Z_B x_B}{\sum_i Z_i x_i}$$

Il vient donc :

$$\left( \frac{x_{AA}}{x_{AA} + x_{BB} + x_{AB}} \right)^i = \left( \frac{Y_A}{Y_A + Y_B} \right)^{2i} \quad (1.64)$$

On a de même :

$$\left( \frac{x_{BB}}{x_{AA} + x_{BB} + x_{AB}} \right)^j = \left( \frac{Y_B}{Y_A + Y_B} \right)^{2j} \quad (1.65)$$

Dans ces conditions, les paramètres  $\omega_{AB}$  et  $\eta_{AB}$  sont des polynômes en  $\frac{Y_A}{Y_A + Y_B}$  et

$\frac{Y_B}{Y_A + Y_B}$ ; cette situation peut être comparée à la méthode d'interpolation symétrique décrite précédemment dans le cadre du modèle quasichimique modifié.

Si deux composants A et P ne font pas partie du même groupe, les paramètres  $\omega_{AP}$  et  $\eta_{AP}$  sont obtenus grâce aux expressions suivantes :

$$\begin{aligned}
 \omega_{AP} &= \omega_{AP}^0 + \sum_i \omega_{AP}^i \Xi_1^i + \sum_j \overline{\omega_{AP}^j} \Xi_2^j \\
 \eta_{AP} &= \eta_{AP}^0 + \sum_i \eta_{AP}^i \Xi_1^i + \sum_j \overline{\eta_{AP}^j} \Xi_2^j
 \end{aligned}
 \tag{1.66}$$

avec :

$$\begin{aligned}
 \Xi_1 &= \sum_{\text{groupe 1}} x_{mn} \\
 \Xi_2 &= \sum_{\text{groupe 2}} x_{mn}
 \end{aligned}
 \tag{1.67}$$

Le symbole mn désigne les différents types de liaison existant à l'intérieur d'un même groupe. Supposons, par exemple, que le groupe 1 soit constitué des composants A, B et C et que le groupe 2 soit constitué des composants P, Q et R. On a alors :

$$\begin{aligned}
 \Xi_1 &= \sum_{\text{groupe 1}} x_{mn} = (x_{AA} + x_{BB} + x_{CC}) + (x_{AB} + x_{AC} + x_{BC}) \\
 \Xi_2 &= \sum_{\text{groupe 2}} x_{mn} = (x_{PP} + x_{QQ} + x_{RR}) + (x_{PQ} + x_{PR} + x_{QR})
 \end{aligned}
 \tag{1.68}$$

On suppose maintenant que A, B, C,... sont les composants du groupe 1 et que P, Q, R,... sont les composants du groupe 2. Lorsque tous les termes du type  $(\omega_{mn} - \eta_{mn}T)$  tendent vers 0, on a :  $x_{mm} = Y_m^2$ ,  $x_{nn} = Y_n^2$  et  $x_{mn} = 2Y_m Y_n$ . Il vient alors, après réarrangement:

$$\begin{aligned}
 \Xi_1 &= (x_{AA} + x_{BB} + x_{CC} + \dots) + (x_{AB} + x_{AC} + x_{BC} + \dots) \\
 &= (Y_A^2 + Y_B^2 + Y_C^2 + \dots) + 2(Y_A Y_B + Y_A Y_C + Y_B Y_C + \dots) \\
 &= (Y_A + Y_B + Y_C + \dots)^2 = \left( \sum_{\text{groupe 1}} Y_i \right)^2
 \end{aligned}
 \tag{1.69}$$

$$\text{On a de même :} \quad \Xi_2 = \left( \sum_{\text{groupe 2}} Y_i \right)^2
 \tag{1.70}$$

Dans ces conditions, les paramètres  $\omega_{AP}$  et  $\eta_{AP}$  sont des polynômes en  $\sum_{\text{groupe 1}} Y_i$  et  $\sum_{\text{groupe 2}} Y_i$ ; cette situation peut être comparée à la méthode d'interpolation asymétrique décrite précédemment dans le cadre du modèle quasichimique modifié.

De même que pour le modèle quasichimique modifié, si des données expérimentales sont disponibles pour un système ternaire A-B-C donné, il est possible d'ajouter un ou plusieurs termes ternaires pour ajuster les propriétés thermodynamiques calculées aux propriétés mesurées. Dans le cadre de la modélisation du bain de sels fondus, **aucun** terme ternaire  $\omega_{AB(C)}^{ijk}$  n'a été ajouté.

## CHAPITRE II

### MODÉLISATION DE LA PHASE MÉTALLIQUE LIQUIDE

#### 2.1 Introduction

La phase métallique liquide considérée est riche en aluminium et comprend les solutés suivants : le carbone C, le fer Fe, le potassium K, le magnésium Mg, le sodium Na, l'oxygène O, le silicium Si et le strontium Sr. Les différents systèmes binaires pris en compte sont les suivants :

- les 10 binaires relatifs aux éléments Al, Fe, Mg, Si, Sr
- les binaires Al-C, Al-K, Al-Na et Al-O

Les éléments C, K, Na et O étant présents en très faibles proportions, nous n'avons considéré que les interactions binaires avec l'aluminium (solvant). Cette approximation est a priori discutable pour l'oxygène. Idéalement, il aurait fallu considérer les interactions ternaires Al-Fe-O, Al-Mg-O, Al-Si-O et Al-Sr-O dans le coin riche en aluminium. Toutefois, nous n'avons pas trouvé dans la littérature de données expérimentales satisfaisantes (mesures de l'activité des solutés,...).

Parmi les systèmes binaires considérés, un certain nombre avait été préalablement étudié par d'autres étudiants. [93 Cha] a optimisé les systèmes binaires Al-Mg, Al-Sr et Mg-Sr. [93 Ber] a optimisé les systèmes binaires Al-C, Al-Si et Mg-Si ainsi que le système ternaire Al-Mg-Si. Dans le cadre de ce travail, nous avons optimisé les systèmes binaires Al-Fe, Al-Na, Al-K, Al-O, Fe-Mg, Fe-Si, Fe-Sr et Si-Sr. [93 Cha] et [93 Ber] ont tous deux utilisé pour leurs optimisations le modèle quasichimique modifié ([84 Pel], [86 Pel]) et ont choisi un nombre de coordination de 6. Nous avons procédé de même de façon à obtenir une banque de données thermodynamiques compatible avec leurs propres banques de données.

Pour l'interpolation des paramètres  $\omega$  et  $\eta$  du système multicomposant Al-C-Fe-K-Mg-Na-O-Si-Sr à partir des paramètres  $\omega$  et  $\eta$  des sous-systèmes binaires, nous avons divisé les éléments en deux groupes distincts. [93 Ber] avait regroupé les éléments Al, Mg et Si dans un même groupe et avait mis l'élément C dans un autre groupe. [93 Cha] avait regroupé les éléments Al, Mg et Sr dans un même groupe. Nous avons finalement adopté la répartition suivante, qui respecte les choix respectifs de [93 Ber] et [93 Cha] : le premier groupe comprend les éléments Al, Fe, K, Mg, Na, Si et Sr, le second groupe comprend les éléments C et O.

## 2.2 Optimisations réalisées par [93 Cha]

### 2.2.1 Système binaire Al-Mg

Les paramètres de charge utilisés pour l'aluminium et le magnésium sont respectivement  $b_{Al}=1,3774$  et  $b_{Mg}=0,9183$ . [93 Cha] a utilisé comme représentation les polynômes de Legendre. Les paramètres obtenus pour le liquide sont les suivants :

$$\begin{aligned}\omega &= -7240,7 + 2316,7L_1 - 256L_3 & \text{J/mol} \\ \eta &= -2 + 2L_1 & \text{J/(mol.K)}\end{aligned}$$

$$\text{avec } L_1 = Y_{Mg} - Y_{Al} \text{ et } L_3 = \frac{1}{2} \left[ 5(Y_{Mg} - Y_{Al})^3 - 3(Y_{Mg} - Y_{Al}) \right].$$

Cinq phases solides ont été considérées : Al(cfc), Mg(hc),  $\beta(Al_{45}Mg_{28})$ ,  $\gamma(Al_{12}Mg_{17})$  et  $R(Al_{29}Mg_{21})$ . Les grandeurs thermodynamiques associées sont rassemblées en Annexe 1.

### 2.2.2 Système binaire Al-Sr

Les paramètres de charge utilisés pour l'aluminium et le strontium sont respectivement  $b_{Al}=1,3774$  et  $b_{Sr}=2,0661$ . Les paramètres obtenus pour le liquide sont les suivants :

$$\omega = -47938,5 + 2863,4Y_{\text{Sr}} + 20283Y_{\text{Sr}}^2 \quad \text{J/mol}$$

$$\eta = -8 \quad \text{J/(mol.K)}$$

En plus des solides purs Al(s), Sr(s<sub>1</sub>) et Sr(s<sub>2</sub>), 3 phases solides supplémentaires ont été considérées : Al<sub>4</sub>Sr, Al<sub>2</sub>Sr et Al<sub>7</sub>Sr<sub>8</sub>. Les grandeurs thermodynamiques associées sont rassemblées en Annexe 1.

### 2.2.3 Système binaire Mg-Sr

Les paramètres de charge utilisés pour le magnésium et le strontium sont respectivement  $b_{\text{Mg}}=0,9183$  et  $b_{\text{Sr}}=2,0661$ . Les paramètres obtenus pour la phase liquide sont les suivants:

$$\omega = -16757,8 + 3395,69Y_{\text{Sr}} - 5632,71Y_{\text{Sr}}^2 \quad \text{J/mol}$$

$$\eta = -9 + 4Y_{\text{Sr}} \quad \text{J/(mol.K)}$$

En plus des solides purs Mg(s), Sr(s<sub>1</sub>) et Sr(s<sub>2</sub>), 4 phases solides supplémentaires ont été considérées : Mg<sub>17</sub>Sr<sub>2</sub>, Mg<sub>38</sub>Sr<sub>9</sub>, Mg<sub>23</sub>Sr<sub>6</sub> et Mg<sub>2</sub>Sr. Les grandeurs thermodynamiques associées sont rassemblées en Annexe 1.

### 2.2.4 Système ternaire Al-Mg-Sr

Aucun terme ternaire n'a été ajouté à cause du manque de données thermodynamiques expérimentales pour le liquide.



## 2.3 Optimisations réalisées par [93 Ber]

### 2.3.1 Système binaire Al-C

Le paramètre de charge utilisé pour l'aluminium est le même que celui de [93 Cha] :  $b_{Al}=1,3774$ . Le paramètre de charge utilisé pour le carbone est le suivant :  $b_C=1,8365$ . Les paramètres obtenus pour la phase liquide sont les suivants :

$$\omega = -7431,15 \quad \text{J/mol}$$

En plus des solides purs Al(s) et C(graphite), le solide  $Al_4C_3$  a été considéré. Les grandeurs thermodynamiques associées sont rassemblées en Annexe 2.

### 2.3.2 Système binaire Al-Si

Le paramètre de charge utilisé pour l'aluminium est le même que celui de [93 Cha] :  $b_{Al}=1,3774$ . Le paramètre de charge utilisé pour le silicium est le suivant :  $b_{Si}=1,8365$ . Les paramètres obtenus pour la phase liquide sont les suivants :

$$\omega = -7426,29 \quad \text{J/mol}$$

$$\eta = -1 + 3Y_{Si} \quad \text{J/(mol.K)}$$

En plus du solide pur Si(s), une solution solide Henrienne de Si dans Al a été considérée. Les grandeurs thermodynamiques associées sont rassemblées en Annexe 2.

### 2.3.3 Système binaire Mg-Si

Le paramètre de charge utilisé pour le magnésium est le même que celui de [93 Cha] :  $b_{Mg}=0,9183$ . Le paramètre de charge utilisé pour le silicium est le suivant :  $b_{Si}=1,8365$ . Les paramètres obtenus pour la phase liquide sont les suivants :

$$\omega = -30769,9 - 13040,6Y_{Si} \quad \text{J/mol}$$

En plus des solides purs Mg(s) et Si(s), le solide  $\text{Mg}_2\text{Si}$  a été considéré. Les grandeurs thermodynamiques associées sont rassemblées en Annexe 2.

#### 2.3.4 Système ternaire Al-Mg-Si

[93 Ber] a utilisé la méthode d'interpolation symétrique. Deux termes ternaires ont été utilisés :

- système binaire Al-Mg  $\rightarrow$  terme  $-12552Y_{\text{Si}}$  J/mol
- système binaire Al-Si  $\rightarrow$  terme  $+4184Y_{\text{Mg}}$  J/mol

### 2.4 Optimisations réalisées

#### 2.4.1 Système binaire Al-Fe

Le paramètre de charge utilisé pour l'aluminium est le même que celui de [93 Cha] et [93 Ber] :  $b_{\text{Al}}=1,3774$ . Le paramètre de charge pour le fer a été déterminé à partir des données de [72 Pet]. Ce dernier a mesuré calorimétriquement l'enthalpie de mélange  $\Delta H^{\text{m}}$  du liquide à  $1600^\circ\text{C}$ . Le minimum de  $\Delta H^{\text{m}}$  correspond à la composition  $x_{\text{Fe}} \sim 0,43-0,45$ . Soit alors  $x_{\text{Fe}}$ , la fraction molaire de fer correspondant à l'ordonnancement maximal dans le liquide. D'après le modèle quasichimique modifié, on a :  $\frac{b_{\text{Fe}}}{b_{\text{Al}}} = \frac{1-x_{\text{Fe}}}{x_{\text{Fe}}}$ . Sachant que  $b_{\text{Al}}=1,3774$  et que  $x_{\text{Fe}}$  est voisin de 0,45, il vient  $b_{\text{Fe}}=1,6835$ .

Pour optimiser le liquide, nous avons utilisé les données expérimentales suivantes : points du diagramme de phases, valeurs de l'activité de l'aluminium et du fer dans le liquide et valeurs de l'enthalpie de mélange  $\Delta H^{\text{m}}$  du liquide.

Diagramme de phases (partiel) pour le système binaire Al-Fe :

Nous nous intéressons principalement à des solutions liquides diluées en fer. Nous n'avons donc considéré que la partie du diagramme de phases proche de l'aluminium pur (fraction molaire de fer inférieure à 0,25). Nous avons dû prendre en compte le composé intermétallique  $\text{FeAl}_3(\text{s})$ . Aucune donnée thermodynamique satisfaisante pour ce composé n'a été trouvée dans la littérature. Nous avons supposé que la capacité calorifique de ce composé vérifie :  $C_p(\text{FeAl}_3(\text{s})) = C_p(\text{Fe}(\text{bcc})) + 3 \times C_p(\text{Al}(\text{s}))$ . L'expression obtenue est la suivante :

$$C_p(\text{FeAl}_3(\text{s})) = 117,6417 - 4,0384 \times 10^{-2}T + 6,2611 \times 10^{-5}T^2 - 1236699,4T^{-2} \text{ J}/(\text{mol.K})$$

Les grandeurs thermodynamiques  $\Delta H_{298}^\circ$  et  $S_{298}^\circ$  ont été optimisées à partir de points du liquidus déterminés expérimentalement par [22 Kur], [27 Gwy] et [86 Len]. Les valeurs obtenues sont les suivantes :

$$\Delta H_{298}^\circ = -107465,52 \quad \text{J/mol}$$

$$S_{298}^\circ = 96,683 \quad \text{J}/(\text{mol.K})$$

[08 Gwy], [22 Kur], [27 Gwy], [60 Lee] et [86 Len] ont déterminé expérimentalement des points du liquidus. Il existe, en particulier, un eutectique où le liquide coexiste avec  $\text{Al}(\text{s})$  et  $\text{FeAl}_3(\text{s})$ . Les caractéristiques de cet eutectique sont rassemblées dans le tableau 2.1. D'après [86 Len], le composé intermétallique  $\text{FeAl}_3(\text{s})$  a une fusion congruente à  $1152(\pm 1)^\circ\text{C}$ . D'après [86 Mas], à  $1157^\circ\text{C}$ , a lieu (en chauffant) la réaction péritectique suivante :  $\text{FeAl}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{Al}_5(\text{s}) + \text{liquide}$ . D'autre part, le composé intermétallique  $\text{Fe}_2\text{Al}_5(\text{s})$  a une fusion congruente à  $1171^\circ\text{C}$ . Nous n'avons pas considéré le composé  $\text{Fe}_2\text{Al}_5(\text{s})$  lors de notre optimisation. D'après l'optimisation réalisée, le composé  $\text{FeAl}_3(\text{s})$  a une fusion congruente (hypothétique) à  $1162,7^\circ\text{C}$ ; valeur située raisonnablement entre  $1157^\circ\text{C}$  et  $1171^\circ\text{C}$ . Le diagramme de phases (partiel) calculé est représenté à la figure 2.1 (pour une fraction molaire de fer inférieure à 0,25).

**Tableau 2.1 : Caractéristiques de l'eutectique liquide  $\leftrightarrow$  Al(s) + FeAl<sub>3</sub>(s) pour le système binaire Al-Fe**

Fraction molaire du fer $x_{Fe}$	Température T (°C)	Source
$9,22 \times 10^{-3}$	653	[27 Gwy]
0,01	652	[60 Lee]
$8,78 \times 10^{-3}$	655	[86 Len]
$9 \times 10^{-3}$	652	[86 Mas]
$8,71 \times 10^{-3}$	654,2	calcul

**Activité de l'aluminium dans le liquide :**

[59 Gro], [68 Cos], [69 Bel], [71 Bat] et [93 Jac] ont mesuré l'activité de l'aluminium dans le liquide, respectivement à 1300°C, 1315°C, 1600°C, 1327°C et 1300°C. Les techniques expérimentales utilisées sont respectivement les suivantes : effusion dans une cellule de Knudsen, méthode de transport, spectrométrie de masse couplée avec une cellule de Knudsen, mesure de force électromotrice (f.e.m) à l'aide d'une pile de concentration du type Al(l) | AlCl<sub>3</sub> dans KCl-NaCl fondu | (Al+Fe)(l) et spectrométrie de masse couplée avec une cellule de Knudsen. La spectrométrie de masse est une technique expérimentale donnant généralement de bons résultats. Nous avons donc privilégié les données de [69 Bel] et [93 Jac]. Toutefois, ces auteurs ont tous deux calculé (grâce à l'équation de Gibbs-Duhem) l'activité de l'aluminium à partir des valeurs expérimentales de l'activité du fer. Ces deux séries de données n'ont donc pas été utilisées pour l'optimisation de la phase liquide. On constate que les données de [59 Gro] s'accordent bien avec celles de [93 Jac]; elles ont donc été retenues pour l'optimisation. Les courbes d'activité de l'aluminium dans le liquide, calculées à 1300°C et 1600°C, sont représentées à la figure 2.2.

**Activité du fer dans le liquide :**

[69 Bel] et [93 Jac] ont mesuré l'activité du fer dans le liquide, respectivement à 1600°C et 1300°C. Ils ont tous deux utilisé la spectrométrie de masse couplée avec une cellule de

Knudsen. Nous avons considéré simultanément ces deux séries de données pour l'optimisation de la phase liquide. Les courbes d'activité du fer dans le liquide, calculées à 1300°C et 1600°C, sont représentées à la figure 2.3. Précisons que [93 Jac] a choisi comme état standard le fer solide pur (la température à laquelle les mesures ont été faites est, en effet, inférieure au point de fusion du fer). Pour les points expérimentaux indiqués sur la figure 2.3, l'état standard est le fer liquide pur. Si l'on note  $a_{\text{Fe}}^{(s)}$  et  $a_{\text{Fe}}^{(l)}$  l'activité du fer avec respectivement comme état standard le fer solide pur et le fer liquide pur, on peut montrer que :

$$\Delta g_f^\circ(\text{Fe}) = -RT \ln \left( \frac{a_{\text{Fe}}^{(l)}}{a_{\text{Fe}}^{(s)}} \right), \text{ où } \Delta g_f^\circ(\text{Fe}) \text{ désigne l'enthalpie libre molaire de fusion du fer pur.}$$

#### Enthalpie de mélange $\Delta H^m$ du liquide :

[67 Woo] et [72 Pet] ont mesuré calorimétriquement l'enthalpie de mélange  $\Delta H^m$  du liquide à 1600°C. Nous avons considéré simultanément ces deux séries de données pour l'optimisation de la phase liquide. L'enthalpie de mélange calculée est représentée à la figure 2.4. Les valeurs d'enthalpie de mélange recommandées par [87 Des] (obtenues en considérant différentes données expérimentales disponibles dans la littérature) sont également indiquées sur cette figure.

Les paramètres obtenus pour la phase liquide sont les suivants :

$$\begin{aligned} \omega &= -48495,49 + 5041,85 Y_{\text{Fe}}^s & \text{J/mol} \\ \eta &= -11,715 + 11,715 Y_{\text{Fe}}^s & \text{J/(mol.K)} \end{aligned}$$

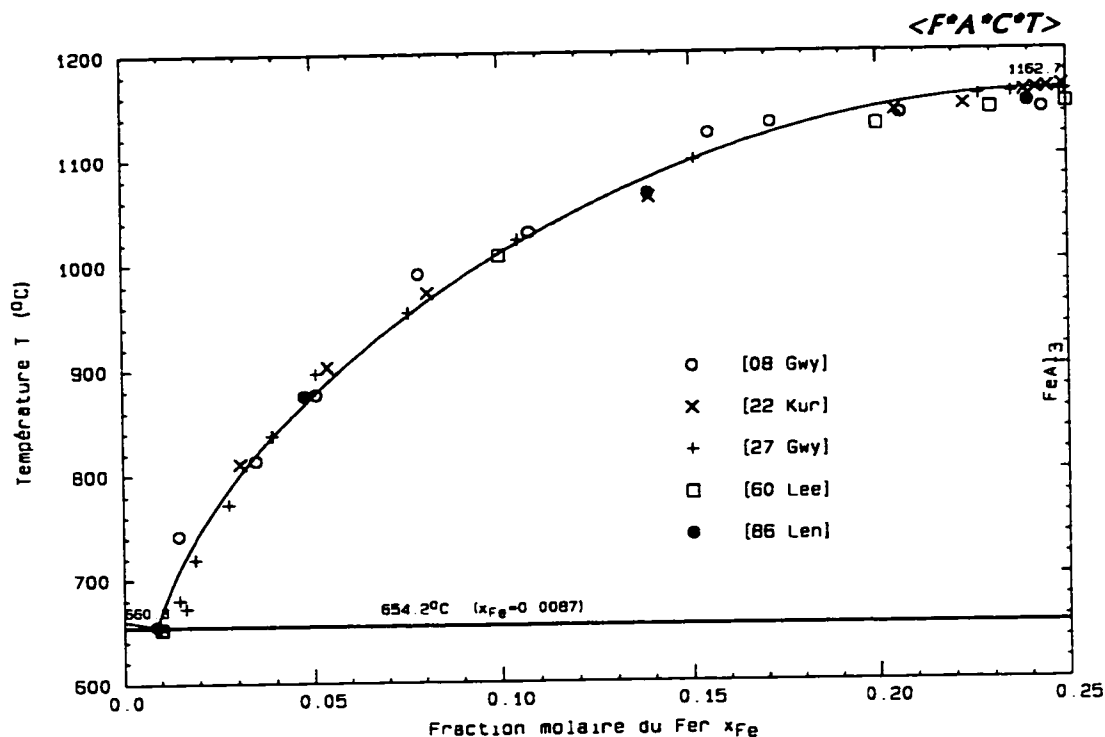


Figure 2.1 : Diagramme de phases (partiel) Al-Fe calculé.

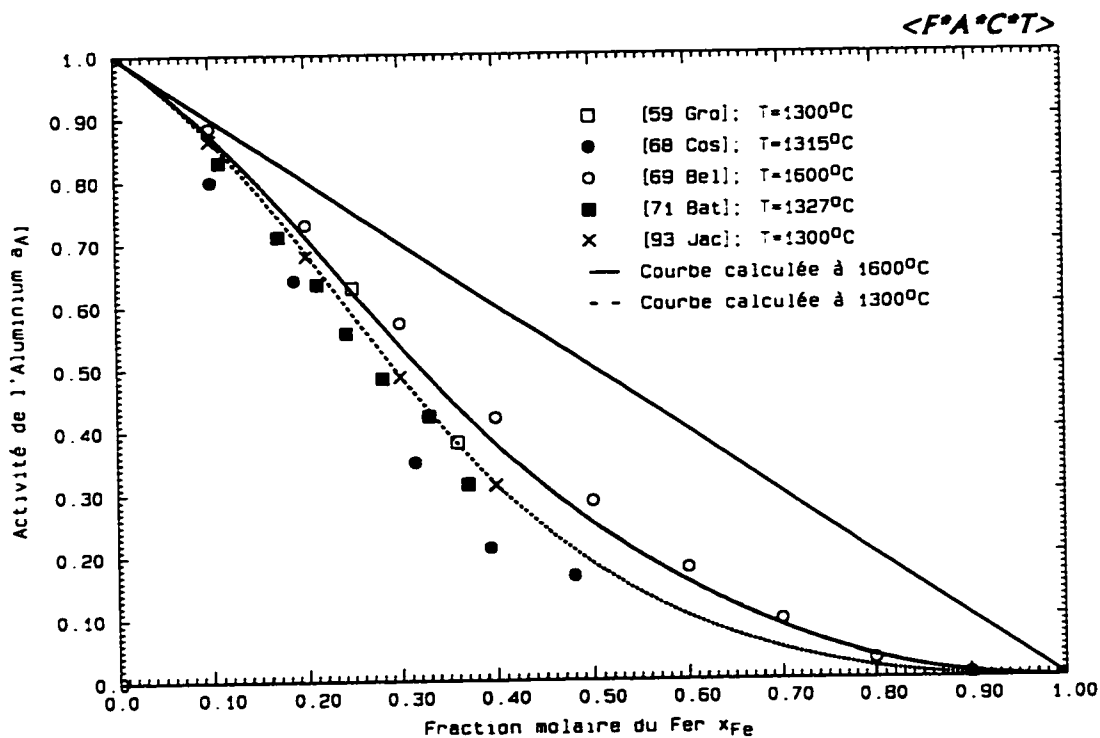


Figure 2.2 : Activité de Al calculée pour le liquide Al-Fe.

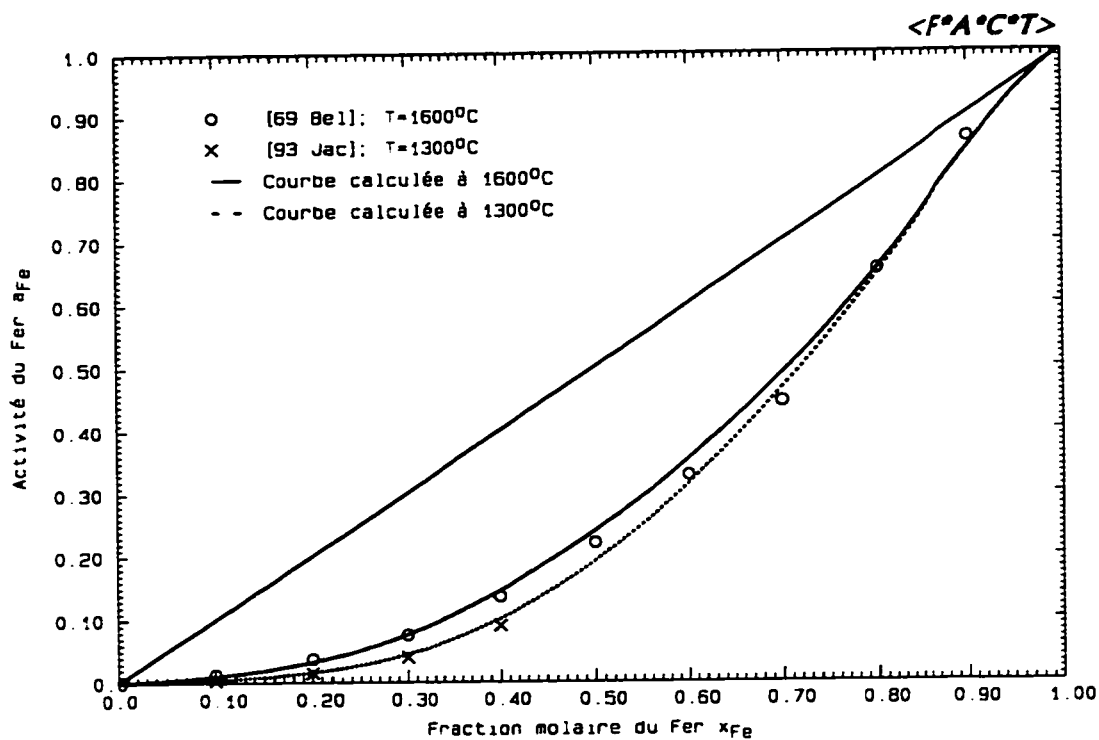


Figure 2.3 : Activité de Fe calculée pour le liquide Al-Fe.

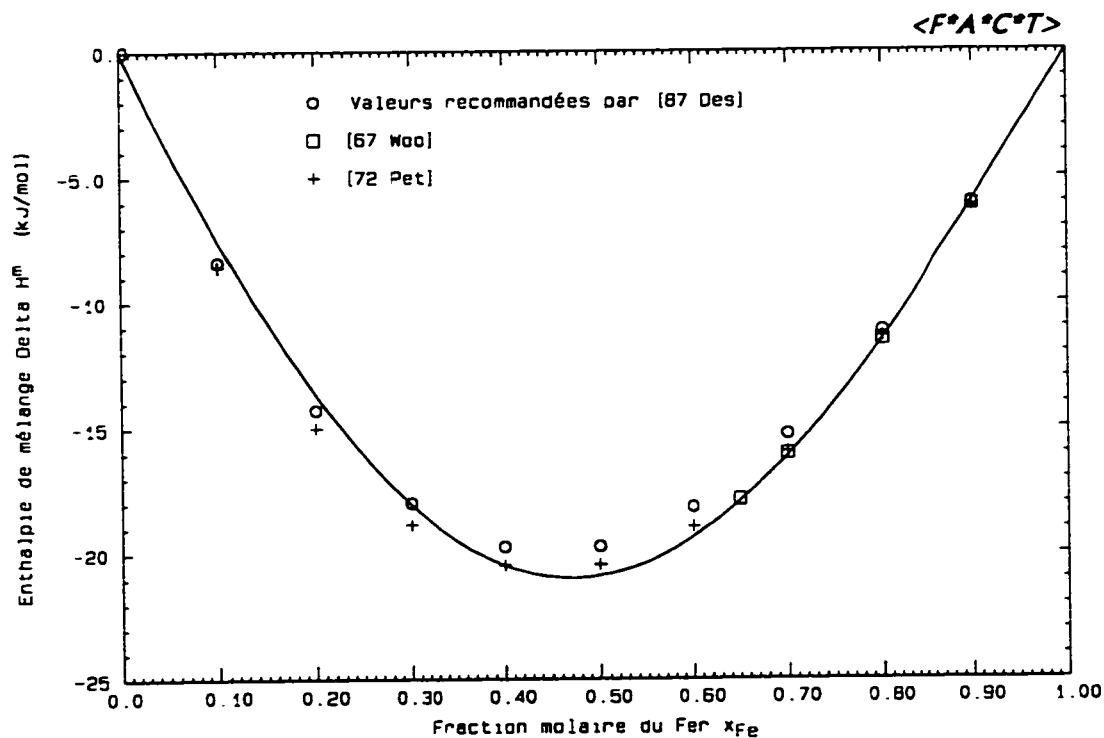


Figure 2.4 : Enthalpie de mélange calculée à  $1600^{\circ}\text{C}$  pour le liquide Al-Fe.

### 2.4.2 Système binaire Al-Na

Le paramètre de charge utilisé pour l'aluminium est le même que celui de [93 Cha] et [93 Ber] :  $b_{Al}=1,3774$ . Comme la phase métallique est très diluée en sodium, nous avons considéré le coefficient d'activité Henrien du sodium dans l'aluminium liquide. Les paramètres  $\omega$  et  $\eta$  utilisés pour le système binaire Al-Na sont donc nuls. L'utilisation du modèle quasichimique modifié pour la phase métallique implique le choix d'un paramètre de charge  $b_{Na}$  pour le sodium. Ce paramètre de charge intervient dans l'expression de l'entropie en excès  $S^E$  du liquide binaire Al-Na (voir l'équation (1.19) du chapitre I). Toutefois, comme la solution est très diluée en sodium, le paramètre de charge  $b_{Na}$  aura très peu d'influence sur la teneur en sodium calculée de la phase métallique à l'équilibre thermodynamique. Nous avons finalement choisi la valeur arbitraire suivante :  $b_{Na}=0,3333$ . Nous avons considéré les deux articles [70 Dew] et [90 Dew]. [70 Dew] a mesuré expérimentalement la pression partielle  $p_{Na}$  du sodium, correspondant à l'équilibre suivant:  $6 NaF(s) + Al(l) \leftrightarrow Na_3AlF_6(s) + 3 Na(g)$ . L'activité  $a_{Na}$  du sodium dans l'aluminium liquide a pu être déterminée grâce à la relation  $a_{Na} = \frac{p_{Na}}{p_{Na}^{\circ}}$ . La pression

partielle  $p_{Na}$  a été mesurée pour différentes températures :  $679^{\circ}C \leq T \leq 876^{\circ}C$ . La tension de vapeur du sodium  $p_{Na}^{\circ}(T)$  a été évaluée à l'aide des données de [85 Cha]. La fraction molaire  $x_{Na}$  du sodium dans l'aluminium liquide a été mesurée expérimentalement; les valeurs obtenues sont comprises entre  $1,29 \times 10^{-4}$  et  $7,87 \times 10^{-4}$ . D'après [70 Dew], l'erreur commise sur les valeurs de  $x_{Na}$  est de  $\pm 8,5\%$ . Cette incertitude assez élevée peut être due à une ségrégation du sodium durant le refroidissement. Le coefficient d'activité  $\gamma_{Na}$  du sodium dans l'aluminium liquide a pu être déterminé ( $\gamma_{Na} = \frac{a_{Na}}{x_{Na}}$ ). [70 Dew] obtient

finallement l'expression suivante pour le coefficient d'activité Henrien  $\gamma_{Na}^{\circ}$  du sodium dans l'aluminium liquide :

$$RT \ln(\gamma_{Na}^{\circ}) = 8290 + 3,73T \text{ cal/mol}; \text{ soit donc : } RT \ln(\gamma_{Na}^{\circ}) = 34685 + 15,606T \text{ J/mol.}$$



[90 Dew] a réalisé une revue de la littérature. [79 Kva] a mesuré la pression partielle  $p_{Na}$  du sodium, à 1293K, au-dessus d'un mélange  $Na_3AlF_6(s)$ - $Al(l)$ . L'activité  $a_{Na}$  du sodium dans l'aluminium liquide à 1293K peut ainsi être déduite. [72 Dew] a mesuré la teneur en sodium de l'aluminium liquide à cette même température; ce qui permet de déduire la valeur de  $\gamma_{Na}^{\circ}$  à 1293K. A partir de points du liquidus déterminés expérimentalement par [50 Ran], Dewing a déterminé les valeurs correspondantes de  $\gamma_{Na}^{\circ}$ . Ces données sont moins dispersées que celles de [70 Dew]. En utilisant  $\gamma_{Na}^{\circ}$  (1293K) ainsi que les valeurs de  $\gamma_{Na}^{\circ}$  obtenues à partir des points du liquidus de [50 Ran], [90 Dew] obtient l'expression suivante pour le coefficient d'activité Henrien  $\gamma_{Na}^{\circ}$  du sodium dans l'aluminium liquide :

$$RT \ln(\gamma_{Na}^{\circ}) = 40967 + 9,480T \quad \text{J/mol.}$$

Cette expression devrait être valable pour  $x_{Na} \leq 3,15 \times 10^{-4}$ . Nous l'avons finalement jugée plus fiable que celle de [70 Dew].

D'après la relation obtenue par [90 Dew],  $\gamma_{Na}^{\circ}$  (1100K) = 276. Cette valeur s'accorde bien avec la valeur 293 indiquée par [82 Sig] et calculée à partir des mesures de solubilité de [50 Ran].

#### 2.4.3 Système binaire Al-K

Le paramètre de charge utilisé pour l'aluminium est le même que celui de [93 Cha] et [93 Ber] :  $b_{Al}=1,3774$ . Comme la phase métallique est très diluée en potassium, nous avons considéré le coefficient d'activité Henrien du potassium dans l'aluminium liquide. Ainsi, nous avons choisi pour le potassium le même paramètre de charge que pour le sodium :  $b_K=0,3333$ . [93 San] a réalisé une revue de la littérature. D'après [76 Mon], la solubilité du potassium dans l'aluminium liquide est inférieure à 0,05% molaire au point de fusion  $T_f(Al)$  de l'aluminium. La solubilité du potassium à cette température devrait, d'après une estimation faite par [93 San], être comprise entre 0,018% molaire et 0,09% molaire.

La moyenne de ces deux valeurs est de 0,054% molaire; elle est un peu supérieure à la valeur limite indiquée par [76 Mon]. Nous avons finalement supposé que la solubilité du potassium dans l'aluminium liquide est de 0,05% molaire à  $T = T_f^\circ(\text{Al})$ . D'après les données thermodynamiques choisies par [93 Cha], le point de fusion de l'aluminium est de 660,30°C. Cette valeur s'accorde bien avec celle indiquée par [86 Mas] : 660,452°C.

[93 San] indique que le potassium et l'aluminium sont pratiquement immiscibles à l'état liquide au voisinage de  $T_f^\circ(\text{Al})$ . Il y a donc coexistence d'une phase liquide riche en Al et d'une phase liquide riche en K. L'activité  $a_K$  du potassium étant la même dans les deux phases, on peut en déduire que  $a_K \sim 1$ . On peut donc écrire :

$$\gamma_K^\circ = \frac{a_K}{x_K} = \frac{1}{5 \times 10^{-4}} = 2000 \text{ à } 660,30^\circ\text{C.}$$

Le coefficient d'activité Henrien  $\gamma_K^\circ$  du potassium dans l'aluminium liquide peut s'écrire sous la forme suivante :

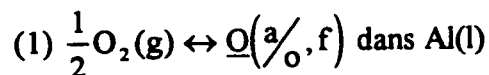
$RT \ln(\gamma_K^\circ) = a + bT$ , où  $a$  et  $b$  sont deux constantes. A cause du manque de données expérimentales, nous avons supposé que le paramètre  $b$  est le même que pour le sodium; soit donc :  $b = 9,480 \text{ J/(mol.K)}$ . Le paramètre  $a$  peut alors être évalué à partir de  $\gamma_K^\circ(660,30^\circ\text{C})$ . On obtient finalement l'expression suivante :

$$RT \ln(\gamma_K^\circ) = 50139 + 9,480T \text{ J/mol.}$$

#### 2.4.4 Système binaire Al-O

Le paramètre de charge utilisé pour l'aluminium est le même que celui de [93 Cha] et [93 Ber] :  $b_{\text{Al}} = 1,3774$ . Comme la phase métallique est très diluée en oxygène, nous avons considéré le coefficient d'activité Henrien de l'oxygène dans l'aluminium liquide. Ainsi, nous avons choisi pour l'oxygène le même paramètre de charge que pour le sodium et le potassium :  $b_{\text{O}} = 0,3333$ . Nous avons considéré les deux articles [85 Wri] et [92 Tay]. Les données expérimentales concernant la solubilité de l'oxygène dans l'aluminium liquide

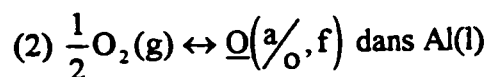
sont rares. D'autre part, les données existantes sont contradictoires. D'après [85 Wri], il est préférable d'évaluer la solubilité de l'oxygène à partir d'estimations de l'enthalpie et de l'entropie de mise en solution de l'oxygène dans l'aluminium liquide. [81 Ots] a déterminé une relation à partir de corrélations concernant l'enthalpie et l'entropie de mise en solution de O dans une série de métaux liquides. La relation obtenue est la suivante :



$$\Delta G_1^\circ = -364800 + 41T \text{ J/mol}$$

[79 Cha] a évalué l'enthalpie libre de mise en solution de O dans Al(l) en comparant l'enthalpie de formation de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec celles de FeO, NiO et CoO et en utilisant les valeurs connues de la solubilité de O dans Fe(l), Ni(l) et Co(l). [79 Cha] obtient finalement :  $\Delta G^\circ(1873\text{K}) = -419925 \text{ J/mol}$ .

[92 Tay] a pris en considération les résultats de Fitzner et al ([77 Fit-a], [77 Fit-b] et [82 Fit]). A partir de deux corrélations distinctes (corrélation entre l'enthalpie de mise en solution de O dans différents métaux liquides et l'enthalpie de formation des oxydes associés, corrélation entre l'enthalpie et l'entropie de mise en solution), [82 Fit] a évalué un domaine de valeurs pour l'enthalpie et l'entropie de mise en solution. [92 Tay] a évalué une expression pour l'enthalpie libre de mise en solution  $\Delta G^\circ(\text{O dans Al(l)})$  permettant de se situer au centre des domaines de valeurs déterminés par [82 Fit]. L'expression obtenue est la suivante :

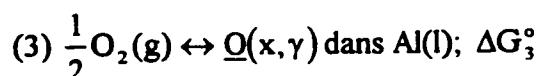


$$\Delta G_2^\circ = -468190 + 89,956T \text{ J/mol}$$

$\Delta G_1^\circ(1873\text{K}) = -288007 \text{ J/mol}$  et  $\Delta G_2^\circ(1873\text{K}) = -299702 \text{ J/mol}$ . Ces deux valeurs sont assez voisines, mais éloignées de la valeur indiquée par [79 Cha]. Nous avons finalement choisi d'utiliser l'expression obtenue par [92 Tay]. En effet, l'expression de

[81 Ots], utilisée par [85 Wri], correspond probablement aux bornes inférieures des deux domaines de valeurs déterminés par [82 Fit].

Dans le cadre du système  $F^*A^*C^*T/F^*A^*I^*T$ , il faut considérer l'équilibre suivant :



$$\Delta G_3^\circ - \Delta G_2^\circ = -RT \ln \left( \frac{\gamma_O x_O}{f_O (a/O)_O} \right). \text{ Or, } f_O = \frac{\gamma_O}{\gamma_O^\circ} \text{ et } (a/O)_O = 100x_O.$$

$$\text{D'où : } \Delta G_3^\circ - \Delta G_2^\circ = -RT \ln \left( \frac{\gamma_O^\circ}{100} \right); \text{ ce qui implique :}$$

$$(4) \quad \Delta G_3^\circ + RT \ln(\gamma_O^\circ) = \Delta G_2^\circ + RT \ln 100$$

L'état standard à considérer pour l'oxygène, relativement à la solution liquide Henrienne de O dans l'aluminium, est le suivant :  $g^\circ(O) = g^\circ(\underline{O}(x, \gamma)) + RT \ln(\gamma_O^\circ)$ .

$$\text{Or, d'après (3), } g^\circ(\underline{O}(x, \gamma)) = \frac{1}{2}g^\circ(O_2(g)) + \Delta G_3^\circ.$$

D'où, d'après (4) :

$$g^\circ(O) = \frac{1}{2}g^\circ(O_2(g)) + \Delta G_3^\circ + RT \ln(\gamma_O^\circ) = \frac{1}{2}g^\circ(O_2(g)) + \Delta G_2^\circ + RT \ln 100$$

$$\text{Or, } \Delta G_2^\circ = -468190 + 89,956T \text{ J/mol.}$$

$$\text{On obtient donc finalement : } g^\circ(O) = \frac{1}{2}g^\circ(O_2(g)) - 468190 + 128,243T \text{ J/mol.}$$

#### 2.4.5 Système binaire Fe-Mg

**Remarque préliminaire** : Les seules données expérimentales disponibles dans la littérature sont des points du liquidus correspondant à une fraction molaire du fer inférieure à 0,01.

Nous pourrions donc envisager d'évaluer le coefficient d'activité Henrien  $\gamma_{Fe}^\circ$  du fer dans

le magnésium liquide. Toutefois, dans le cadre du fichier SOLUTION créé, l'état de référence du fer pour le système binaire Fe-Mg ( $g^{\circ}(\text{Fe(l)}) + RT\ln(\gamma_{\text{Fe}}^{\circ})$ ) serait alors incompatible avec l'état de référence du fer pour le système binaire Al-Fe ( $g^{\circ}(\text{Fe(l)})$ ). Ainsi, la seule possibilité est de déterminer des paramètres quasichimiques pour la phase liquide.

Le paramètre de charge utilisé pour le fer est le suivant :  $b_{\text{Fe}}=1,6835$ . Le paramètre de charge utilisé pour le magnésium est le même que celui de [93 Cha] et [93 Ber] :  $b_{\text{Mg}}=0,9183$ . [59 Ray] a effectué une revue de la littérature. Il fait référence, en particulier, aux articles [41 Fah], [48 Mit] et [48 Sie], qui rapportent des valeurs de la solubilité du fer dans le magnésium liquide. Les valeurs de solubilité obtenues par [48 Mit] sont significativement plus élevées que celles de [41 Fah] et [48 Sie]; ce qui peut être lié à la technique expérimentale utilisée. Il est possible qu'une partie du fer non en solution dans Mg(s) à la température de refroidissement ait été attaquée par l'acide chlorhydrique, lors de la dissolution à des fins d'analyse.

Pour  $T \leq 750^{\circ}\text{C}$ , on observe un bon accord entre les données de [41 Fah] et celles de [48 Sie]. Pour  $800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 950^{\circ}\text{C}$ , les valeurs de solubilité de [41 Fah] sont plus élevées que celles de [48 Sie]; ce qui peut être dû, là encore, à la technique expérimentale utilisée. A  $750^{\circ}\text{C}$  et  $850^{\circ}\text{C}$ , on observe un bon accord entre les valeurs de [08 Oet] et [48 Sie]. Nous avons donc décidé d'utiliser les données de [48 Sie] pour  $800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 950^{\circ}\text{C}$ . Pour  $1000^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1200^{\circ}\text{C}$ , les seules données disponibles sont celles de [41 Fah]. Les données de [61 Tro] relatives à  $T \geq 1247^{\circ}\text{C}$  sont peu satisfaisantes. A une même température, les valeurs de solubilité indiquées sont assez dispersées. [61 Tro] a étudié des équilibres entre deux phases liquides (l'une riche en fer, l'autre riche en magnésium). Les résultats expérimentaux relatifs à la phase riche en fer sont malheureusement inexploitable car le liquide correspondant comporte trois solutés distincts : le magnésium, le carbone et le silicium. Les résultats pour la phase liquide riche en

magnésium ne sont pas aussi précis que ceux relatifs à la phase liquide riche en fer. En particulier, le refroidissement avant analyse de l'alliage riche en magnésium est beaucoup plus lent que celui de l'alliage riche en fer (car le magnésium a un point de fusion plus bas); ce qui introduit une incertitude sur les résultats expérimentaux. Nous n'avons donc pas utilisé les données de [61 Tro] pour l'optimisation de la phase liquide. Les données finalement utilisées pour l'optimisation sont rassemblées dans le tableau 2.2.

Les paramètres obtenus pour la phase liquide sont les suivants :

$$\omega = 37176,08 \quad \text{J/mol}$$

$$\eta = -1,954 \quad \text{J/(mol.K)}$$

Ces deux paramètres permettent de reproduire de manière satisfaisante les valeurs expérimentales de la solubilité du fer dans le magnésium liquide, en équilibre avec le fer solide (forme bcc ou fcc suivant la température). Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.2 et le diagramme de phases (partiel) calculé est représenté aux figures 2.5 et 2.6 (pour une fraction molaire de fer inférieure à 0,011 et 0,004 respectivement).

**Tableau 2.2 : Solubilité du fer dans le magnésium liquide en équilibre avec Fe(s)**

Température T (°C)	Fraction molaire du fer $x_{\text{Fe}}$ expérimentale ( $\times 10^{-4}$ )	Source	Fraction molaire du fer $x_{\text{Fe}}$ calculée ( $\times 10^{-4}$ )
650	0,70	[48 Sie]	0,77
700	1,57	[48 Sie]	1,32
725	1,96	[41 Fah]	1,69
750	2,39	[48 Sie]	2,14
800	3,35	[48 Sie]	3,30
850	4,57	[48 Sie]	4,89
900	6,10	[48 Sie]	7,02
950	8,41	[48 Sie]	9,75
1000	13,95	[41 Fah]	13,24
1100	24,45	[41 Fah]	23,03
1200	36,73	[41 Fah]	37,74

D'après [41 Fah] et [48 Mit], il n'existe pas de composé intermétallique impliquant le fer et le magnésium. Il existe un eutectique où la phase liquide coexiste avec Mg(s) et Fe(bcc). Par la méthode de fusion de zone, [62 Yue] a évalué la composition du liquide à l'eutectique :  $x_{Fe} \sim 2,61 \times 10^{-5}$ . La température  $T_E$  est voisine du point de fusion du magnésium (650°C). En supposant que  $T_E \sim 650^\circ\text{C}$  et en extrapolant le liquidus expérimental, [48 Mit] obtient la composition eutectique suivante :  $x_{Fe} \sim 1,35 \times 10^{-4}$ ; soit environ 5 fois la valeur obtenue par [62 Yue]. Toutefois, nous avons vu précédemment que les valeurs de solubilité de [48 Mit] sont probablement trop élevées. L'eutectique calculé est le suivant :  $x_{Fe}=7,64 \times 10^{-5}$  et  $T_E=649,8^\circ\text{C}$ .

[58 And] a évalué la solubilité à l'état solide du fer dans le magnésium : à 500°C,  $x_{Fe} \sim 4,35 \times 10^{-6}$ . La technique expérimentale utilisée (mesure de moment magnétique) semble fiable. D'autre part, cette valeur est cohérente avec la solubilité à l'état solide maximale calculée par [62 Yue]. Nous ne disposons pas d'autres données concernant la solubilité à l'état solide du fer dans le magnésium. D'autre part, on constate que cette solubilité est faible. Nous n'avons donc pas tenté de reproduire la valeur obtenue par [58 And].

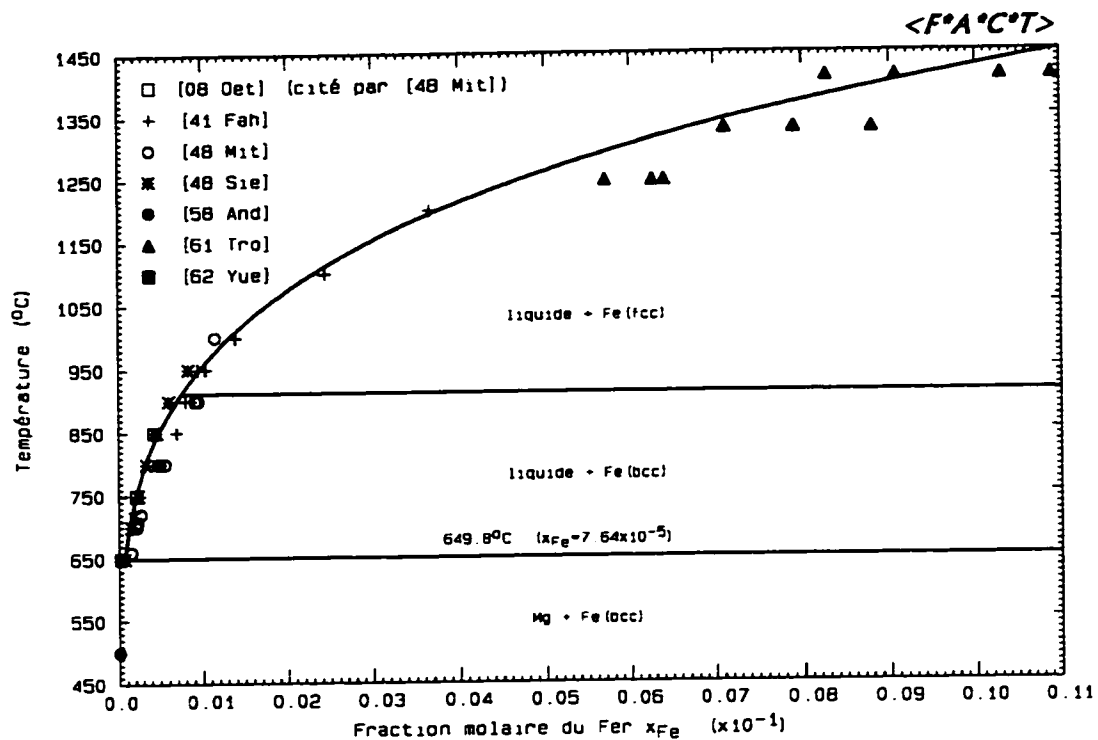


Figure 2.5 : Diagramme de phases (partiel) Mg-Fe calculé.

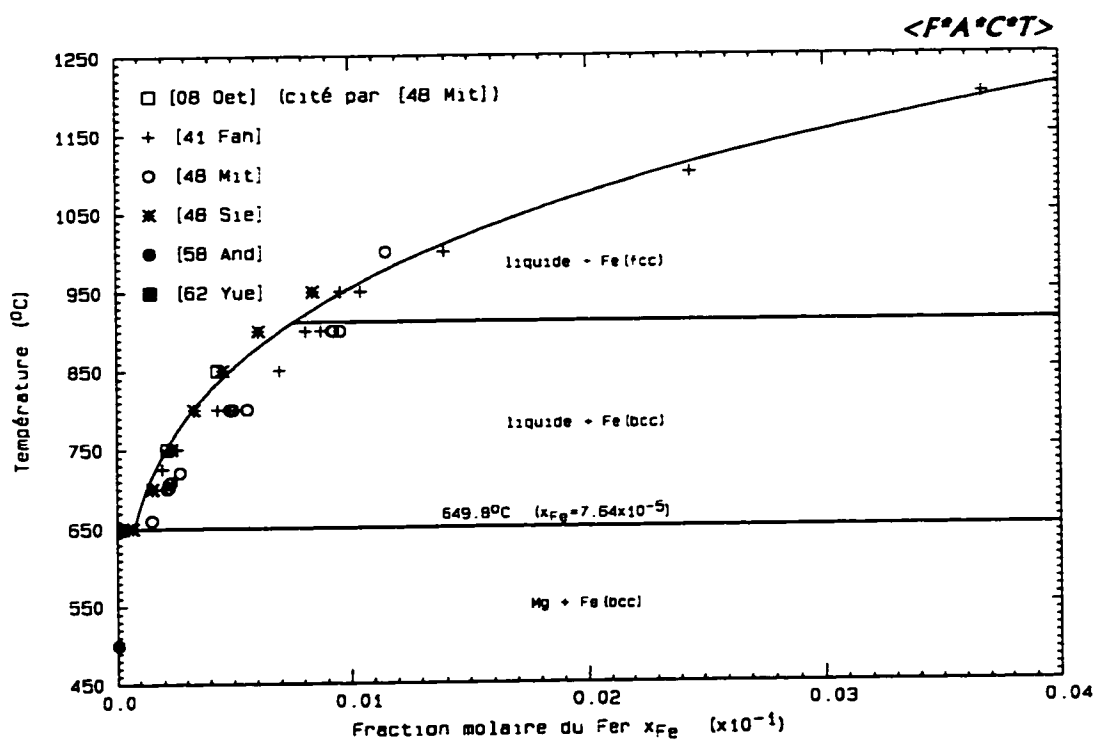


Figure 2.6 : Diagramme de phases (partiel) Mg-Fe calculé.



#### 2.4.6 Système binaire Fe-Si

Le paramètre de charge utilisé pour le fer a été déterminé précédemment :  $b_{Fe}=1,6835$ . Le paramètre de charge utilisé pour le silicium est le même que celui de [93 Ber] :  $b_{Si}=1,8365$ . L'ordonnancement maximal dans le liquide correspond donc, d'après le modèle quasichimique modifié, à la composition suivante :  $x_{Si} = \frac{b_{Fe}}{b_{Fe} + b_{Si}} \approx 0,478$ . Or, d'après les mesures calorimétriques de [62 Ger], le minimum de l'enthalpie de mélange  $\Delta H^m$  du liquide correspond à la composition  $x_{Si} \sim 0,46$ . Cette valeur s'accorde de manière satisfaisante avec la composition précédemment calculée.

Pour optimiser le liquide, nous avons utilisé les données expérimentales suivantes : valeurs de l'activité du fer et du silicium dans le liquide et valeurs de l'enthalpie de mélange  $\Delta H^m$  du liquide.

##### Activité du fer dans le liquide :

[54 Chi] et [91 Zai-a] rapportent des valeurs d'activité du fer dans le liquide à des températures comprises entre 1420°C et 1700°C. [54 Chi] a obtenu les valeurs d'activité à 1420°C en intégrant graphiquement l'équation de Gibbs-Duhem. Les valeurs d'activité à 1500°C, 1600°C et 1700°C ont elles-aussi été calculées. Nous n'avons donc pas considéré ces séries de données pour l'optimisation de la phase liquide. [91 Zai-a] a utilisé la spectrométrie de masse couplée à une cellule de Knudsen. Les valeurs d'activité ainsi obtenues ont été utilisées pour optimiser le liquide. L'activité du fer dans le liquide, calculée à 1427°C, est représentée à la figure 2.7.

##### Activité du silicium dans le liquide :

[53 San], [54 Chi], [63 Chi], [64 Sch] et [91 Zai-a] ont mesuré l'activité du silicium dans le liquide à des températures comprises entre 1420°C et 1700°C. Les techniques expérimentales utilisées sont respectivement les suivantes : mesure de force

électromotrice (f.e.m) à l'aide d'une pile de concentration du type  $\text{Fe-Si} | \text{laitier silicaté } \text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3 | \text{Si pur}$ , détermination à  $1420^\circ\text{C}$  du coefficient de distribution du silicium entre le fer liquide et l'argent liquide (méthode indirecte), détermination à  $1420^\circ\text{C}$  et  $1530^\circ\text{C}$  du coefficient de distribution du silicium entre un alliage liquide Fe-C et l'argent liquide (méthode indirecte), mesure de force électromotrice (f.e.m) à l'aide d'une cellule du type  $\text{Fe-Si(l)} | \text{CaO-SiO}_2\text{(l)}, \text{SiO}_2\text{(s)} | \text{O}_2\text{(g)}$  et spectrométrie de masse couplée à une cellule de Knudsen.

La méthode utilisée par [53 San] est critiquée par [70 Cha]. En effet, il y a une incertitude quant à la nature de la réaction chimique de la cellule et des cellules secondaires. [54 Chi] et [63 Chi] ont déterminé l'activité du silicium par une méthode indirecte. En particulier, les valeurs d'activité de [54 Chi] relatives à  $1500^\circ\text{C}$ ,  $1600^\circ\text{C}$  et  $1700^\circ\text{C}$  ont été calculées. Ces différentes données n'ont donc pas été utilisées pour l'optimisation de la phase liquide. D'après [70 Cha], les données de [64 Sch] sont fiables. Toutefois, pour certains alliages liquides riches en silicium, [64 Sch] obtient des écarts positifs à l'idéalité ( $\gamma_{\text{Si}} > 1$ ); ce qui est incompatible avec les résultats des autres auteurs. [91 Zai-a] pense que ce phénomène est lié à la technique expérimentale utilisée par [64 Sch]. Une réaction d'échange peut avoir lieu entre l'électrolyte et la surface de l'électrode. D'autre part, il peut y avoir une contribution significative de la conductivité électronique des électrolytes solides. La spectrométrie de masse est une technique expérimentale donnant généralement de bons résultats. Nous avons donc privilégié les données de [91 Zai-a]. Pour optimiser la phase liquide, nous avons finalement utilisé certaines valeurs d'activité de [64 Sch] (pour lesquelles  $\gamma_{\text{Si}} < 1$ ) ainsi que les données de [91 Zai-a]. Les courbes d'activité du silicium dans le liquide, calculées à  $1427^\circ\text{C}$ ,  $1525^\circ\text{C}$  et  $1605^\circ\text{C}$ , sont représentées à la figure 2.8. Le coefficient d'activité du silicium dans le liquide, calculé aux mêmes températures, est représenté à la figure 2.9 (pour une fraction molaire de silicium inférieure à 0,4).

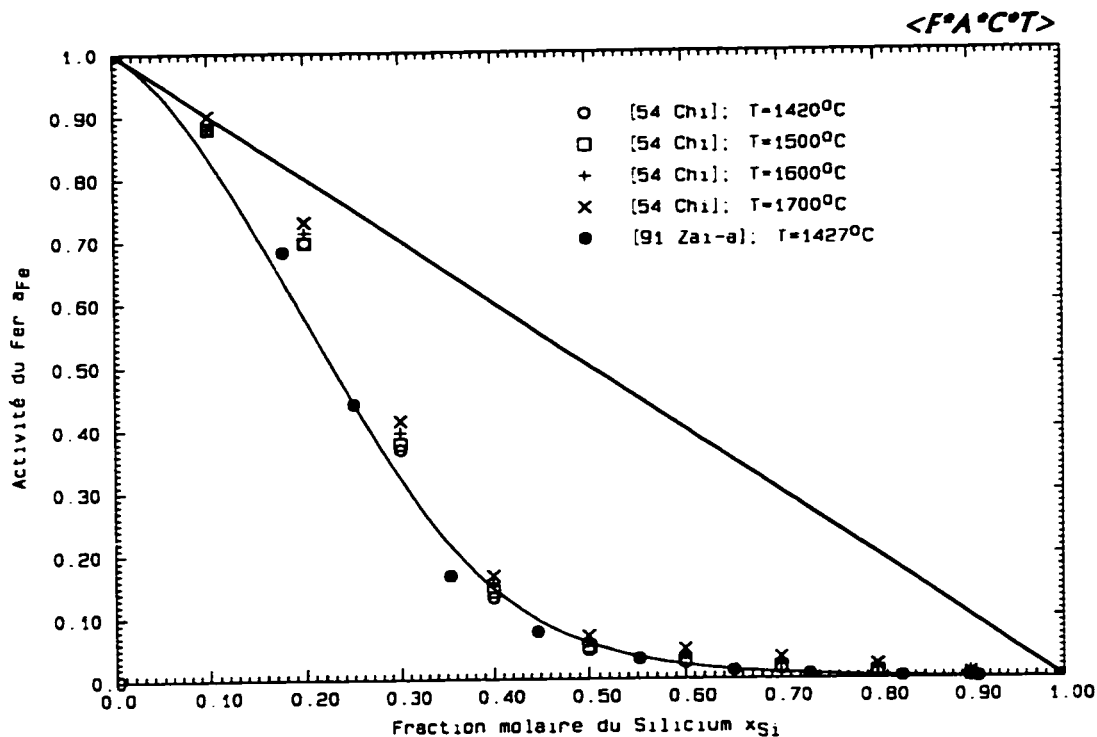


Figure 2.7 : Activité de Fe calculée à 1427°C pour le liquide Fe-Si.

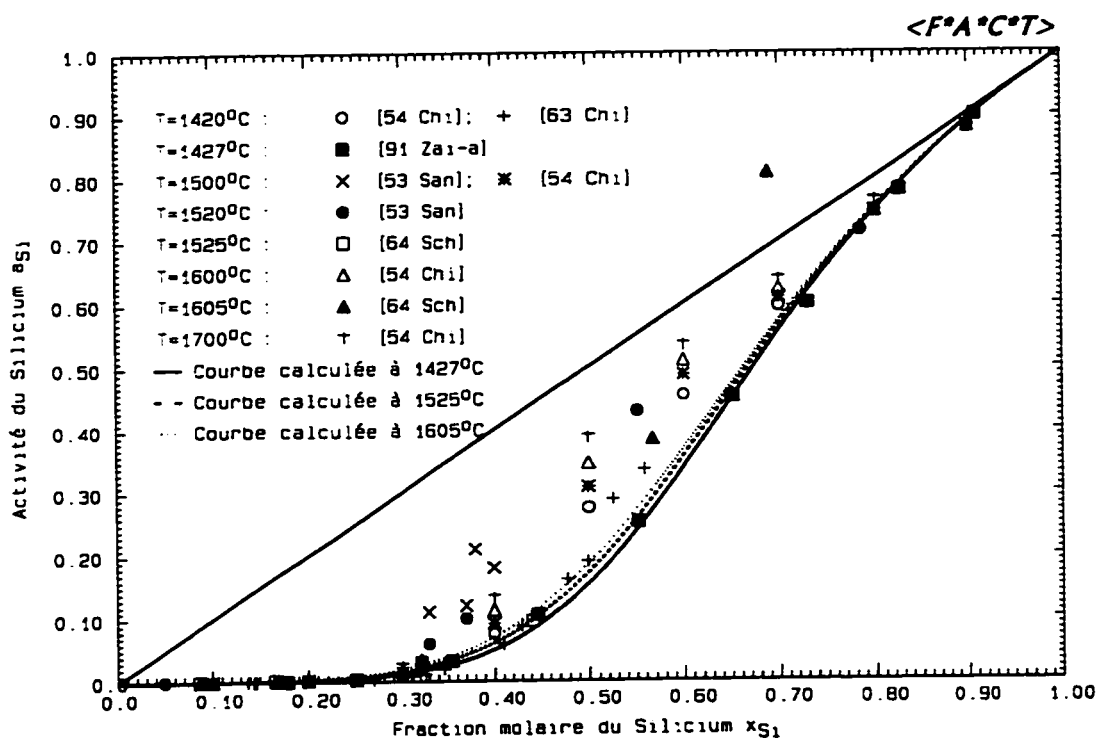


Figure 2.8 : Activité de Si calculée pour le liquide Fe-Si.

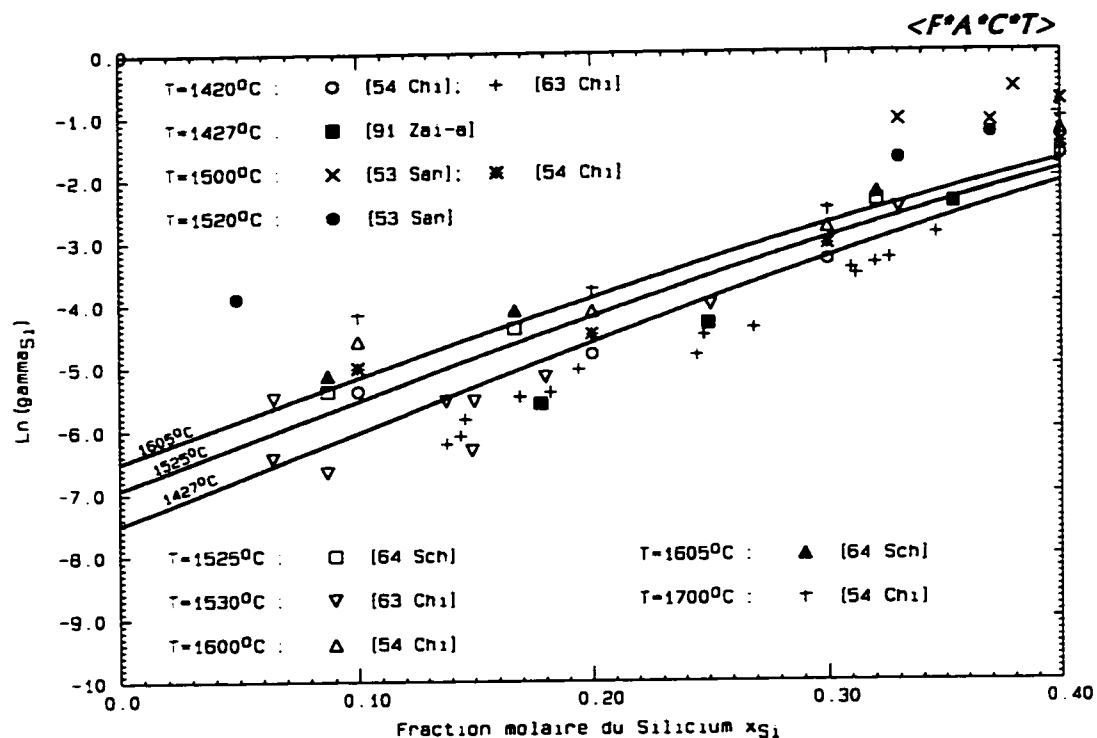


Figure 2.9 : Coefficient d'activité de Si calculé pour le liquide Fe-Si.

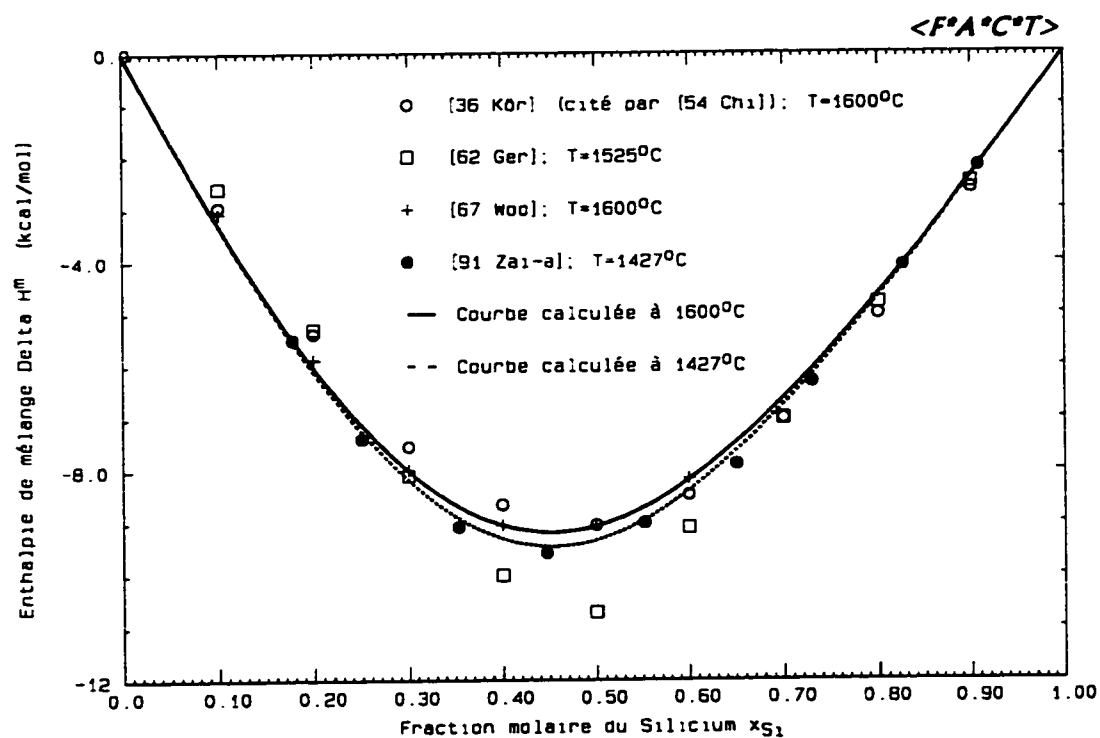


Figure 2.10 : Enthalpie de mélange calculée pour le liquide Fe-Si.

#### Enthalpie de mélange $\Delta H^m$ du liquide :

[36 Kör], [62 Ger] et [67 Woo] ont mesuré calorimétriquement l'enthalpie de mélange  $\Delta H^m$  du liquide respectivement à 1600°C, 1525°C et 1600°C. Nous avons privilégié les données de [67 Woo] pour l'optimisation de la phase liquide. [91 Zai-a] indique des valeurs pour l'enthalpie de mélange du liquide à 1427°C. Il s'agit de valeurs calculées. Toutefois, pour optimiser le liquide, nous avons utilisé les données de [91 Zai-a] relatives à des alliages liquides riches en silicium ( $0,651 \leq x_{Si} \leq 0,908$ ). L'enthalpie de mélange calculée à 1427°C et 1600°C est représentée à la figure 2.10. On constate que les données de [67 Woo] et [91 Zai-a] sont toutes deux reproduites de manière satisfaisante.

Les paramètres obtenus pour la phase liquide sont les suivants :

$$\begin{aligned}\omega &= -80531,90 + 20162,37Y_{Si} && \text{J/mol} \\ \eta &= -13,397 && \text{J/(mol.K)}\end{aligned}$$

#### *2.4.7 Système binaire Fe-Sr*

D'après [82 Kub], on est a priori proche de l'immiscibilité à l'état solide et à l'état liquide. Comme nous n'avons trouvé aucune donnée expérimentale dans la littérature, nous n'avons pu optimiser la phase liquide pour ce système.

#### *2.4.8 Système binaire Si-Sr*

Le paramètre de charge utilisé pour le silicium est le même que celui de [93 Ber] :  $b_{Si}=1,8365$ . Le paramètre de charge utilisé pour le strontium est le même que celui de [93 Cha] :  $b_{Sr}=2,0661$ . L'ordonnancement maximal dans le liquide correspond donc, d'après

le modèle quasichimique modifié, à la composition suivante :  $x_{\text{Sr}} = \frac{b_{\text{Si}}}{b_{\text{Si}} + b_{\text{Sr}}} \approx 0,471$ . Or,

d'après les mesures calorimétriques de [79 Esi], le minimum de l'enthalpie de mélange  $\Delta H^{\text{m}}$  correspond à la composition  $x_{\text{Sr}} \sim 0,466$ . Cette valeur s'accorde bien avec la composition précédemment calculée.

[89 Itk] a effectué une revue de la littérature. Il fait référence, en particulier, à l'article [65 Obi]. Ce dernier a mis en évidence expérimentalement deux composés intermédiaires:  $\text{Si}_2\text{Sr}(\text{s})$  et  $\text{SiSr}(\text{s})$ . Il a observé trois réactions eutectiques :

- liquide  $\leftrightarrow$   $\text{Si}(\text{s}) + \text{Si}_2\text{Sr}(\text{s})$ ;  $T_E \sim 1000^\circ\text{C}$
- liquide  $\leftrightarrow$   $\text{Si}_2\text{Sr}(\text{s}) + \text{SiSr}(\text{s})$ ;  $T_E \sim 1045^\circ\text{C}$
- liquide  $\leftrightarrow$   $\text{SiSr}(\text{s}) + \text{Sr}(\text{s})$ ;  $T_E \sim 700^\circ\text{C}$

Nous n'avons pu trouver dans la littérature de valeurs fiables pour les enthalpies libres de formation  $\Delta G_{\text{form}}^\circ$  des deux composés  $\text{Si}_2\text{Sr}(\text{s})$  et  $\text{SiSr}(\text{s})$ . D'autre part, [89 Itk] indique que de nombreux autres composés intermédiaires ont été mis en évidence expérimentalement :  $\text{Si}_2\text{Sr}(\text{II})$ ,  $\text{Si}_7\text{Sr}_4$ ,  $\text{Si}_3\text{Sr}_2$ ,  $\alpha\text{-SiSr}$ ,  $\text{Si}_3\text{Sr}_5$  et  $\text{SiSr}_2$ . Leurs conditions de formation ainsi que leurs stabilités respectives en fonction de la température sont encore mal connues. Nous avons donc décidé de ne pas optimiser le diagramme de phases pour le système binaire Si-Sr. Nous n'avons utilisé, pour l'optimisation de la phase liquide, que les valeurs de l'enthalpie de mélange  $\Delta H^{\text{m}}$  du liquide mesurées calorimétriquement (à  $1493^\circ\text{C}$ ) par [79 Esi]. L'enthalpie de mélange  $\Delta H^{\text{m}}$  du liquide, calculée à  $1493^\circ\text{C}$ , est représentée à la figure 2.11.

Les paramètres obtenus pour la phase liquide sont les suivants :

$$\omega = -80420,2 + 23908,8 Y_{\text{Sr}} \quad \text{J/mol}$$

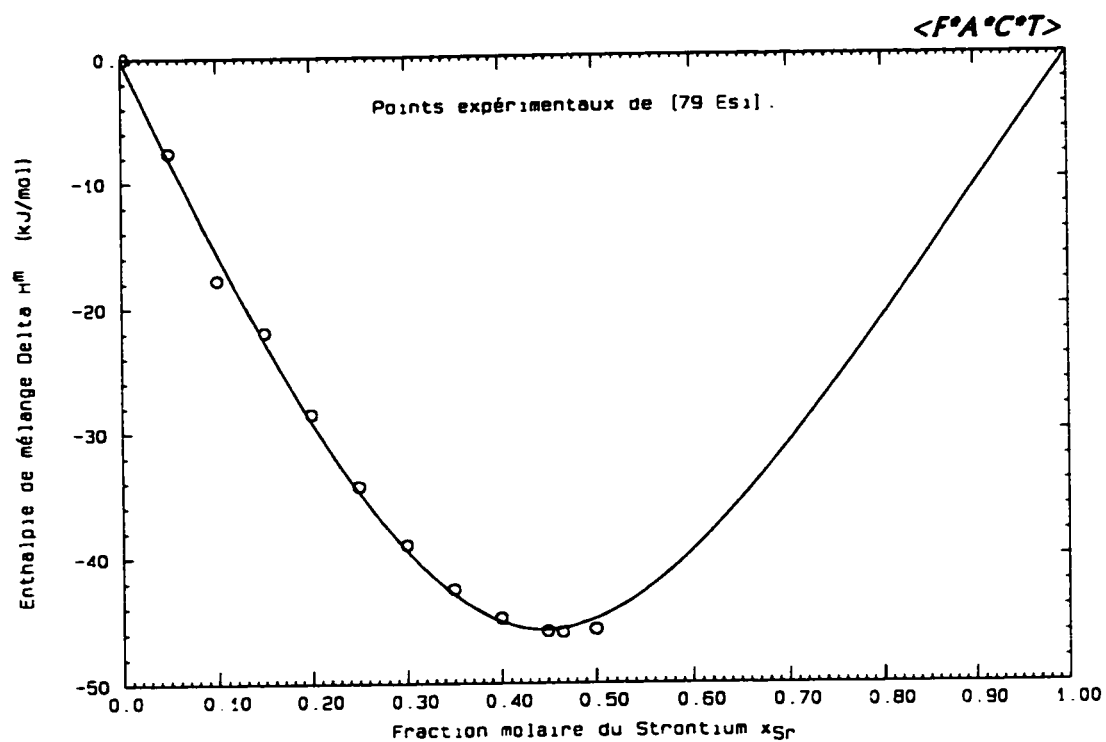


Figure 2.11 : Enthalpie de mélange calculée à 1493°C pour le liquide Si-Sr.

## CHAPITRE III

### MODÉLISATION DU BAIN DE SELS FONDUS

#### 3.1 Introduction

Nous avons considéré initialement un bain de sels fondus NaCl-KCl. Il peut y avoir un transfert partiel des constituants de la phase métallique (aluminium et impuretés) dans le bain de sels sous forme de chlorures. Nous nous intéressons plus particulièrement aux solutés suivants : le fer Fe, le potassium K, le magnésium Mg et le sodium Na. Dans le bain de sels, le fer peut exister sous les deux états d'oxydation  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , et le magnésium ne peut exister que sous la forme  $\text{Mg}^{2+}$ . L'aluminium, lui, ne peut exister que sous la forme  $\text{Al}^{3+}$ . Les espèces à considérer pour le bain de sels fondus sont donc les suivantes : NaCl, KCl,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$  et  $\text{FeCl}_3$ . Les 15 systèmes binaires associés à ces 6 espèces ont été pris en compte. Comme nous avons considéré initialement un bain de sels fondus NaCl-KCl, nous nous sommes limités aux systèmes ternaires suivants : NaCl-KCl- $\text{AlCl}_3$ , NaCl-KCl- $\text{MgCl}_2$ , NaCl-KCl- $\text{FeCl}_2$  et NaCl-KCl- $\text{FeCl}_3$ . Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de données expérimentales satisfaisantes pour le système ternaire NaCl-KCl- $\text{FeCl}_3$  (mesure de l'activité de  $\text{FeCl}_3$  dans le liquide,...). Ainsi, nous avons finalement considéré le système ternaire NaCl-KCl- $\text{AlCl}_3$  ainsi que les liquides ternaires NaCl-KCl- $\text{MgCl}_2$  et NaCl-KCl- $\text{FeCl}_2$ .

Les différentes optimisations ont été réalisées à l'aide du modèle quasichimique version II, développé récemment au Centre de Recherche en Calcul Thermochimique (CRCT) de l'École Polytechnique de Montréal. Nous avons ainsi pu tester, en particulier, les capacités de prédiction de ce modèle. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux systèmes binaires NaCl- $\text{AlCl}_3$  et KCl- $\text{AlCl}_3$  ainsi qu'au système ternaire NaCl-KCl-



$\text{AlCl}_3$ . En particulier, les systèmes binaires  $\text{NaCl-AlCl}_3$  et  $\text{KCl-AlCl}_3$  présentent une forte déviation négative par rapport à l'idéalité au voisinage de la composition équimolaire.

Des essais préliminaires ont montré, pour un système binaire A-B donné, que le choix  $Z_{AA} = Z_{BB} = 6$  donnait des résultats satisfaisants. Nous avons donc choisi la valeur 6 pour le paramètre  $Z_{ii}$  de chacune des six espèces  $i$  du bain de sels fondus.

Pour l'interpolation des paramètres  $\omega$  et  $\eta$  du système multicomposant  $\text{NaCl-KCl-AlCl}_3\text{-MgCl}_2\text{-FeCl}_2\text{-FeCl}_3$  à partir des paramètres  $\omega$  et  $\eta$  des sous-systèmes binaires, nous avons divisé les espèces en deux groupes distincts. Pour les systèmes binaires  $\text{ACl-AlCl}_3$  et  $\text{ACl-FeCl}_3$  ( $A=\text{Na, K}$ ), il existe un ordonnancement maximal dans le liquide au voisinage de la composition équimolaire; c'est-à-dire que la formation des espèces  $\text{AAAlCl}_4(\text{l})$  et  $\text{AFeCl}_4(\text{l})$  est favorisée. Certains auteurs préfèrent introduire la notion d'« anion complexe »; ces auteurs expliquent alors que les composants  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{FeCl}_3$  ont un comportement « acide » vis à vis de l'ion chlorure  $\text{Cl}^-$  et peuvent former les « anions complexes »  $\text{AlCl}_4^-$  et  $\text{FeCl}_4^-$ . Pour les systèmes binaires  $\text{ACl-MgCl}_2$  et  $\text{ACl-FeCl}_2$  ( $A=\text{Na, K}$ ), il existe un ordonnancement maximal dans le liquide au voisinage de la composition  $x_{\text{ACl}} = \frac{2}{3}$  et la formation des espèces  $\text{A}_2\text{MgCl}_4(\text{l})$  et  $\text{A}_2\text{FeCl}_4(\text{l})$  est favorisée. Certains auteurs expliquent alors que les composants  $\text{MgCl}_2$  et  $\text{FeCl}_2$  peuvent fixer deux ions  $\text{Cl}^-$  pour former les « anions complexes »  $\text{MgCl}_4^{2-}$  et  $\text{FeCl}_4^{2-}$ . Pour ces diverses raisons, nous avons adopté la répartition suivante : le premier groupe comprend les espèces  $\text{NaCl}$  et  $\text{KCl}$ ; le second groupe comprend les espèces  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$  et  $\text{FeCl}_3$ .

### 3.2 Système binaire $\text{KCl-NaCl}$

[87 San-b] a déjà réalisé une optimisation de ce système. Pour la solution solide, l'enthalpie libre d'excès a l'expression suivante :

$$g^E(s) = x_{KCl}x_{NaCl}(14333 + 3278x_{NaCl} + 32,796T - 5,598T \ln T) \text{ J/mol.}$$

Pour la phase liquide, [87 San-b] a utilisé les valeurs de l'enthalpie de mélange à 810°C obtenues calorimétriquement par [65 Her] :  $\Delta H^m = x_{KCl}x_{NaCl}(-2050 - 272x_{NaCl}) \text{ J/mol}$ . D'autre part, [87 San-b] a supposé que l'entropie en excès du liquide  $S^E(l)$  est nulle. Nous avons optimisé les propriétés thermodynamiques de la phase liquide à l'aide du modèle quasichimique version II. Nous avons pour cela considéré les valeurs expérimentales de l'enthalpie de mélange  $\Delta H^m$  de [65 Her] ainsi que les points du liquidus mesurés par [85 Pel]. Deux paramètres enthalpiques ont permis de reproduire ces données de manière satisfaisante. Les coordonnées calculées du minimum du liquidus (azéotrope) sont les suivantes :  $x_{NaCl}=0,500$  et  $T=656,7^\circ\text{C}$ . Elles sont très proches de celles obtenues par [87 San-b] :  $x_{NaCl}=0,506$  et  $T=657^\circ\text{C}$ . Le diagramme de phases calculé est représenté à la figure 3.1. L'enthalpie de mélange du liquide, calculée à 810°C, est représentée à la figure 3.2.

Les paramètres obtenus pour la phase liquide sont les suivants :

$$Z_{AB} = Z_{BA} = 6 \quad (A \equiv KCl \text{ et } B \equiv NaCl)$$

$$\omega = -695,45 - 66,99x_{BB} \quad \text{J/mol}$$

Nous avons fait le choix  $Z_{AB}=Z_{BA}$  car, d'après les mesures calorimétriques de [65 Her], le minimum de l'enthalpie de mélange du liquide correspond à une fraction molaire de chlorure de sodium proche de 0,5 (en fait, si l'on considère l'expression  $\Delta H^m = x_{KCl}x_{NaCl}(-2050 - 272x_{NaCl}) \text{ J/mol}$  obtenue par [65 Her], le minimum correspond à  $x_{NaCl} \sim 0,516$ ).

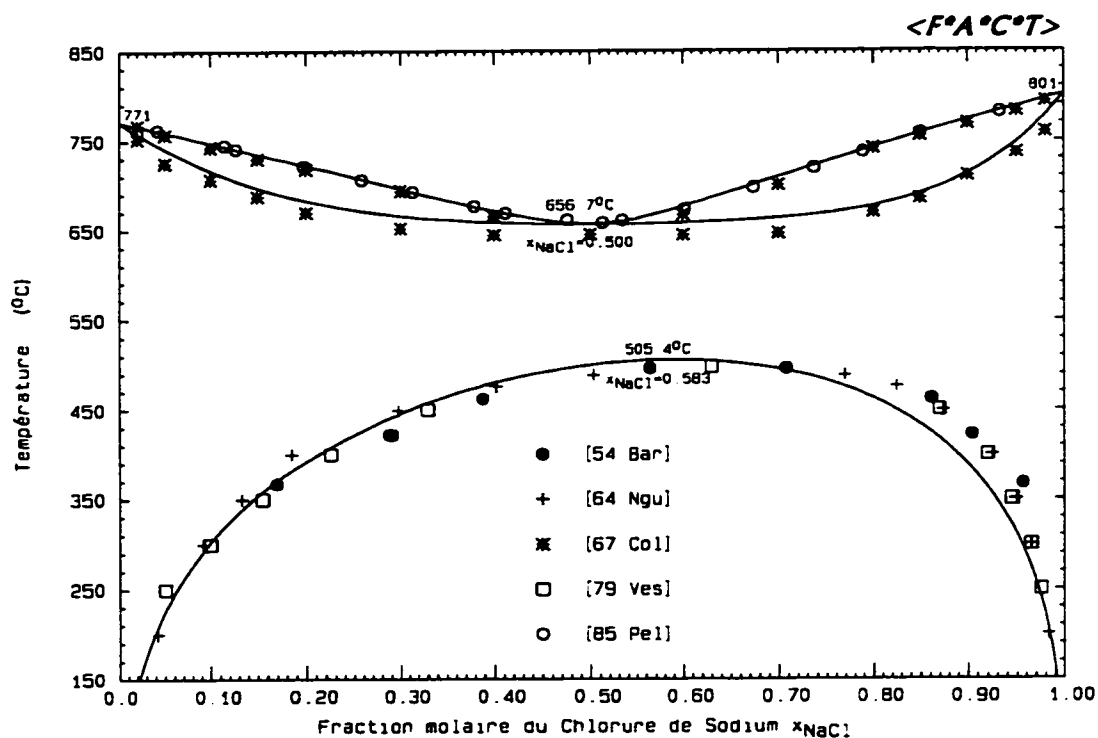


Figure 3.1 : Diagramme de phases KCl-NaCl calculé.

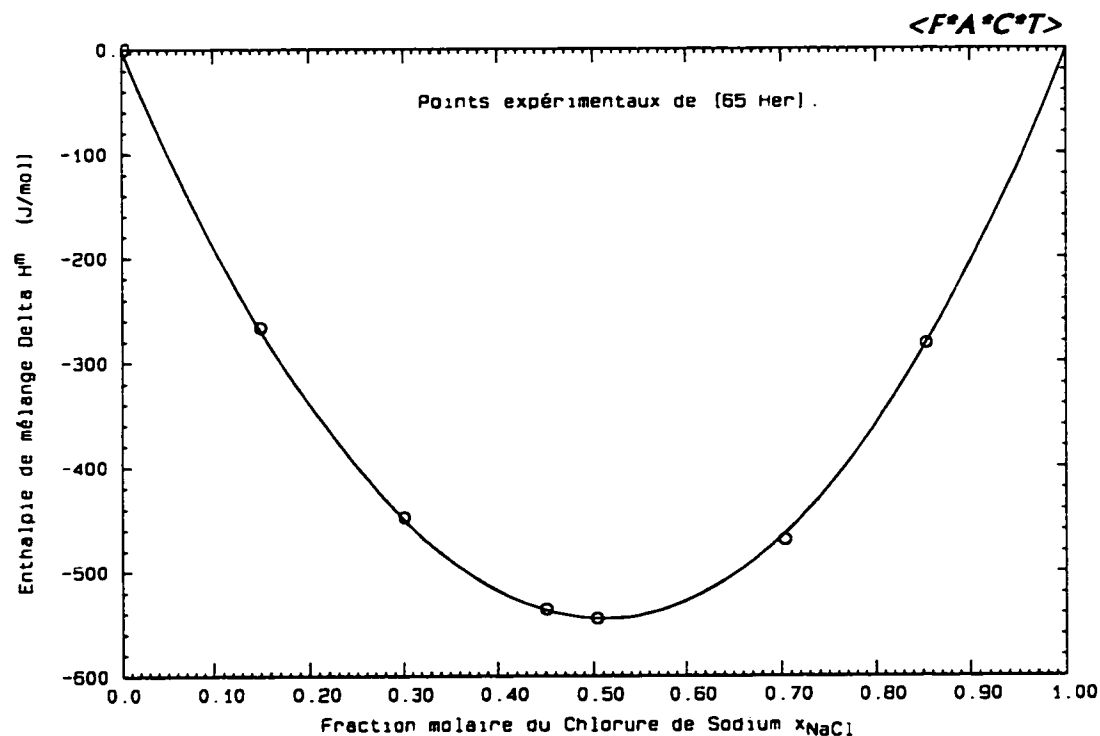


Figure 3.2 : Enthalpie de mélange calculée à 810°C pour le liquide KCl-NaCl.

### 3.3 Système binaire NaCl-AlCl<sub>3</sub>

#### 3.3.1 Propriétés thermodynamiques du composé intermédiaire NaAlCl<sub>4</sub>(s)

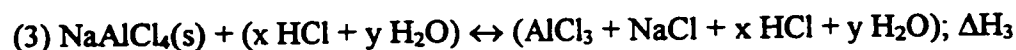
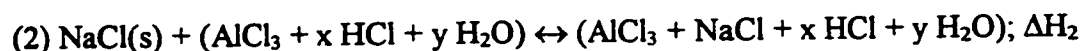
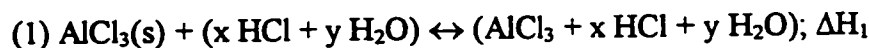
Les références bibliographiques indiquées par [85 Cha] sont antérieures à 1960. Les valeurs retenues par [85 Cha] sont :  $\Delta H_{298}^{\circ} = -1142200(\pm 4000)$  J/mol

$$S_{298}^{\circ} = 188,3(\pm 8) \quad \text{J/(mol.K)}$$

Dans le cas de l'entropie de formation du composé à 298,15K, il s'agit d'une valeur estimée. D'autre part, la capacité calorifique  $C_p$  du composé a été estimée en utilisant les valeurs de  $C_p$  pour KAlCl<sub>4</sub>(s). Or, ces dernières ont elles-mêmes été estimées par [85 Cha] à partir des valeurs de  $C_p$  pour KMgCl<sub>3</sub>(s).

[92 Gud] a estimé les propriétés thermodynamiques de NaAlCl<sub>4</sub>(s) :

(i) [38 Plo], [71 Stu] et [76 God] ont déterminé la variation d'enthalpie à 298K liée à la réaction :  $\text{NaCl(s)} + \text{AlCl}_3\text{(s)} \leftrightarrow \text{NaAlCl}_4\text{(s)}$ . Ils ont respectivement obtenu -27820 J/mol, -24890 J/mol et -28240 J/mol. En utilisant les valeurs de  $\Delta H_{298}^{\circ}$  pour NaCl(s) et AlCl<sub>3</sub>(s) indiquées par [85 Cha], il est possible d'évaluer  $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{NaAlCl}_4\text{(s)})$ . Les valeurs obtenues sont respectivement : -1144570 J/mol, -1141640 J/mol et -1144990 J/mol. [80 Rog] a mesuré les enthalpies de mise en solution à 298K liées aux réactions suivantes:



où  $x=370,4$  et  $y=10271,0$ .

[80 Rog] a ainsi pu déterminer la variation d'enthalpie à 298K liée à la réaction :  $\text{NaCl(s)} + \text{AlCl}_3\text{(s)} \leftrightarrow \text{NaAlCl}_4\text{(s)}$  ( $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3$ ). Il a obtenu :  $\Delta H = -22700(\pm 790)$  J/mol. En utilisant les valeurs de [85 Cha] pour  $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{NaCl(s)})$  et  $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{AlCl}_3\text{(s)})$ ,

Rogers obtient :  $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{NaAlCl}_4(\text{s})) = -1139450(\pm 1200) \text{ J/mol}$ . La moyenne des 4 valeurs obtenues pour  $\Delta H_{298}^{\circ}$  est de :  $-1142662 \text{ J/mol}$ . Cette valeur est cohérente avec celle de [85 Cha].

(ii) [80 Rog] et [82 Den] ont mesuré par calorimétrie de chute la capacité calorifique de  $\text{NaAlCl}_4(\text{s})$ . Ils ont respectivement obtenu :

$$C_p = 143,16 \text{ J/(mol.K)} \text{ pour } 298\text{K} \leq T \leq 414\text{K}$$

$$C_p = 117 + 0,104T \text{ J/(mol.K)} \text{ pour } 273\text{K} \leq T \leq 414\text{K}$$

Nous avons choisi d'utiliser l'expression de [82 Den].

(iii) [92 Gud] a tenté d'évaluer  $S_{298}^{\circ}$  pour  $\text{NaAlCl}_4(\text{s})$ , en faisant différentes hypothèses (considération de composés chimiquement proches,...). La valeur obtenue est de :  $196,5 \text{ J/(mol.K)}$ . [81 Dew] a lui-aussi estimé  $S_{298}^{\circ}$ , en considérant en particulier la variation d'enthalpie libre liée à la réaction  $\text{NaCl}(\text{s}) + \text{AlCl}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{NaAlCl}_4(\text{l})$ . La valeur obtenue est de :  $199,1 \text{ J/(mol.K)}$ . Nous avons décidé d'optimiser  $S_{298}^{\circ}(\text{NaAlCl}_4(\text{s}))$  à partir de points du liquidus expérimentaux. La valeur finalement obtenue est de :  $204,9 \text{ J/(mol.K)}$ .

[77 God], [80 Rog] et [82 Den] ont mesuré calorimétriquement l'enthalpie de fusion  $\Delta H_f^{\circ}$  de  $\text{NaAlCl}_4$ . Ils ont respectivement obtenu :  $9,93 \text{ kJ/mol}$ ,  $19,431(\pm 0,377) \text{ kJ/mol}$  et  $20,300(\pm 0,500) \text{ kJ/mol}$ . Après avoir déterminé l'enthalpie de  $\text{NaAlCl}_4(\text{l})$ , [81 Dew] a obtenu :  $\Delta H_f^{\circ} \sim 18,4 \text{ kJ/mol}$ . [60 Fis] a déterminé expérimentalement le diagramme de phases pour le quasibinaire  $\text{NaAlCl}_4\text{-KAlCl}_4$  (voir section 3.5 et figure 3.14). D'après la

loi des pentes limites, on a :  $\lim_{x_B \rightarrow 0} \left( \frac{dx_B}{dT} \right) = \frac{-\Delta H_f^{\circ}}{R(T_f^{\circ})^2}$ . B désigne ici  $\text{KAlCl}_4$ ;  $\Delta H_f^{\circ}$  et  $T_f^{\circ}$

représentent l'enthalpie de fusion et la température de fusion de  $\text{NaAlCl}_4$  pur. En utilisant

la valeur expérimentale de  $T_f^\circ$  de [60 Fis] ( $151^\circ\text{C}$ ) et le diagramme expérimental de [60 Fis] pour le quasibinaire  $\text{NaAlCl}_4\text{-KAlCl}_4$ , on obtient :  $\Delta H_f^\circ \sim 18,2 \text{ kJ/mol}$ .

[84 Ber] a effectué des mesures cryoscopiques. Ces auteurs ont mesuré l'abaissement  $\theta$  du point de fusion de  $\text{NaAlCl}_4$  suite à l'ajout de faibles quantités de  $\text{NaCl}$  ou  $\text{AlCl}_3$  (molalité  $m$ ). Conformément à la relation de Raoult-Van't Hoff, la courbe expérimentale  $\theta = f(m)$  est une droite dont la pente dépend de  $\Delta H_f^\circ(\text{NaAlCl}_4)$ . La valeur obtenue par [84 Ber] est la suivante :  $\Delta H_f^\circ = 15,5(\pm 1,5) \text{ kJ/mol}$ .

La valeur obtenue par [77 God] est probablement erronée. D'après [84 Ber], les mesures de [82 Den] mettent en évidence l'existence d'une enthalpie de « préfusion »  $\Delta H_p \sim 4,5 \text{ kJ/mol}$ .  $\Delta H_p$  correspondrait à une transformation de phases solide-solide (translations des ions  $\text{Na}^+$  ou rotations des ions  $\text{AlCl}_4^-$ ). L'enthalpie de fusion déterminée cryoscopiquement par [84 Ber] ne comprend pas ce terme; ce qui expliquerait l'écart entre la valeur de [84 Ber] et les valeurs de [80 Rog] et [82 Den]. Comme on observe un accord raisonnable entre les valeurs obtenues par [80 Rog], [82 Den], [81 Dew] et la valeur obtenue à partir de la loi des pentes limites, nous avons finalement écarté la valeur de [84 Ber].

D'après [82 Den], la valeur maximale admissible pour  $\Delta H_f^\circ$  est de  $20,8 \text{ kJ/mol}$ . D'après [84 Ber], le point de fusion  $T_f^\circ$  de  $\text{NaAlCl}_4$  est de  $156,7^\circ\text{C}$ ; soit :  $429,85\text{K}$ . A partir de ces valeurs expérimentales de  $\Delta H_f^\circ$  et  $T_f^\circ$ , on peut évaluer l'entropie de fusion du composé. On obtient :  $S_f^\circ \approx 48,4 \text{ J/(mol.K)}$ . Dans le cadre de notre optimisation, nous avons obtenu :  $\Delta H_f^\circ \sim 24,13 \text{ kJ/mol}$  et  $S_f^\circ \sim 55,96 \text{ J/(mol.K)}$ . La valeur calculée de  $\Delta H_f^\circ$  surestime probablement l'enthalpie de fusion réelle de  $\text{NaAlCl}_4$  mais l'accord obtenu n'a pu être amélioré.

### 3.3.2 Diagramme de phases pour le système binaire NaCl-AlCl<sub>3</sub>

[23 Ken], [55 Mid], [71 Tor], [73 Tre], [78 Sat], [81 Bjo-a], [81 Dew], [82 Fan], [82 Hju] et [84 Ber] ont mesuré expérimentalement des points du diagramme de phases. On observe une chute importante du liquidus au voisinage de la composition  $x_{\text{AlCl}_3}=0,5$ . Cette composition correspond à un maximum d'ordonnement dans le liquide. Les points expérimentaux disponibles dans cette région du diagramme de phases sont a priori fiables. Par exemple, [71 Tor] et [73 Tre] ont effectué un titrage potentiométrique des ions  $\text{Cl}^-$  en excès par rapport à  $\text{AlCl}_4^-$ , par  $\text{AlCl}_3$  ou  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  respectivement. Dans la région acide du diagramme de phases ( $x_{\text{AlCl}_3} \geq 0,5$ ), les résultats expérimentaux sont assez dispersés. D'après [84 Ber], cette dispersion des résultats est due principalement aux problèmes d'ordre expérimental suivants : présence d'impuretés dans le bain (en particulier,  $\text{AlCl}_3$  peut comporter des traces d'oxyde «  $\text{AlOCl}$  »), problèmes de surfusion et évaporation partielle de  $\text{AlCl}_3$  ( le chlorure d'aluminium étant très volatil, il peut s'ensuivre une modification de la composition du bain de quelques %). Dans la région proche de  $\text{AlCl}_3$  pur, il existe une lacune de miscibilité liquide-liquide ( $\text{NaCl}$  est un composé ionique et  $\text{AlCl}_3$  est un liquide moléculaire).

[81 Dew] a réalisé une revue de la littérature. A l'aide des résultats expérimentaux de [55 Mid], [60 Fis], [68 Tre], [71 Tor] et [78 Sat], Dewing a déterminé les caractéristiques de l'eutectique liquide  $\leftrightarrow \text{NaCl(s)} + \text{NaAlCl}_4\text{(s)}$ . D'autre part, [81 Dew] a déterminé la température  $T_E$  de l'eutectique liquide  $\leftrightarrow \text{NaAlCl}_4\text{(s)} + \text{AlCl}_3\text{(s)}$  à l'aide d'une pile de concentration du type  $\text{Al}|\text{NaCl-AlCl}_3\text{(l)}, \text{NaAlCl}_4\text{(s)}|\text{pyrex}|\text{NaCl-AlCl}_3\text{(l)}, \text{AlCl}_3\text{(s)}|\text{Al}$ . Pour  $T=T_E$ , la différence de potentiel mesurée est nulle car les deux liquides ont alors la même composition. Cette technique expérimentale a permis d'éviter les problèmes de surfusion généralement rencontrés par les autres auteurs. [81 Dew] a ensuite pu déterminer la composition du liquide eutectique en utilisant des points de liquidus obtenus expérimentalement par d'autres auteurs ainsi que sa propre valeur expérimentale de  $T_E$ .

Pour le liquidus de  $\text{AlCl}_3$ , [55 Mid] semble avoir rencontré des problèmes de surfusion (de l'ordre de  $20^\circ\text{C}$ ). D'après [81 Dew], pour le liquidus de  $\text{NaAlCl}_4$ , [23 Ken] a rencontré des problèmes de déviation de la composition; ce qui s'est traduit par l'obtention de valeurs de température plus élevées. Les données de [23 Ken] et [55 Mid] n'ont donc pas été utilisées pour optimiser la phase liquide. Le diagramme de phases calculé est représenté à la figure 3.3. Sur cette figure, sont également indiquées les isobares 0,01 atm, 0,1 atm et 1 atm relatives à la pression totale de la vapeur en équilibre avec le liquide et les éventuelles phases solides (calculées en supposant le gaz parfait). Pour le calcul de ces isobares, nous avons considéré les espèces gazeuses suivantes :  $\text{NaAlCl}_4$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Na}_2$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Al}_2$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{AlCl}$ ,  $\text{AlCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ . Les grandeurs thermodynamiques pour  $\text{NaAlCl}_4(\text{g})$  ont été évaluées à partir de données expérimentales de [81 Bjo-b] (voir sous-section 3.3.4). Les grandeurs thermodynamiques pour  $\text{NaCl}(\text{g})$  sont celles de [77 Bar]. Enfin, les grandeurs thermodynamiques pour les autres espèces gazeuses sont celles de [85 Cha]. Les valeurs expérimentales et calculées des principaux points caractéristiques du diagramme de phases sont rassemblées dans le tableau 3.1.



**Tableau 3.1 : Principaux points caractéristiques du diagramme de phases pour le système binaire NaCl-AlCl<sub>3</sub>**

Point caractéristique	Fraction molaire $x_{\text{AlCl}_3}$	Température T (°C)	Source
Eutectique liquide $\leftrightarrow \text{NaCl(s)} + \text{NaAlCl}_4\text{(s)}$	0,5*	154*	[55 Mid]
	0,5**	150**	[60 Fis]
	0,4985**	152,85**	[81 Dew]
	0,4984	150	[82 Hju]
	<b>0,4986</b>	<b>157,9</b>	<b>calcul</b>
Point de fusion de NaAlCl <sub>4</sub> (s)	0,5	151	[60 Fis]
	0,5	154	[68 Tre]
	0,5	153,85	[78 Sat]
	0,5	156,7(±0,1)	[84 Ber]
	<b>0,5</b>	<b>158,0</b>	<b>calcul</b>
Eutectique liquide $\leftrightarrow \text{NaAlCl}_4\text{(s)} + \text{AlCl}_3\text{(s)}$	0,62	112	[55 Mid]
	-	108	[60 Fis]
	0,61	110	[68 Tre]
	0,614	107,2	[74 Lev]
	0,605	107,85	[78 Sat]
	0,600	113,25	[81 Dew]
	<b>0,596</b>	<b>106,3</b>	<b>calcul</b>

\* : D'après les auteurs correspondants, il s'agit d'un péritectique.

\*\* : D'après les auteurs correspondants, il s'agit d'un monotectique.

Peu de données expérimentales sont disponibles pour la lacune de miscibilité liquide-liquide. Certains auteurs ont déterminé les caractéristiques du monotectique liquide 2  $\leftrightarrow$  liquide 1 + AlCl<sub>3</sub>(s). Leurs résultats sont rassemblés dans le tableau 3.2. On constate que la fraction molaire de chlorure d'aluminium  $x_{\text{AlCl}_3}$  est supérieure à 0,8 pour le liquide 1 et proche de 1 pour le liquide 2. Les compositions calculées des deux liquides sont respectivement  $x_{\text{AlCl}_3}=0,737$  et  $x_{\text{AlCl}_3}=0,936$ . Le monotectique expérimental n'est donc pas reproduit. En particulier, la composition réelle  $x_{\text{AlCl}_3}$  du liquide riche en chlorure d'aluminium est probablement proche de 1, comme l'indiquent les résultats

expérimentaux rassemblés dans le tableau 3.2. Comme la lacune de miscibilité calculée est incorrecte, nous ne l'avons pas représentée sur le diagramme de phases calculé de la figure 3.3. D'après l'ensemble des résultats expérimentaux du tableau 3.2, la température du monotectique est de l'ordre de 192°C; cette température est indiquée en pointillés sur la figure 3.3. D'après [82 Fan], la température critique de  $\text{AlCl}_3$  est voisine de 348°C; ce qui implique qu'il existe une unique phase liquide au-dessus de cette température (indiquée en pointillés sur la figure 3.3). La région du diagramme de phases riche en chlorure d'aluminium présente un intérêt moindre du point de vue industriel. Comme  $\text{AlCl}_3$  est une espèce très volatile, la pression totale de la vapeur en équilibre avec le bain liquide est très élevée (conformément aux isobares calculées de la figure 3.3); d'où la nécessité d'un appareillage adapté.

**Tableau 3.2 : Région d'immiscibilité liquide-liquide pour le système binaire  $\text{NaCl-AlCl}_3$**

Source	Techniques expérimentales	Fraction molaire $x_{\text{AlCl}_3}$	Température T (°C)
[23 Ken]	observation à l'oeil nu	0,820 à 0,998	193,5
[40 Shv]	enregistrement automatique de courbes de chauffage et de refroidissement	0,808 à ~1	190,0
[74 Lev]	ATD, observation à l'oeil nu, diffraction X	0,802 à 0,996	191,3
[78 Sat]	ATD, observation à l'oeil nu, diffraction X	0,79 à ~1	191,0
[82 Fan]	mesures de V(liquides) et de V(gaz); calcul des densités respectives	0,806 à ~1	193,7
calcul	-	0,737 à 0,936	184,6

### 3.3.3 Activités de NaCl et AlCl<sub>3</sub> dans le liquide

[81 Bjo-a] a effectué des mesures de force électromotrice (f.e.m) à l'aide d'une cellule du type  $\text{Al(l)} | \text{AlCl}_3(\text{l}), \text{NaCl(l)} | \text{Cl}_2(\text{g})$ , pour une fraction molaire de  $\text{AlCl}_3$  inférieure à 0,5. Il a ainsi pu déterminer l'activité de  $\text{AlCl}_3$  dans le liquide à 1000K et 1100K. [81 Bjo-b] a effectué des mesures de f.e.m à l'aide d'une cellule du type  $\text{Pb-Na(l)} | \text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{l}) (x=0,15) + \text{NaCl(l)} (x=0,85), \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) || \text{NaCl-AlCl}_3(\text{l}), \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) | \text{Al(l)}$ . L'alliage liquide Pb-Na du compartiment de gauche a pour composition  $x_{\text{Na}}=0,15$  et joue le rôle d'une électrode au sodium. Le bain de référence du compartiment de gauche correspond à la composition eutectique du système  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-NaCl}$  (la température de cet eutectique est de 1010K). Le bain de référence et l'alliage liquide Pb-Na sont contenus dans un tube en alumine, servant de diaphragme entre les deux compartiments de la cellule. Le creuset contenant la cellule est lui-aussi fait d'alumine; ce qui implique que les bains liquides  $\text{NaCl-AlCl}_3$  étudiés sont saturés en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . D'après [81 Bjo-a], la solubilité limite de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans le système  $\text{NaCl-AlCl}_3$  est faible. Le diaphragme en alumine joue le rôle d'une membrane semi-perméable aux ions  $\text{Na}^+$ . Ainsi, la réaction globale de la cellule est la suivante :

$3 \text{Na(l)} + \text{AlCl}_3(\text{l}) \leftrightarrow 3 \text{NaCl(l)} + \text{Al(l)}$ , où  $\text{AlCl}_3(\text{l})$  et  $\text{NaCl(l)}$  constituent le bain du compartiment de droite. En utilisant en particulier l'équation de Gibbs-Duhem, [81 Bjo-b] montre que l'on a :

$$d \ln a_{\text{NaCl}} = \frac{-3F x_{\text{AlCl}_3}}{RT(1 + 2x_{\text{AlCl}_3})} dE \quad \text{et} \quad d \ln a_{\text{AlCl}_3} = \frac{3F(1 - x_{\text{AlCl}_3})}{RT(1 + 2x_{\text{AlCl}_3})} dE \quad (F \text{ et } E \text{ désignent}$$

respectivement le Faraday et la différence de potentiel mesurée). Les valeurs d'activité de NaCl et  $\text{AlCl}_3$  à 1100K ont été obtenues par intégration graphique. En ce qui concerne les constantes d'intégration, [81 Bjo-b] a procédé de la manière suivante : pour le chlorure de sodium, les auteurs ont considéré que  $a_{\text{NaCl}}=0,985$  pour  $x_{\text{AlCl}_3}=0,02$  (cette valeur d'activité a été déterminée à partir du liquidus obtenu par [81 Bjo-a], en supposant qu'il n'y a pas de solubilité à l'état solide). Pour le chlorure d'aluminium, les auteurs ont

minimisé l'écart avec les valeurs d'activité  $a_{\text{AlCl}_3}$  expérimentales obtenues par [81 Bjo-a]. Pour optimiser le liquide, nous avons privilégié les données plus récentes de [81 Bjo-b].

[81 Dew] a déterminé l'activité de  $\text{AlCl}_3$  dans le liquide à 473K en utilisant, en particulier, les valeurs de pressions partielles obtenues expérimentalement par [78 Vio] pour  $0,54 \leq x_{\text{AlCl}_3} \leq 0,74$ . L'activité de  $\text{NaCl}$  dans le liquide à 473K a ainsi pu être calculée grâce à l'équation de Gibbs-Duhem. Les valeurs d'activité de  $\text{NaCl}$  ainsi obtenues n'ont donc pas été utilisées pour optimiser la phase liquide. Précisons que [81 Dew] a choisi comme état standard le chlorure de sodium solide pur (le point de fusion de  $\text{NaCl}$  pur est, en effet, supérieur à 473K). Pour les points indiqués sur les figures 3.4 et 3.5, l'état standard est le chlorure de sodium liquide pur. Si l'on note  $a_{\text{NaCl}}^{(s)}$  et  $a_{\text{NaCl}}^{(l)}$  l'activité de  $\text{NaCl}$  avec respectivement comme état standard  $\text{NaCl}$  solide pur et  $\text{NaCl}$  liquide pur, on peut montrer que :  $\Delta g_f^\circ(\text{NaCl}) = -RT \ln \left( \frac{a_{\text{NaCl}}^{(l)}}{a_{\text{NaCl}}^{(s)}} \right)$ , où  $\Delta g_f^\circ(\text{NaCl})$  désigne l'enthalpie libre molaire de fusion du chlorure de sodium pur.

[81 Pet] a effectué des mesures de force électromotrice (f.e.m) à l'aide d'une cellule du type (-)  $\text{Al} | \text{AlCl}_3, \text{NaCl} | \text{Cl}_2(\text{g}), \text{C} (+)$ . Il a ainsi pu déterminer l'activité de  $\text{AlCl}_3$  dans le liquide à 723K. Les valeurs d'activité correspondantes n'ont pas été utilisées pour l'optimisation de la phase liquide.

L'activité de  $\text{NaCl}$  dans le liquide, calculée à 1100K, est représentée à la figure 3.4. Le coefficient d'activité de  $\text{NaCl}$  dans le liquide, calculé à 473K et 1100K, est représenté à la figure 3.5. L'activité de  $\text{AlCl}_3$  dans le liquide, calculée à 473K, est représentée à la figure 3.6. Le coefficient d'activité de  $\text{AlCl}_3$  dans le liquide, calculé à 473K, 1000K et 1100K, est représenté à la figure 3.7. Les figures 3.5 et 3.7 nous montrent, au voisinage de la composition  $x_{\text{AlCl}_3}=0,5$ , que les « marches » d'activité ne sont reproduites que qualitativement.

### 3.3.4 Propriétés thermodynamiques du composé $\text{NaAlCl}_4(\text{g})$

En lissant des données expérimentales (valeur de la pression de vapeur en équilibre avec le bain liquide  $\text{NaCl-AlCl}_3$ ), [78 Lin] a évalué la variation d'enthalpie libre relative à la réaction suivante :  $\text{NaAlCl}_4(\text{l})$  (hypothétique, liquide non dissocié)  $\leftrightarrow$   $\text{NaAlCl}_4(\text{g})$ . Il a obtenu :  $\Delta g_v^\circ = 117400 - 96,2T$  J/mol pour  $775^\circ\text{C} \leq T \leq 876^\circ\text{C}$ . [81 Bjo-b] a obtenu pour sa part :  $\Delta g_v^\circ = 113000 - 90T$  ( $\pm 4000$ ) J/mol pour  $1000\text{K} \leq T \leq 1100\text{K}$ . En utilisant les données thermodynamiques issues de notre optimisation pour  $\text{NaAlCl}_4(\text{l})$  et en supposant que  $C_p(\text{NaAlCl}_4(\text{g})) = C_p(\text{NaAlCl}_4(\text{l}))$ , il est possible d'évaluer des grandeurs thermodynamiques pour  $\text{NaAlCl}_4(\text{g})$ . L'approximation  $C_p(\text{NaAlCl}_4(\text{g})) = C_p(\text{NaAlCl}_4(\text{l}))$  est probablement erronée mais elle permet de déterminer des valeurs de  $\Delta H_{298}^\circ$ ,  $S_{298}^\circ$  et  $C_p$  pour  $\text{NaAlCl}_4(\text{g})$ . Les valeurs obtenues seront probablement incorrectes mais l'expression correspondante de  $g^\circ(\text{NaAlCl}_4(\text{g}))$  devrait être valable pour des températures peu éloignées du domaine de températures  $1000\text{K} \leq T \leq 1100\text{K}$ . Ainsi, des calculs d'équilibres impliquant  $\text{NaAlCl}_4(\text{g})$  pourront être effectués à des températures proches de ce domaine. Nous avons choisi l'expression de [81 Bjo-b] pour l'enthalpie libre de vaporisation  $\Delta g_v^\circ$  car elle permet de mieux reproduire les données expérimentales de [78 Lin]. On obtient finalement (pour  $\text{NaAlCl}_4(\text{g})$ ) :

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^\circ &= -1013097,2 && \text{J/mol} \\ S_{298}^\circ &= 329,41 && \text{J/(mol.K)} \\ C_p &= 218,388 - 0,0124T && \text{J/(mol.K)}\end{aligned}$$

[78 Lin] a mesuré, à une température  $T$  donnée, le taux de perte de masse  $\dot{m}$  d'un bain liquide  $\text{NaCl-AlCl}_3$  (la fraction molaire de  $\text{AlCl}_3$  étant inférieure à 0,5) en présence d'un gaz inerte (argon) à la pression  $P_f$ . Les auteurs, en utilisant une équation théorique liant  $\dot{m}$ ,  $P_f$  et la pression totale  $P^\circ$  de la vapeur en équilibre avec le bain, ont pu évaluer  $P^\circ$  en lissant les valeurs expérimentales de  $\dot{m}$ . La pression totale de la vapeur en équilibre

avec le bain liquide NaCl-AlCl<sub>3</sub> a été calculée à des températures comprises entre 775°C et 876°C, pour une fraction molaire de AlCl<sub>3</sub> inférieure à 0,5. Pour ces différents calculs, nous avons considéré les espèces gazeuses suivantes : NaAlCl<sub>4</sub>, Na, Na<sub>2</sub>, Al, Al<sub>2</sub>, Cl, Cl<sub>2</sub>, NaCl, Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, AlCl, AlCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> et Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>. Les grandeurs thermodynamiques utilisées pour NaAlCl<sub>4</sub>(g) viennent d'être évaluées. Les grandeurs thermodynamiques pour NaCl(g) sont celles de [77 Bar]. Enfin, les grandeurs thermodynamiques pour les autres espèces gazeuses sont celles de [85 Cha]. Les courbes obtenues sont représentées à la figure 3.8.

### 3.3.5 Résultats de l'optimisation

Les paramètres obtenus pour la phase liquide sont les suivants :

$$\begin{aligned}
 Z_{AB} &= Z_{BA} = 4 & (A \equiv \text{NaCl et } B \equiv \text{AlCl}_3) \\
 \omega &= -27962,23 + 14494,61x_{AA} - 11843,62x_{AA}^2 + 8072,89x_{AA}^3 \\
 &\quad - 56956,94x_{BB}^4 + 168977,37x_{BB}^5 - 116167,39x_{BB}^6 \quad \text{J/mol} \\
 \eta &= 1,594 \quad \text{J/(mol.K)}
 \end{aligned}$$

Nous avons fait le choix  $Z_{AB}=Z_{BA}$  car, dans la région basique du système binaire NaCl-AlCl<sub>3</sub> ( $x_{\text{AlCl}_3} \leq 0,5$ ), la formation de l'espèce NaAlCl<sub>4</sub>(l) est favorisée. Dans la région basique ( $x_{\text{AlCl}_3} \leq 0,5$ ), les données expérimentales disponibles (points du diagramme de phases, valeurs de l'activité de NaCl et AlCl<sub>3</sub> dans le liquide à 1100K, valeurs de la pression totale de la vapeur en équilibre avec le bain liquide) sont reproduites de manière satisfaisante. L'optimisation réalisée répond donc aux exigences industrielles car nous nous intéressons principalement à des solutions diluées en AlCl<sub>3</sub>. En ce qui concerne la région acide ( $x_{\text{AlCl}_3} \geq 0,5$ ), les résultats obtenus sont plutôt encourageants mais demanderaient à être améliorés. Ainsi, le monotectique relatif à la lacune de miscibilité liquide-liquide n'a pu être reproduit et les « marches » d'activité ne sont que

qualitativement reproduites. Il serait nécessaire, en particulier, d'étudier de manière plus approfondie l'influence des paramètres  $Z_{AB}$  et  $Z_{BA}$  du modèle quasichimique version II.

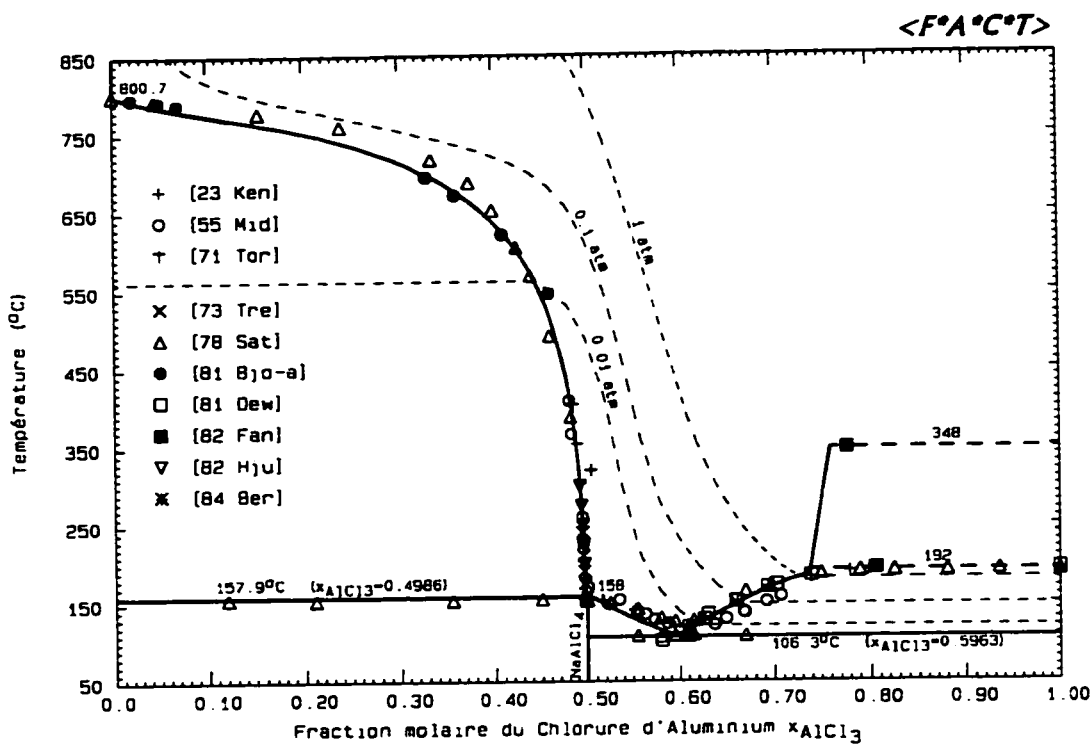


Figure 3.3 : Diagramme de phases NaCl-AlCl<sub>3</sub> calculé.

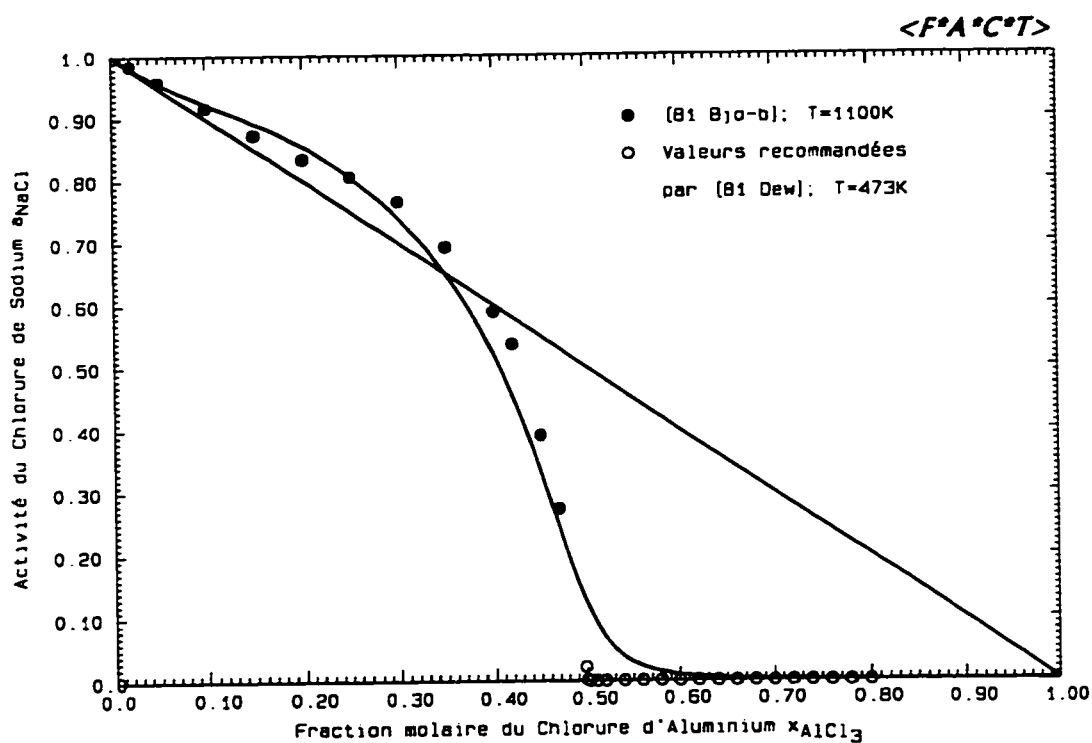


Figure 3.4 : Activité de NaCl calculée à 1100K pour le liquide NaCl-AlCl<sub>3</sub>.



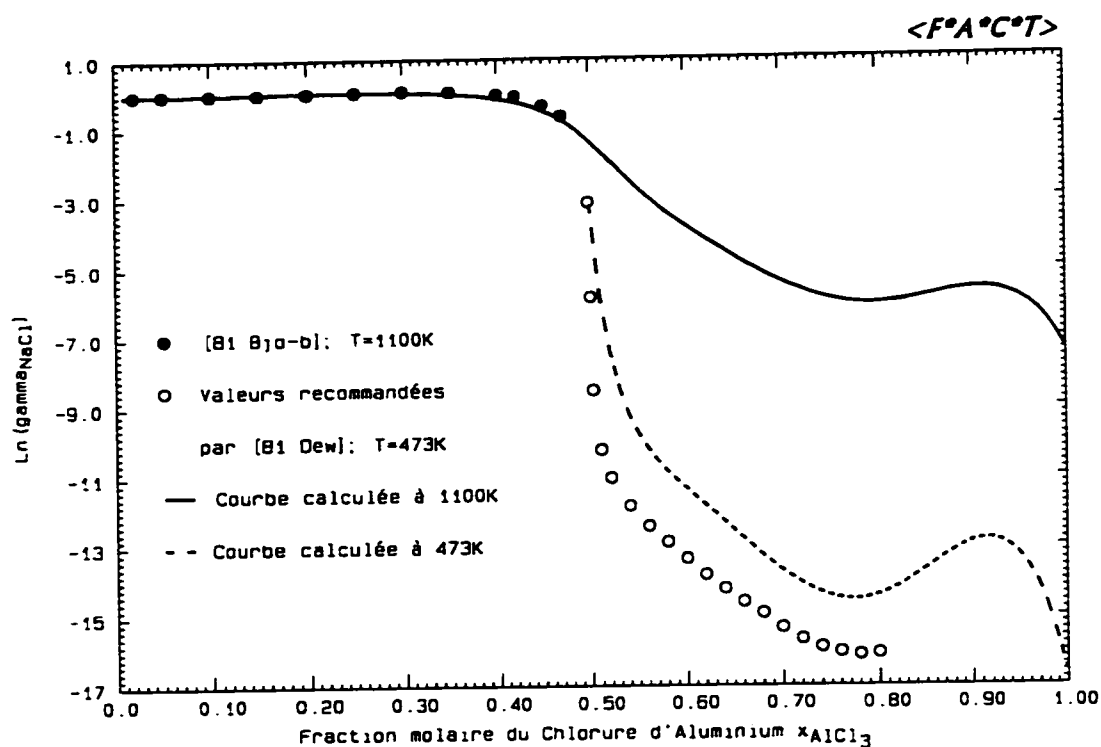


Figure 3.5 : Coefficient d'activité de NaCl calculé pour NaCl-AlCl<sub>3</sub> liquide.

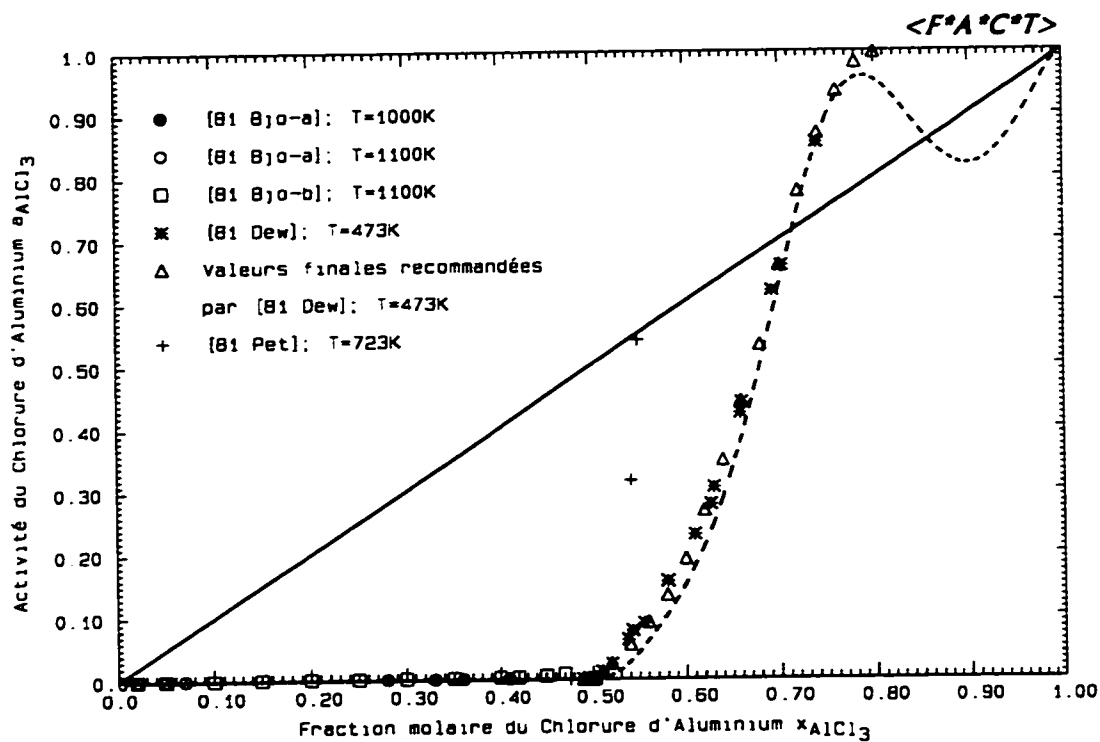


Figure 3.6 : Activité de AlCl<sub>3</sub> calculée à 473K pour NaCl-AlCl<sub>3</sub> liquide.

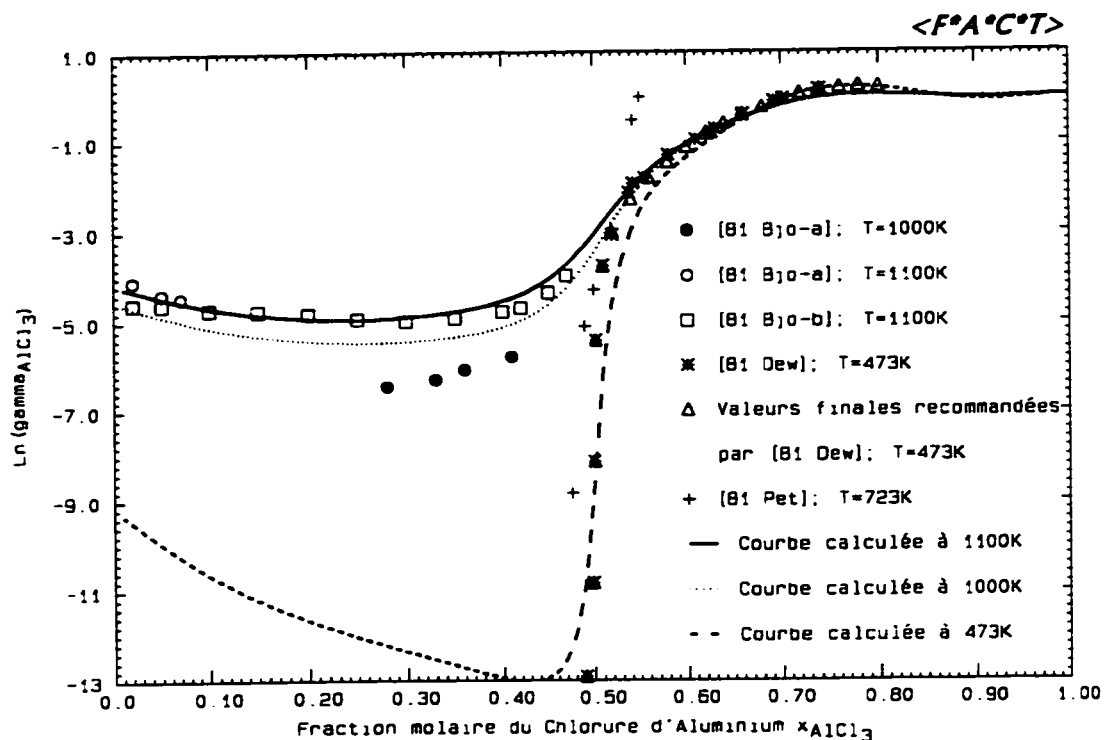


Figure 3.7 : Coefficient d'activité de  $\text{AlCl}_3$  calculé pour  $\text{NaCl-AlCl}_3$  liq.

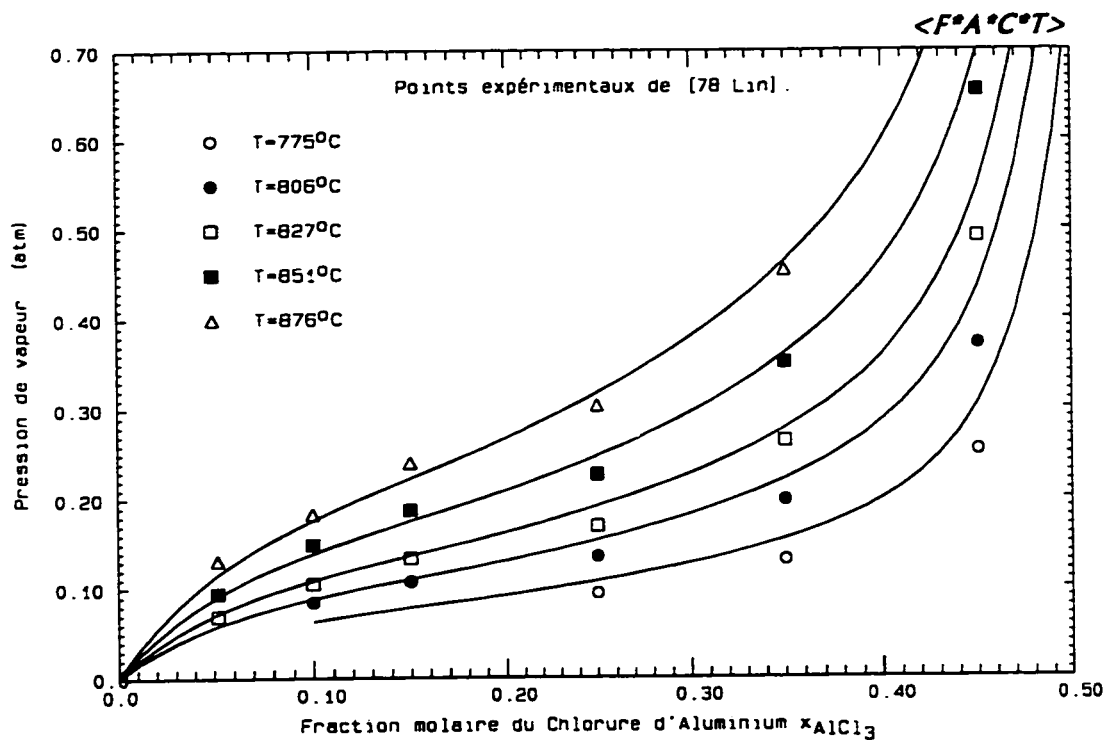


Figure 3.8 : Pression de vapeur calculée pour le liquide  $\text{NaCl-AlCl}_3$ .

### 3.4 Système binaire KCl-AlCl<sub>3</sub>

#### 3.4.1 Propriétés thermodynamiques du composé intermédiaire KAlCl<sub>4</sub>(s)

Les références bibliographiques indiquées par [85 Cha] sont antérieures à 1960. Les valeurs retenues par [85 Cha] sont :  $\Delta H_{298}^{\circ} = -1196600(\pm 10000)$  J/mol

$$S_{298}^{\circ} = 196,6(\pm 8) \quad \text{J/(mol.K)}$$

Dans le cas de l'entropie de formation du composé à 298,15K, il s'agit d'une valeur estimée. D'autre part, la capacité calorifique  $C_p$  du composé a été estimée en utilisant les valeurs de  $C_p$  pour KMgCl<sub>3</sub>(s).

[92 Gud] a estimé les propriétés thermodynamiques de KAlCl<sub>4</sub>(s) :

(i) [38 Plo], [71 Stu] et [76 God] ont déterminé la variation d'enthalpie à 298K liée à la réaction :  $\text{KCl(s)} + \text{AlCl}_3\text{(s)} \leftrightarrow \text{KAlCl}_4\text{(s)}$ . Ils ont respectivement obtenu -51970 J/mol, -55190 J/mol et -49610 J/mol. En utilisant les valeurs de  $\Delta H_{298}^{\circ}$  pour KCl(s) et AlCl<sub>3</sub>(s) indiquées par [85 Cha], il est possible d'évaluer  $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{KAlCl}_4\text{(s)})$ . La moyenne des 3 valeurs obtenues est de : -1194567 J/mol. Cette valeur est cohérente avec celle de [85 Cha].

(ii) [82 Den] a mesuré par calorimétrie de chute la capacité calorifique de KAlCl<sub>4</sub>(s). Il a obtenu :  $C_p = 164(\pm 4)$  J/(mol.K) pour  $273\text{K} \leq T \leq 511\text{K}$ .

(iii) [92 Gud] a tenté d'évaluer  $S_{298}^{\circ}$  pour KAlCl<sub>4</sub>(s), en faisant différentes hypothèses (considération de composés chimiquement proches,...). La valeur obtenue est de : 207,8 J/(mol.K). Comme cette valeur n'est basée sur aucune mesure expérimentale relative à KAlCl<sub>4</sub>, nous avons décidé d'optimiser  $S_{298}^{\circ}$  à partir des données expérimentales

disponibles pour le système ternaire NaCl-KCl-AlCl<sub>3</sub> (voir section 3.5). Nous avons finalement obtenu :  $S_{298}^{\circ}(\text{KAlCl}_4(s)) = 229,4 \text{ J/(mol.K)}$ .

[77 God] et [82 Den] ont mesuré calorimétriquement l'enthalpie de fusion  $\Delta H_f^{\circ}$  de KAlCl<sub>4</sub>. Ils ont respectivement obtenu 10,5 kJ/mol et 19,3(±0,6) kJ/mol. [60 Fis] a déterminé expérimentalement le diagramme de phases pour le quasibinaire NaAlCl<sub>4</sub>-KAlCl<sub>4</sub> (voir section 3.5 et figure 3.14). D'après la loi des pentes limites, on a :

$$\lim_{x_B \rightarrow 1} \left( \frac{dx_B}{dT} \right) = \frac{\Delta H_f^{\circ}}{R(T_f^{\circ})^2} . \text{ B désigne ici KAlCl}_4; \Delta H_f^{\circ} \text{ et } T_f^{\circ} \text{ représentent l'enthalpie de}$$

fusion et la température de fusion de KAlCl<sub>4</sub> pur. En utilisant la valeur expérimentale de  $T_f^{\circ}$  de [60 Fis] (256°C) et le diagramme expérimental de [60 Fis] pour le quasibinaire NaAlCl<sub>4</sub>-KAlCl<sub>4</sub>, on obtient :  $\Delta H_f^{\circ} \sim 18,6 \text{ kJ/mol}$ .

[85 Ber] a effectué des mesures cryoscopiques. Ces auteurs ont mesuré l'abaissement  $\theta$  du point de fusion de KAlCl<sub>4</sub> suite à l'ajout de faibles quantités de KCl ou AlCl<sub>3</sub> (molalité m). Conformément à la relation de Raoult-Van't Hoff, la courbe expérimentale  $\theta = f(m)$  est une droite dont la pente dépend de  $\Delta H_f^{\circ}(\text{KAlCl}_4)$ . La valeur obtenue par [85 Ber] est la suivante :  $\Delta H_f^{\circ} = 18,0(\pm 1,2) \text{ kJ/mol}$ .

La valeur obtenue par [77 God] est probablement erronée. On observe un bon accord entre les valeurs de [82 Den], [85 Ber] et la valeur obtenue à partir de la loi des pentes limites. D'après [82 Den], la valeur maximale admissible pour  $\Delta H_f^{\circ}$  est de 19,9 kJ/mol. D'après [85 Ber], le point de fusion  $T_f^{\circ}$  de KAlCl<sub>4</sub> est de 257,30°C; soit : 530,45K. A partir de ces valeurs expérimentales de  $\Delta H_f^{\circ}$  et  $T_f^{\circ}$ , on peut évaluer l'entropie de fusion du composé. On obtient:  $S_f^{\circ} \approx 37,5 \text{ J/(mol.K)}$ . Dans le cadre de notre optimisation, nous avons obtenu:  $\Delta H_f^{\circ} \sim 20,99 \text{ kJ/mol}$  et  $S_f^{\circ} \sim 39,3 \text{ J/(mol.K)}$ . L'accord obtenu est satisfaisant.

### 3.4.2 Diagramme de phases pour le système binaire $KCl-AlCl_3$

[23 Ken], [34 Was], [40 Shv], [55 Mid], [71 Bos] et [79 Bre] ont mesuré expérimentalement des points du diagramme de phases. On observe une chute du liquidus assez importante au voisinage de la composition  $x_{AlCl_3}=0,5$ . Cette composition correspond à un maximum d'ordonnancement dans le liquide. Les points expérimentaux de [79 Bre], correspondant à une fraction molaire  $x_{AlCl_3}$  proche de 0,5, sont a priori fiables. [79 Bre] a effectué des mesures de force électromotrice (f.e.m) à l'aide de cellules électrochimiques du type C,  $Cl_2(g)|KCl-AlCl_3(l)|KCl-AlCl_3(l), KCl(s)|Cl_2(g), C$  ou du type  $Al(s)|KCl-AlCl_3(l)|KCl-AlCl_3(l), KCl(s)|Al(s)$ . Dans la région acide du diagramme de phases ( $x_{AlCl_3} \geq 0,5$ ), les résultats expérimentaux sont assez dispersés. De même que pour le diagramme de phases du système binaire  $NaCl-AlCl_3$ , cette dispersion des résultats est probablement due aux problèmes d'ordre expérimental suivants : présence d'impuretés dans le bain (présence de traces d'oxyde «  $AlOCl$  » dans  $AlCl_3$ ), problèmes de surfusion et évaporation partielle de  $AlCl_3$ . Dans la région proche de  $AlCl_3$  pur, il existe une lacune de miscibilité liquide-liquide.

De même que pour le système binaire  $NaCl-AlCl_3$ , les données de [23 Ken] et [55 Mid] n'ont pas été utilisées pour optimiser la phase liquide. Le diagramme de phases calculé est représenté à la figure 3.9. Sur cette figure, sont également indiquées les isobares 0,1 atm et 1atm relatives à la pression totale de la vapeur en équilibre avec le liquide et les éventuelles phases solides (calculées en supposant le gaz parfait). Pour le calcul de ces isobares, nous avons considéré les espèces gazeuses suivantes :  $KAlCl_4$ ,  $K$ ,  $K_2$ ,  $Al$ ,  $Al_2$ ,  $Cl$ ,  $Cl_2$ ,  $KCl$ ,  $K_2Cl_2$ ,  $AlCl$ ,  $AlCl_2$ ,  $AlCl_3$  et  $Al_2Cl_6$ . Les grandeurs thermodynamiques pour  $KAlCl_4(g)$  ont été évaluées à partir de données expérimentales de [78 Lin] (voir sous-section 3.4.4). Les grandeurs thermodynamiques pour  $KCl(g)$  sont celles de [77 Bar]. Enfin, les grandeurs thermodynamiques pour les autres espèces gazeuses sont celles de [85 Cha]. Nous n'avons malheureusement pas pu reproduire la totalité de la région acide ( $x_{AlCl_3} \geq 0,5$ ) du diagramme de phases binaire expérimental. En effet, bien que le

monotectique relatif à la lacune de miscibilité soit bien reproduit (voir ci-dessous), on constate sur la figure 3.9 que le liquidus de  $\text{KAlCl}_4$  calculé est situé en-dessous de la plupart des points expérimentaux. Il semble que ce soit une conséquence directe de la valeur de l'enthalpie de fusion du composé  $\text{KAlCl}_4$ . Toutefois, nous avons vu précédemment que l'accord entre la valeur calculée de  $\Delta H_f^\circ(\text{KAlCl}_4)$  et la valeur expérimentale de [82 Den] est satisfaisant. Pour le système binaire  $\text{NaCl-AlCl}_3$ , le liquidus de  $\text{NaAlCl}_4$  calculé était lui-aussi situé en-dessous de la plupart des points expérimentaux (voir figure 3.3) mais la tendance était moins marquée.

La lacune de miscibilité calculée pour le système binaire  $\text{KCl-AlCl}_3$  est plus satisfaisante que celle obtenue pour le système binaire  $\text{NaCl-AlCl}_3$ . [23 Ken] et [40 Shv] ont déterminé expérimentalement les caractéristiques du monotectique liquide 2  $\leftrightarrow$  liquide 1 +  $\text{AlCl}_3(\text{s})$ . Les régions d'immiscibilité liquide-liquide obtenues sont les suivantes :

\* d'après [23 Ken] :  $0,818 \leq x_{\text{AlCl}_3} \leq 0,996$  pour  $T \sim 193,0^\circ\text{C}$

\* d'après [40 Shv] :  $0,808 \leq x_{\text{AlCl}_3} \leq \sim 1$  pour  $T \sim 190^\circ\text{C}$

Les compositions calculées des deux liquides sont respectivement  $x_{\text{AlCl}_3} = 0,804$  et  $x_{\text{AlCl}_3} \sim 1$ ; la température du monotectique calculée est de  $192,5^\circ\text{C}$ . L'accord obtenu est donc très satisfaisant. D'après [82 Fan], la température critique de  $\text{AlCl}_3$  est voisine de  $348^\circ\text{C}$ ; ce qui implique qu'il existe une unique phase liquide au-dessus de cette température (indiquée en pointillés sur la figure 3.9). Il faut insister sur le fait que, de même que pour le système binaire  $\text{NaCl-AlCl}_3$ , la région acide ( $x_{\text{AlCl}_3} \geq 0,5$ ) du diagramme de phases du système binaire  $\text{KCl-AlCl}_3$  présente un intérêt moindre du point de vue industriel.

Les valeurs expérimentales et calculées des principaux points caractéristiques du diagramme de phases sont rassemblées dans le tableau 3.3.

**Tableau 3.3 : Principaux points caractéristiques du diagramme de phases pour le système binaire KCl-AlCl<sub>3</sub>**

Point caractéristique	Fraction molaire $x_{\text{AlCl}_3}$	Température T (°C)	Source
Eutectique liquide $\leftrightarrow \text{KCl(s)} + \text{KAlCl}_4\text{(s)}$	$\sim 0,5^*$	$\sim 254^*$	[55 Mid]
	0,49	250	[60 Fis]
	0,4877	250,8( $\pm 0,3$ )	[85 Ber]
	0,4837	247,6	calcul
Point de fusion de KAlCl <sub>4</sub> (s)	0,5	256	[60 Fis]
	0,5	257,30( $\pm 0,05$ )	[85 Ber]
	0,5	261,1	calcul
Eutectique liquide $\leftrightarrow \text{KAlCl}_4\text{(s)} + \text{AlCl}_3\text{(s)}$	0,66	133	[55 Mid]
	0,67	128	[60 Fis]
	0,668	126,1	calcul

\* : D'après les auteurs correspondants, il s'agit d'un péritectique.

### 3.4.3 Activité de AlCl<sub>3</sub> dans le liquide

[74 Ike] et [81 Pet] ont mesuré l'activité de AlCl<sub>3</sub> dans le liquide à 573K et 723K, et à 723K respectivement. Ces auteurs ont effectué des mesures de force électromotrice (f.e.m) à l'aide d'une cellule du type Al(s) | AlCl<sub>3</sub>-KCl(l) | Cl<sub>2</sub>(g), C. De même que pour le système binaire NaCl-AlCl<sub>3</sub>, nous n'avons pas considéré les données de [81 Pet] pour optimiser la phase liquide. Le coefficient d'activité de AlCl<sub>3</sub> dans le liquide, calculé à 573K et 723K, est représenté à la figure 3.10. Cette figure nous montre, au voisinage de la composition  $x_{\text{AlCl}_3}=0,5$ , que les « marches » d'activité ne sont reproduites que qualitativement.

### 3.4.4 Propriétés thermodynamiques du composé $\text{KAlCl}_4(\text{g})$

En lissant des données expérimentales (valeur de la pression de vapeur en équilibre avec le bain liquide  $\text{KCl-AlCl}_3$ ), [78 Lin] a évalué la variation d'enthalpie libre relative à la réaction suivante :  $\text{KAlCl}_4(\text{l})$  (hypothétique, liquide non dissocié)  $\leftrightarrow$   $\text{KAlCl}_4(\text{g})$ . Il a obtenu :  $\Delta g_v^\circ = 113400 - 86,7T$  J/mol pour  $803^\circ\text{C} \leq T \leq 913^\circ\text{C}$ . En utilisant les données thermodynamiques issues de notre optimisation pour  $\text{KAlCl}_4(\text{l})$  et en supposant que  $C_p(\text{KAlCl}_4(\text{g})) = C_p(\text{KAlCl}_4(\text{l}))$ , il est possible d'évaluer des grandeurs thermodynamiques pour  $\text{KAlCl}_4(\text{g})$ . L'approximation  $C_p(\text{KAlCl}_4(\text{g})) = C_p(\text{KAlCl}_4(\text{l}))$  est probablement erronée mais elle permet de déterminer des valeurs de  $\Delta H_{298}^\circ$ ,  $S_{298}^\circ$  et  $C_p$  pour  $\text{KAlCl}_4(\text{g})$ . Les valeurs obtenues seront probablement incorrectes mais l'expression correspondante de  $g^\circ(\text{KAlCl}_4(\text{g}))$  devrait être valable pour des températures peu éloignées du domaine de températures  $803^\circ\text{C} \leq T \leq 913^\circ\text{C}$ . Ainsi, des calculs d'équilibres impliquant  $\text{KAlCl}_4(\text{g})$  pourront être effectués à des températures proches de ce domaine. On obtient finalement:

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^\circ &= -1070180,7 && \text{J/mol} \\ S_{298}^\circ &= 330,41 && \text{J/(mol.K)} \\ C_p &= 206,247 + 5 \times 10^{-3}T && \text{J/(mol.K)}\end{aligned}$$

En procédant de même que pour les bains liquides  $\text{NaCl-AlCl}_3$ , [78 Lin] a mesuré, à une température  $T$  donnée, la pression totale de la vapeur en équilibre avec un bain liquide  $\text{KCl-AlCl}_3$  (pour une fraction molaire de  $\text{AlCl}_3$  inférieure à 0,5). Cette pression de vapeur a été calculée à des températures comprises entre  $803^\circ\text{C}$  et  $913^\circ\text{C}$ . Pour ces différents calculs, nous avons considéré les espèces gazeuses suivantes :  $\text{KAlCl}_4$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{K}_2$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Al}_2$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{AlCl}$ ,  $\text{AlCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ . Les grandeurs thermodynamiques utilisées pour  $\text{KAlCl}_4(\text{g})$  viennent d'être évaluées. Les grandeurs thermodynamiques pour  $\text{KCl}(\text{g})$  sont celles de [77 Bar]. Enfin, les grandeurs thermodynamiques pour les autres espèces gazeuses sont celles de [85 Cha]. Les courbes obtenues sont représentées à la figure 3.11.



### 3.4.5 Résultats de l'optimisation

Les paramètres obtenus pour la phase liquide sont les suivants :

$$Z_{AB} = Z_{BA} = 4 \quad (A \equiv \text{KCl et } B \equiv \text{AlCl}_3)$$

$$\omega = -43238,06 + 10468,81x_{AA} - 3212,14x_{AA}^2 - 50505,95x_{BB}^4 \\ + 81033,78x_{BB}^5 - 18878,76x_{BB}^6 \quad \text{J/mol}$$

$$\eta = -1,312 \quad \text{J/(mol.K)}$$

Nous avons fait le choix  $Z_{AB}=Z_{BA}$  car, dans la région basique du système binaire KCl-AlCl<sub>3</sub> ( $x_{\text{AlCl}_3} \leq 0,5$ ), la formation de l'espèce KAlCl<sub>4</sub>(l) est favorisée. Dans la région basique ( $x_{\text{AlCl}_3} \leq 0,5$ ), les données expérimentales disponibles (points du diagramme de phases et valeurs de la pression totale de la vapeur en équilibre avec le bain liquide) sont reproduites de manière satisfaisante. L'optimisation réalisée répond donc aux exigences industrielles car nous nous intéressons principalement à des solutions diluées en AlCl<sub>3</sub>. En ce qui concerne la région acide ( $x_{\text{AlCl}_3} \geq 0,5$ ), les résultats obtenus sont plutôt encourageants mais demanderaient à être améliorés. Ainsi, le liquidus de KAlCl<sub>4</sub> est situé en-dessous de la plupart des points expérimentaux et les « marches » d'activité ne sont que qualitativement reproduites. Comme nous l'avons indiqué précédemment pour le système binaire NaCl-AlCl<sub>3</sub>, il serait nécessaire, en particulier, d'étudier de manière plus approfondie l'influence des paramètres  $Z_{AB}$  et  $Z_{BA}$  du modèle quasichimique version II.

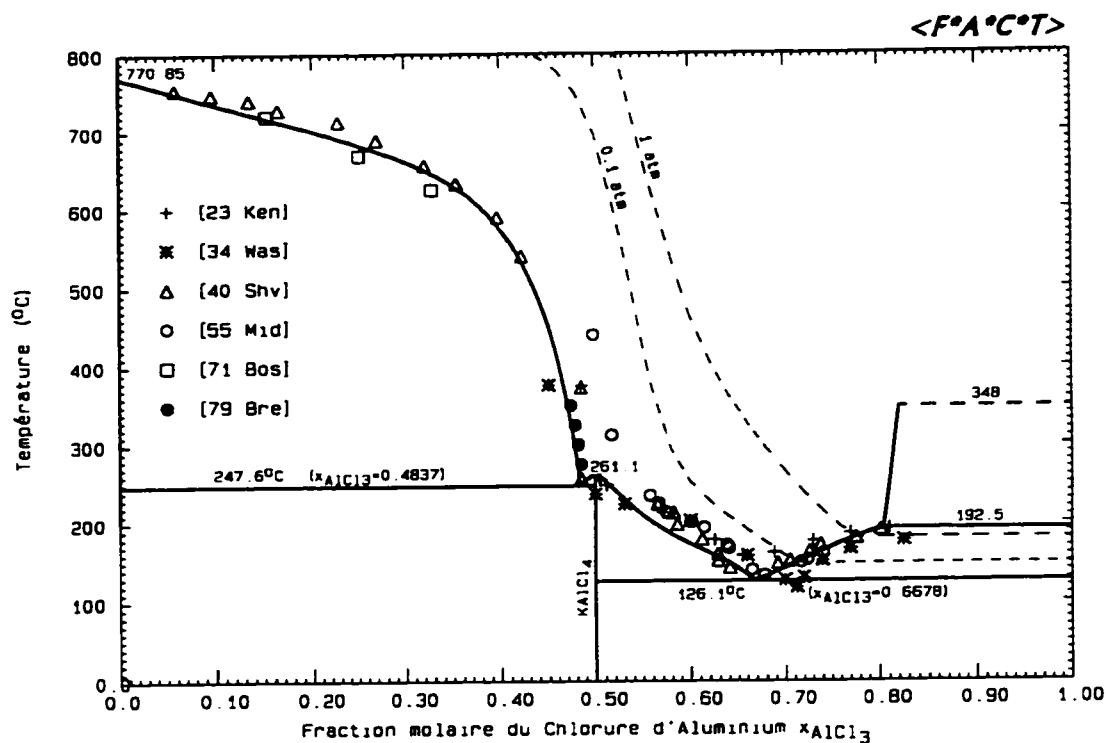


Figure 3.9 : Diagramme de phases KCl- $\text{AlCl}_3$  calculé.

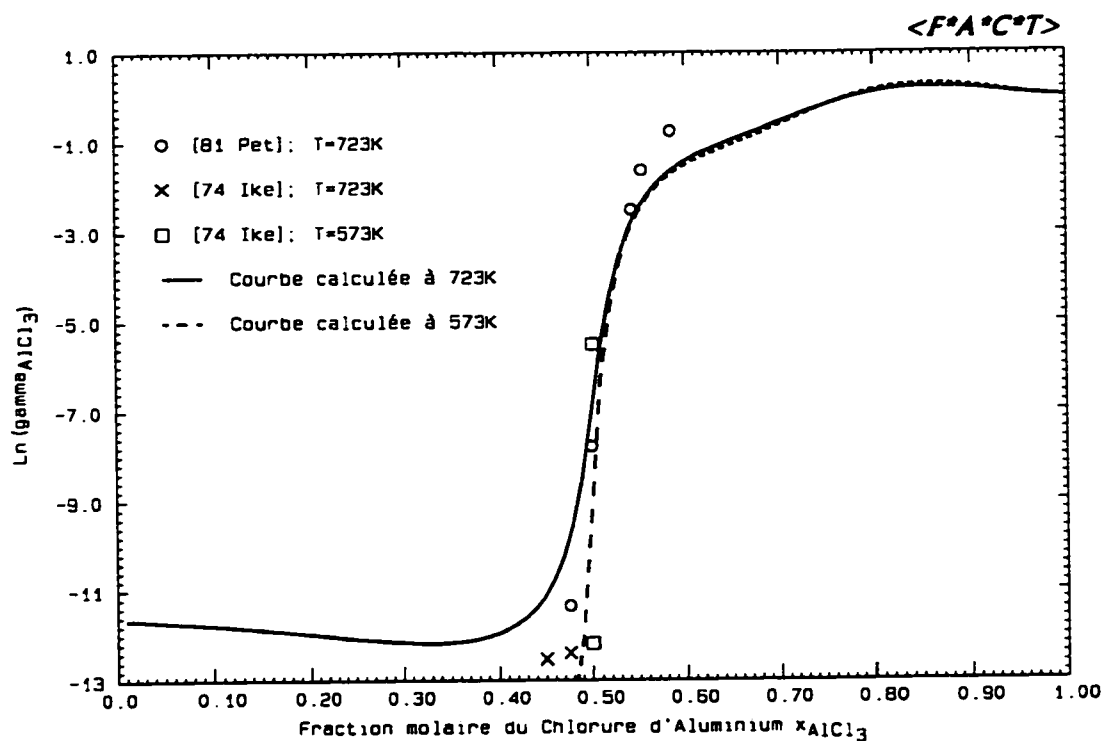


Figure 3.10 : Coefficient d'activité de  $\text{AlCl}_3$  calculé pour KCl- $\text{AlCl}_3$  liq.

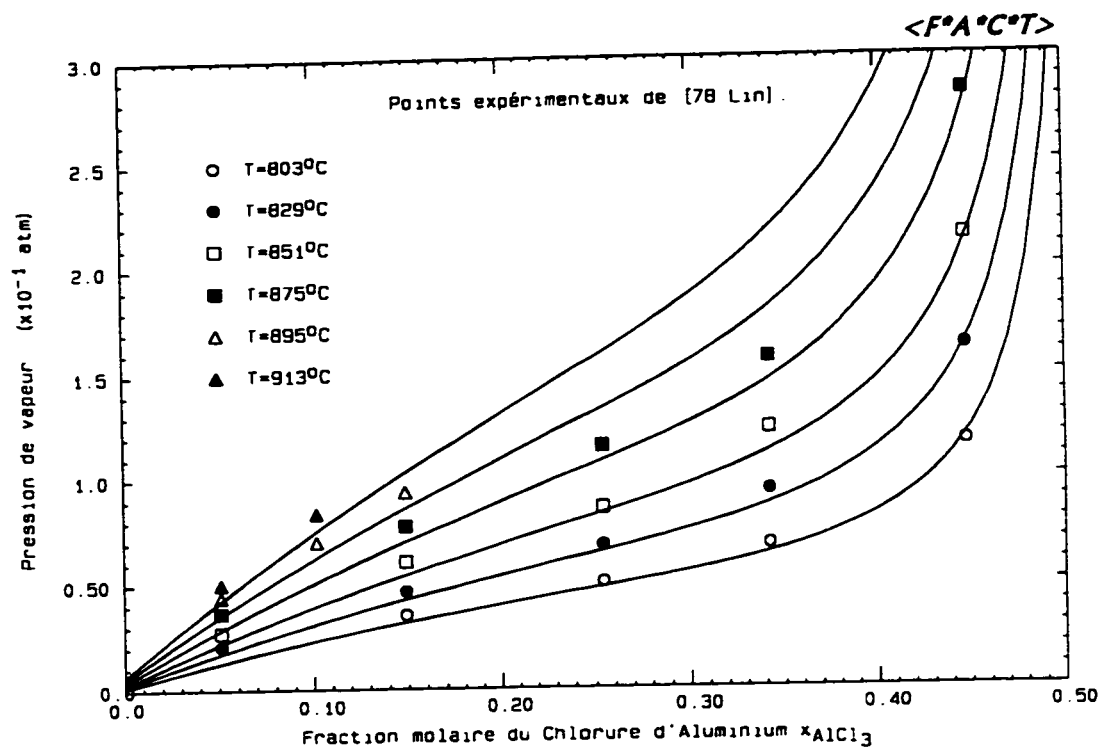


Figure 3.11 : Presson de vapeur calculée pour le liquide  $\text{KCl-AlCl}_3$ .

### 3.5 Système ternaire NaCl-KCl-AlCl<sub>3</sub>

#### 3.5.1 Généralités

Les données expérimentales les plus récentes et les plus complètes sont celles de [60 Fis]. Elles concernent la région basique du système ternaire NaCl-KCl-AlCl<sub>3</sub> et plus particulièrement le système ternaire réciproque NaCl-KCl-NaAlCl<sub>4</sub>-KAlCl<sub>4</sub>. Les mesures effectuées par [60 Fis] se rapportent au quasibinaire NaCl-KAlCl<sub>4</sub>, au pseudobinaire KCl-NaAlCl<sub>4</sub>, au quasibinaire NaAlCl<sub>4</sub>-KAlCl<sub>4</sub>, à la section  $x_{\text{AlCl}_3}=0,40$  et à la section  $x_{\text{AlCl}_3}=0,49$ . La technique expérimentale utilisée est l'analyse thermique. [60 Fis] a utilisé des contenants non scellés sous une atmosphère de gaz inerte; d'où des pertes possibles par évaporation. Les auteurs ont effectivement observé des dépôts de AlCl<sub>3</sub>(s) mais ils estiment que la dérive en composition de leurs échantillons n'excède pas 0,2% molaire. Lorsque le liquidus chute brutalement, la technique utilisée est l'observation à l'oeil nu. L'échantillon (liquide) est initialement homogène et les auteurs observent l'apparition des premiers cristaux lors du refroidissement. La précision de cette méthode est bien entendu limitée.

Pour optimiser l'accord entre les isothermes expérimentales et les isothermes calculées, nous avons modifié l'énergie d'échange  $\Delta G^{\text{ech}}$ , variation d'enthalpie libre associée à la réaction  $\text{KCl(l)} + \text{NaAlCl}_4(\text{l}) \leftrightarrow \text{NaCl(l)} + \text{KAlCl}_4(\text{l})$ . Pour ce faire, nous avons fait varier l'entropie de formation à 298,15K du composé KAlCl<sub>4</sub>(s). En effet, nous avons vu précédemment que la valeur indiquée par [85 Cha] pour  $S_{298}^\circ(\text{KAlCl}_4(\text{s}))$  n'est basée sur aucune mesure expérimentale relative à KAlCl<sub>4</sub>. Si l'on souhaite diminuer l'énergie d'échange  $\Delta G^{\text{ech}}$ , il suffit d'augmenter  $S_{298}^\circ(\text{KAlCl}_4(\text{s}))$ .

Ainsi,  $g_{298}^\circ(\text{KAlCl}_4(\text{s}))$  diminuera et il en sera de même pour  $g_T^\circ(\text{KAlCl}_4(\text{s}))$ . Comme l'enthalpie de fusion, le point de fusion et l'entropie de fusion du composé KAlCl<sub>4</sub>(s) demeurent inchangés,  $g_T^\circ(\text{KAlCl}_4(\text{l}))$  diminuera également. Il s'ensuit une diminution de

l'énergie d'échange  $\Delta G^{\text{ech}}$ . La valeur finalement retenue pour  $S_{298}^{\circ}(\text{KAlCl}_4(\text{s}))$  est la suivante : **229,4 J/(mol.K)**.

Les cinq diagrammes calculés sont représentés sur les figures 3.12 à 3.16. Les cercles blancs représentent des points issus des diagrammes expérimentaux correspondants de [60 Fis]. Les cercles noirs représentent des points issus du diagramme ternaire (dont les isothermes sont susceptibles d'avoir été lissées) de [60 Fis]. L'accord obtenu est satisfaisant à haute et basse température sauf pour la section  $x_{\text{AlCl}_3}=0,49$ . Dans ce dernier cas, il peut s'agir aussi bien de limitations du modèle thermodynamique que de la technique expérimentale utilisée. En effet, dans certains cas, les auteurs ont observé l'apparition des premiers cristaux à l'oeil nu; d'où une précision limitée. De plus, il faut mentionner que les calculs dans le système ternaire ont été réalisés simplement en interpolant les paramètres  $\omega$  et  $\eta$  des trois systèmes binaires KCl-NaCl, NaCl-AlCl<sub>3</sub> et KCl-AlCl<sub>3</sub>. La méthode utilisée est l'interpolation asymétrique. **Aucun** terme ternaire n'a été utilisé de façon à mettre en évidence les capacités de prédiction du modèle quasichimique version II pour un système multicomposant. L'ajout d'un tel terme permettrait d'améliorer de façon significative l'accord entre les courbes calculées et les points expérimentaux, plus particulièrement pour la section  $x_{\text{AlCl}_3}=0,49$ .

### 3.5.2 Cas particulier du quasibinaire NaCl-KAlCl<sub>4</sub>

D'après [60 Fis], le liquide eutectique a pour composition  $x_{\text{KAlCl}_4} \sim 1$  (figure 3.12). Cette valeur est en désaccord avec la composition calculée  $x_{\text{KAlCl}_4}=0,977$ . Nous avons décidé d'évaluer cette composition par un calcul simple en utilisant **uniquement** les résultats expérimentaux de [60 Fis]. Cela nous a permis de déterminer si la composition eutectique expérimentale de [60 Fis] est compatible avec les autres résultats de ces auteurs.

Considérons l'eutectique liquide  $\leftrightarrow$  NaCl(s) + KAlCl<sub>4</sub>(s) relatif au quasibinaire NaCl-KAlCl<sub>4</sub> (figure 3.12). Au point eutectique, le liquide est riche en KAlCl<sub>4</sub> et on peut supposer qu'il a un comportement idéal. Nous avons utilisé le modèle de Temkin en considérant que le liquide est constitué des cations Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> et des anions Cl<sup>-</sup>, AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>. On peut alors montrer que  $a_{\text{KAlCl}_4}^{(l)} \approx (x_{\text{KAlCl}_4}^{(l)})^2$ . On peut supposer qu'il n'y a pas de solubilité à l'état solide; ce qui implique que :

$$\Delta H_f^\circ \left( 1 - \frac{T_E}{T_f^\circ} \right) = -RT_E \ln \left( (x_E^{(l)})^2 \right)$$

$\Delta H_f^\circ$ ,  $T_E$ ,  $T_f^\circ$  et  $x_E^{(l)}$  désignent respectivement l'enthalpie de fusion de KAlCl<sub>4</sub> pur, la température de l'eutectique liquide  $\leftrightarrow$  NaCl(s) + KAlCl<sub>4</sub>(s), la température de fusion de KAlCl<sub>4</sub> pur et la fraction molaire de KAlCl<sub>4</sub> dans le liquide à l'eutectique. En utilisant la loi des pentes limites et le diagramme expérimental de [60 Fis] pour le quasibinaire NaAlCl<sub>4</sub>-KAlCl<sub>4</sub> (figure 3.14), nous avons évalué l'enthalpie de fusion de KAlCl<sub>4</sub> (voir sous-section 3.4.1). La valeur obtenue était de 18,6 kJ/mol. D'après [60 Fis], on a :  $T_f^\circ = 256^\circ\text{C}$  et  $T_E = 253^\circ\text{C}$ . Il vient donc :  $x_E^{(l)} \approx 0,988$ . Cette valeur est située à mi-chemin de la valeur issue de notre optimisation (0,977) et de la valeur expérimentale de [60 Fis] (~1). Elle montre qu'il y a vraisemblablement eu des pertes par évaporation lors des mesures de [60 Fis]. Ces pertes sont d'autant plus probables que [60 Fis] a utilisé des contenants non scellés sous une atmosphère de gaz inerte.

### 3.5.3 Principaux points invariants pour le système ternaire NaCl-KCl-AlCl<sub>3</sub>

Nous avons représenté un **croquis** du diagramme ternaire NaCl-KCl-AlCl<sub>3</sub> à la figure 3.17. Les points invariants et les lignes univariantes sont indiqués. Pour la région acide NaAlCl<sub>4</sub>-KAlCl<sub>4</sub>-AlCl<sub>3</sub>, les lignes univariantes ont été calculées. Pour la région basique NaCl-KCl-NaAlCl<sub>4</sub>-KAlCl<sub>4</sub>, la position des points invariants a été exagérée et les lignes univariantes ont seulement été schématisées. Nous avons représenté en pointillés la

diagonale correspondant à la paire stable NaCl-KAlCl<sub>4</sub> (NaCl-KAlCl<sub>4</sub> est appelé « paire stable » car l'énergie d'échange associée à la réaction  $\text{KCl(l)} + \text{NaAlCl}_4\text{(l)} \leftrightarrow \text{NaCl(l)} + \text{KAlCl}_4\text{(l)}$  est négative). D'après les calculs effectués, il existe une réaction ternaire quasi-péritectique : liquide + NaCl-KCl(ss)  $\leftrightarrow$  NaCl-KCl(ss) + KAlCl<sub>4</sub>(s) (point P de la figure 3.17). Les caractéristiques calculées du point P sont les suivantes : T=247,65°C et  $x_{\text{NaCl}}=0,0014$ ,  $x_{\text{KCl}}=0,5147$ ,  $x_{\text{AlCl}_3}=0,4838$ . D'autre part, les deux solutions solides NaCl-KCl ont pour compositions  $x_{\text{NaCl}}\sim 0,062$  et  $x_{\text{NaCl}}\sim 0,973$ . Les caractéristiques des deux eutectiques ternaires (E<sub>5</sub> et E<sub>6</sub>) sont rassemblées dans le tableau 3.4. Pour l'eutectique E<sub>6</sub> calculé, la solution solide NaCl-KCl est presque du chlorure de sodium pur. Les caractéristiques des deux « points de selle » S<sub>1</sub> et S<sub>2</sub> (il s'agit ici d'eutectiques dans des quasibinaires) sont rassemblées dans le tableau 3.5. Les compositions indiquées sont exprimées en fractions molaires.

**Tableau 3.4 : Eutectiques ternaires pour le système ternaire NaCl-KCl-AlCl<sub>3</sub>**

Eutectique	Source	Température T (°C)	$x_{\text{NaCl}}$	$x_{\text{KCl}}$	$x_{\text{AlCl}_3}$
liquide $\leftrightarrow$ NaCl-KCl(ss) + NaAlCl <sub>4</sub> (s) + KAlCl <sub>4</sub> (s)	[60 Fis] calcul	123 136,4	0,35 0,355	0,15 0,146	0,49 à 0,50 0,499
liquide $\leftrightarrow$ AlCl <sub>3</sub> (s) + NaAlCl <sub>4</sub> (s) + KAlCl <sub>4</sub> (s) (région acide)	[60 Fis] [81 Gui] calcul	88 90,4 91,6	0,200 0,258 0,272	0,165 0,141 0,150	0,635 0,601 0,578

**Tableau 3.5 : « Points de selle » pour le système ternaire NaCl-KCl-AlCl<sub>3</sub>**

Système quasibinaire	Source	Température T (°C)	Fraction molaire $x_{\text{KAlCl}_4}$
NaCl-KAlCl <sub>4</sub>	[60 Fis] calcul	253 255,9	~ 1 0,977
NaAlCl <sub>4</sub> -KAlCl <sub>4</sub>	[60 Fis] [81 Gui] calcul	125 129 136,5	0,30 0,30 0,292

Enfin, nous avons pu obtenir des résultats satisfaisants pour la région basique du système ternaire  $\text{NaCl-KCl-AlCl}_3$ . D'autre part, l'eutectique ternaire de la région acide est correctement reproduit.



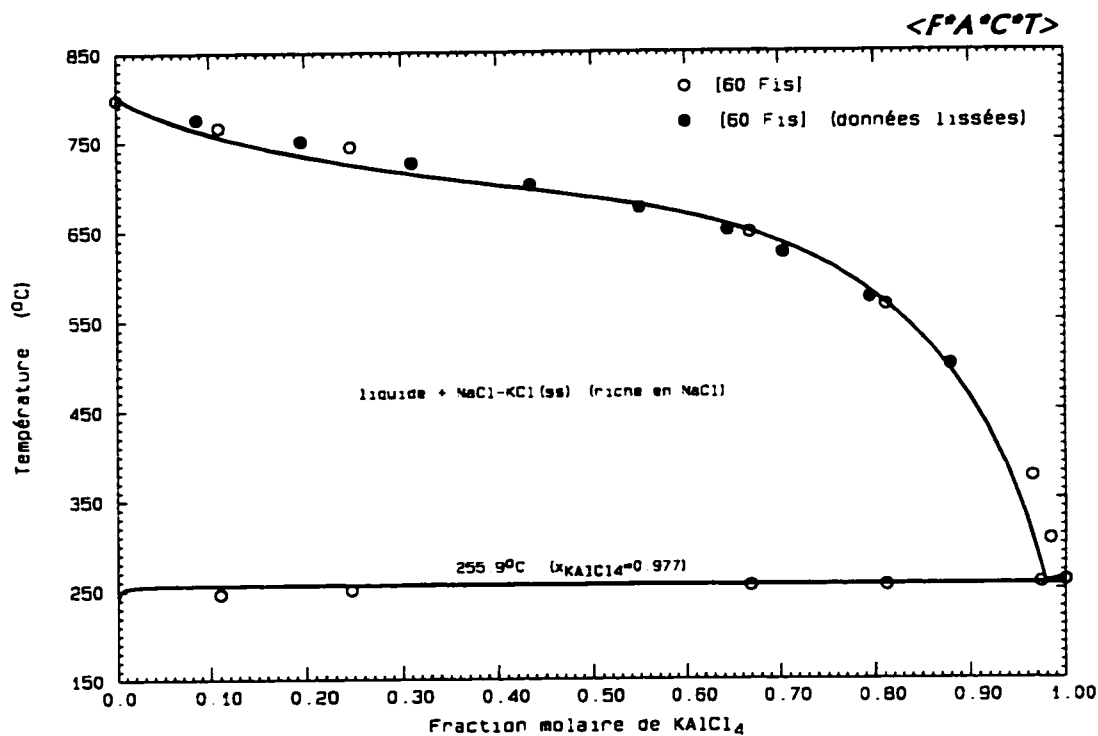


Figure 3.12 : Diagramme calculé pour le quasibinaire NaCl-KAlCl<sub>4</sub>.

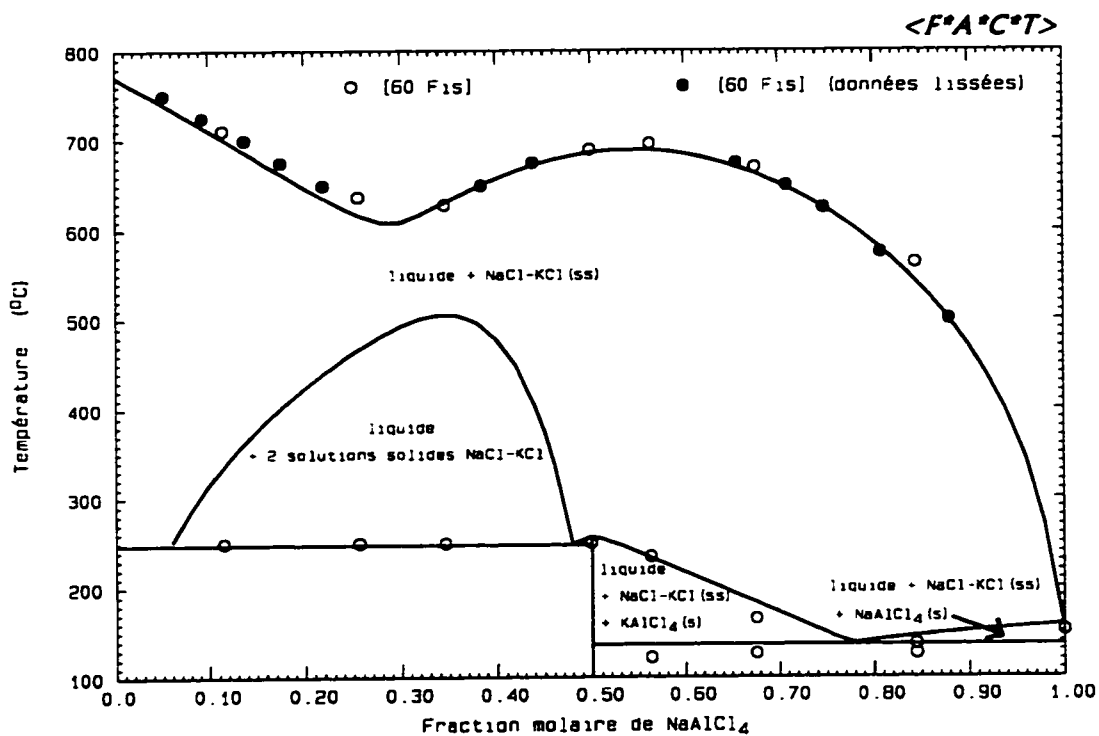


Figure 3.13 : Diagramme calculé pour le pseudobinaire KCl-NaAlCl<sub>4</sub>.

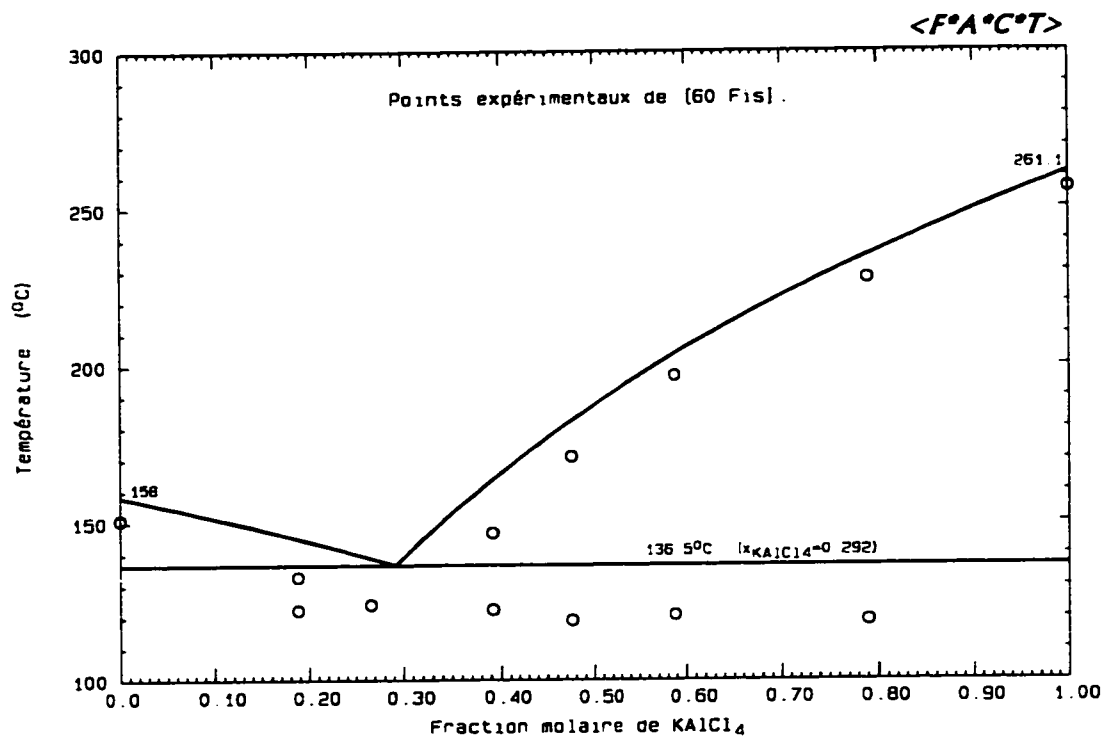


Figure 3.14 : Diagramme calculé pour le quasibinaire  $\text{NaAlCl}_4$ - $\text{KAlCl}_4$ .

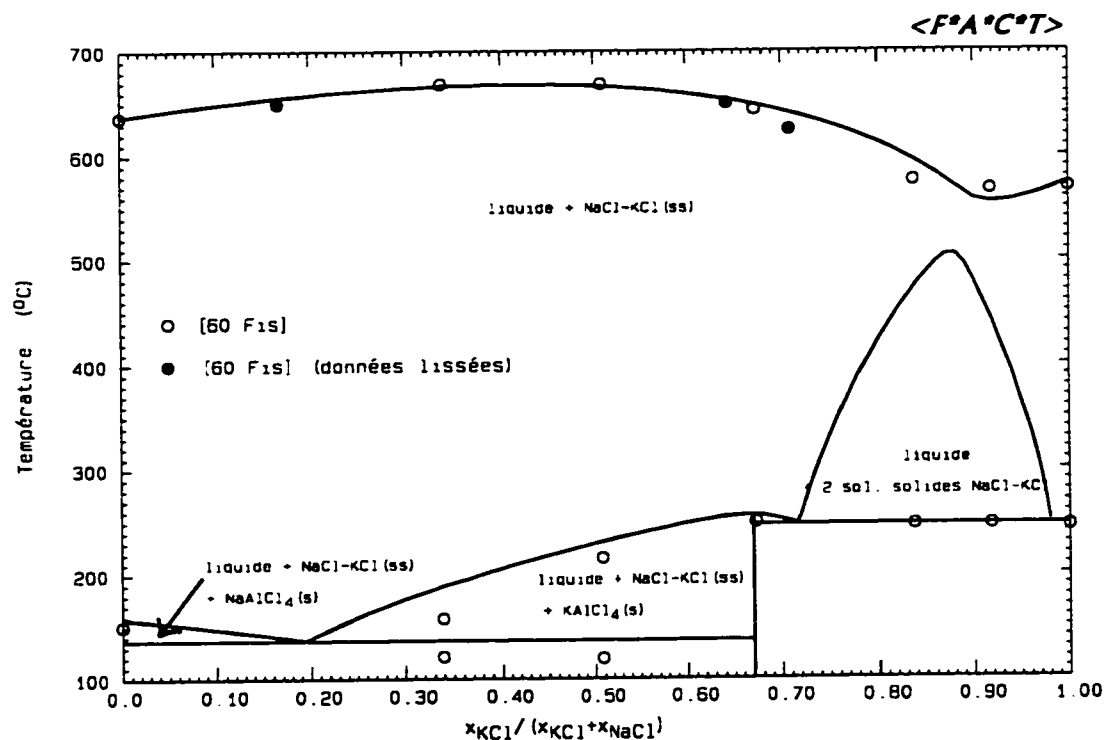


Figure 3.15 : Section  $x_{\text{AlCl}_3}=0,40$  calculée pour  $\text{NaCl-KCl-AlCl}_3$ .

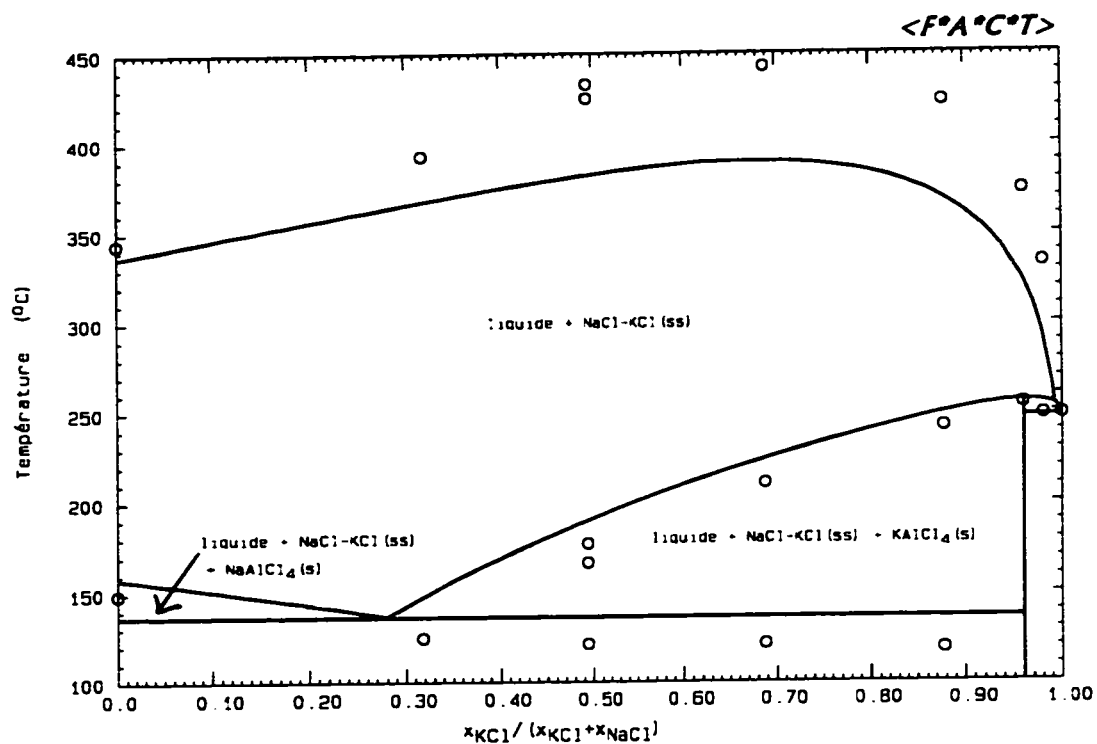
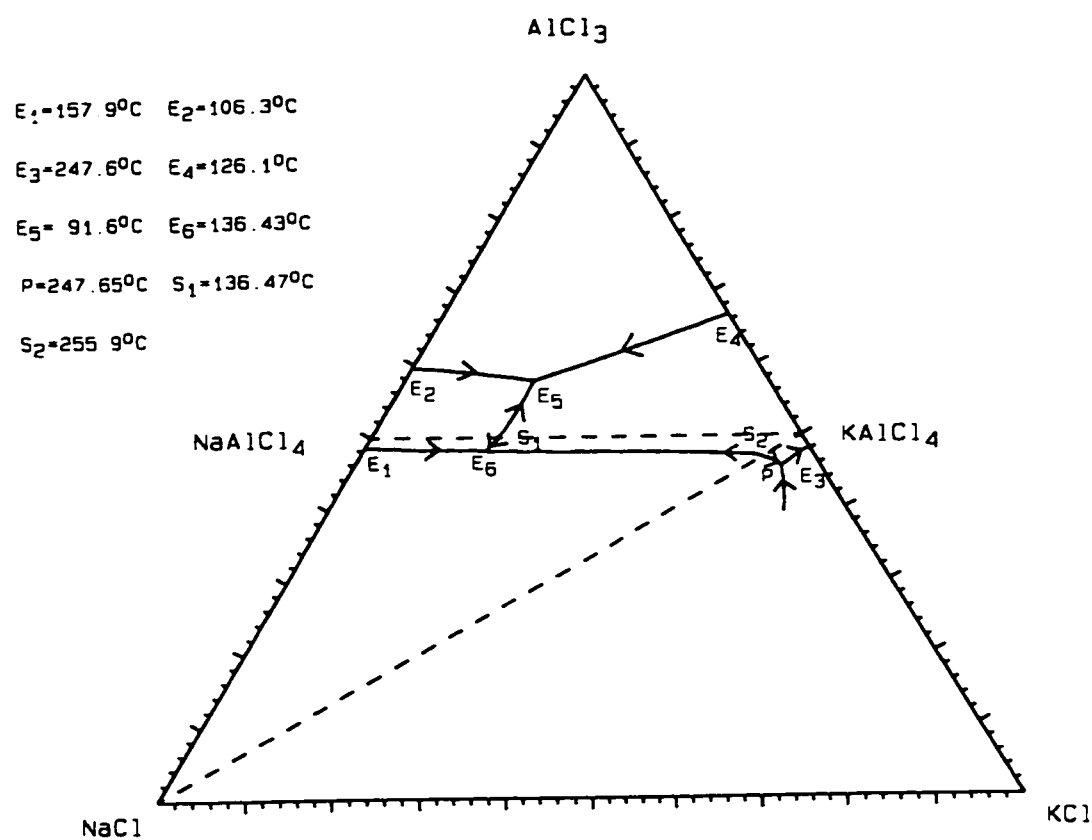


Figure 3.16 : Section  $x_{AlCl_3}=0,49$  calculée pour NaCl-KCl-AlCl<sub>3</sub>.  
Points expérimentaux de [60 Fis].

**<F\*A\*C\*T>**



**Figure 3.17 : Croquis pour le diagramme ternaire NaCl-KCl-AlCl<sub>3</sub>.**

### 3.6 Système binaire NaCl-MgCl<sub>2</sub>

#### 3.6.1 Diagramme de phases pour le système binaire NaCl-MgCl<sub>2</sub>

Jusqu'à trois composés intermédiaires différents sont rapportés dans la littérature ([82 Ore]) : Na<sub>2</sub>MgCl<sub>4</sub>, NaMgCl<sub>3</sub> et NaMg<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>. Nous n'avons trouvé dans la littérature qu'un nombre très limité de données thermodynamiques concernant ces composés. Les diagrammes de phases de [40 Kle] et [72 Grj] sont parmi les plus détaillés et les plus récents diagrammes disponibles. Ces deux diagrammes ne font intervenir que les composés à fusion incongruente Na<sub>2</sub>MgCl<sub>4</sub> et NaMgCl<sub>3</sub>. Nous n'avons considéré que ces deux composés; ce qui a permis de limiter le nombre de paramètres inconnus. D'autre part, notre objectif est avant tout de reproduire les propriétés thermodynamiques de la phase liquide.

#### Propriétés thermodynamiques du composé intermédiaire Na<sub>2</sub>MgCl<sub>4</sub>(s) :

[77 Sei] a mesuré les enthalpies de mise en solution à 298,15K de MgCl<sub>2</sub>, NaCl et Na<sub>2</sub>MgCl<sub>4</sub>. Les auteurs ont ainsi pu déterminer la variation d'enthalpie à 298,15K liée à la réaction suivante :  $2 \text{ NaCl(s)} + \text{MgCl}_2\text{(s)} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{MgCl}_4\text{(s)}$ . La valeur obtenue est de +0,42(±0,5) kJ/mol. En utilisant les valeurs de  $\Delta H_{298}^\circ$  pour NaCl(s) et MgCl<sub>2</sub>(s) indiquées par [85 Cha], il est possible d'évaluer  $\Delta H_{298}^\circ(\text{Na}_2\text{MgCl}_4\text{(s)})$ . On obtient finalement :

-1463436 J/mol.  $S_{298}^\circ(\text{Na}_2\text{MgCl}_4\text{(s)})$  étant inconnue, nous avons décidé de l'optimiser.

Nous avons enfin supposé que  $C_p(\text{Na}_2\text{MgCl}_4\text{(s)}) = 2 \times C_p(\text{NaCl(s)}) + C_p(\text{MgCl}_2\text{(s)})$ .

L'expression obtenue est la suivante (en J/(mol.K)) :

$$C_p(T) = 146,465 + 5,41 \times 10^{-2} T - 1112119,22 T^{-2} - 2,36 \times 10^{-6} T^2 + 399,177 T^{-0,5}.$$

Propriétés thermodynamiques du composé intermédiaire  $\text{NaMgCl}_3(\text{s})$  :

[77 Sei] a mesuré les enthalpies de mise en solution à 298,15K de  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  et  $\text{NaMgCl}_3$ . Les auteurs ont ainsi pu déterminer la variation d'enthalpie à 298,15K liée à la réaction suivante :  $\text{NaCl}(\text{s}) + \text{MgCl}_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{NaMgCl}_3(\text{s})$ . La valeur obtenue est de  $-0,40(\pm 0,6)$  kJ/mol. En utilisant les valeurs de  $\Delta H_{298}^\circ$  pour  $\text{NaCl}(\text{s})$  et  $\text{MgCl}_2(\text{s})$  indiquées par [85 Cha], il est possible d'évaluer  $\Delta H_{298}^\circ(\text{NaMgCl}_3(\text{s}))$ . On obtient finalement :  $-1053136$  J/mol.  $S_{298}^\circ(\text{NaMgCl}_3(\text{s}))$  étant inconnue, nous avons décidé de l'optimiser. Nous avons enfin supposé que  $C_p(\text{NaMgCl}_3(\text{s})) = C_p(\text{NaCl}(\text{s})) + C_p(\text{MgCl}_2(\text{s}))$ . L'expression obtenue est la suivante (en J/(mol.K)) :

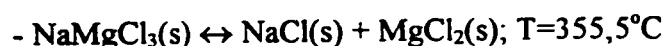
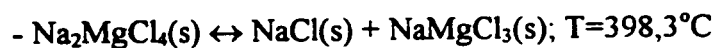
$$C_p(T) = 100,525 + 3,77 \times 10^{-2}T - 1112119,22T^{-2} - 2,36 \times 10^{-6}T^2 + 399,177T^{-0,5}.$$

Discussion :

Dans un premier temps, nous avons utilisé pour  $\Delta H_{298}^\circ(\text{Na}_2\text{MgCl}_4(\text{s}))$  et  $\Delta H_{298}^\circ(\text{NaMgCl}_3(\text{s}))$  les valeurs issues des mesures de [77 Sei]. Les deux composés stoechiométriques obtenus étaient thermodynamiquement stables à basse température mais les températures et compositions expérimentales des deux péritectiques et de l'eutectique du diagramme de phases étaient mal reproduites. Comme notre objectif premier est de reproduire les propriétés thermodynamiques de la phase liquide, nous avons décidé d'optimiser  $\Delta H_{298}^\circ$  (en plus de  $S_{298}^\circ$ ) pour chacun des deux composés. Les résultats obtenus sont les suivants :

* composé $\text{Na}_2\text{MgCl}_4(\text{s})$ :	$\Delta H_{298}^\circ = -1419343$	J/mol
	$S_{298}^\circ = 302,9$	J/(mol.K)
* composé $\text{NaMgCl}_3(\text{s})$ :	$\Delta H_{298}^\circ = -1025997$	J/mol
	$S_{298}^\circ = 204,3$	J/(mol.K)

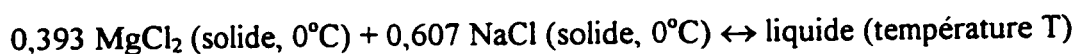
Le diagramme de phases calculé est représenté à la figure 3.18. Les principaux points caractéristiques du diagramme de phases expérimental de [72 Grj] sont très bien reproduits; ils sont rassemblés dans le tableau 3.6. Cependant, les composés stoechiométriques obtenus sont thermodynamiquement instables à basse température. On observe les deux décompositions eutectoïdes suivantes :



[80 Den] a étudié calorimétriquement un mélange NaCl-MgCl<sub>2</sub> de composition  $x_{\text{MgCl}_2}=0,393$ . Les incréments d'enthalpie ont été mesurés dans un calorimètre à glace par la méthode de la chute. Les auteurs ont ainsi mesuré, pour la phase liquide, 7 valeurs de l'enthalpie entre 460°C et 570°C. Une régression linéaire donne :

$$H_T - H_{273} = 88,639T - 14063 \text{ J/mol} \left( \frac{\Delta H}{H} = 0,2\% \right)$$

Nous avons lu graphiquement les valeurs de T. Les valeurs expérimentales de  $H_T - H_{273}$  ont été évaluées à partir de l'expression ci-dessus de façon à éviter les erreurs de lecture. Nous avons d'autre part calculé la variation d'enthalpie  $\Delta H = H_T - H_{273}$  liée à la réaction suivante :



Les propriétés thermodynamiques du liquide ont été préalablement optimisées. Les différents résultats sont rassemblés dans le tableau 3.7. On observe un très bon accord entre les valeurs expérimentales et calculées de  $H_T - H_{273}$ . La composition de l'échantillon liquide étudié ( $x_{\text{MgCl}_2}=0,393$ ) est proche de celle de l'eutectique. Ainsi, lors du refroidissement à 0°C, les solides formés devraient être théoriquement Na<sub>2</sub>MgCl<sub>4</sub>(s) et NaMgCl<sub>3</sub>(s). Les résultats du tableau 3.7 tendraient à prouver que les solides en présence à 0°C sont en réalité NaCl et MgCl<sub>2</sub>. Ainsi, il se pourrait que les deux composés Na<sub>2</sub>MgCl<sub>4</sub>(s) et NaMgCl<sub>3</sub>(s) subissent à basse température une décomposition eutectoïde en NaCl(s) et MgCl<sub>2</sub>(s). Remarquons toutefois que [40 Kle] a pu mettre en évidence par diffraction X à température ambiante les deux composés Na<sub>2</sub>MgCl<sub>4</sub> et NaMgCl<sub>3</sub>. Les

échantillons étudiés par [40 Kle] ont a priori été obtenus par trempe d'échantillons liquides appropriés. On peut en déduire que, si  $\text{Na}_2\text{MgCl}_4$  et  $\text{NaMgCl}_3$  subissent effectivement une décomposition eutectoïde, cette décomposition est cinétiquement lente pour  $T \sim 25^\circ\text{C}$ .

### 3.6.2 *Activité de NaCl dans le liquide*

[72 Ost] et [74 Ega] ont mesuré l'activité de NaCl dans le liquide, respectivement à  $850^\circ\text{C}$  et  $825^\circ\text{C}$ . Ils ont tous deux effectué des mesures de force électromotrice (f.e.m) à l'aide d'une cellule du type C,  $\text{Cl}_2(\text{g})|\text{NaCl}(\text{l})|\text{Na}^+$ -« verre » ou « porcelaine »  $|\text{NaCl-MgCl}_2(\text{l})|\text{Cl}_2(\text{g})$ , C. Les données de [72 Ost] ont été privilégiées pour l'optimisation de la phase liquide. L'activité de NaCl dans le liquide, calculée à  $850^\circ\text{C}$ , est représentée à la figure 3.19.

### 3.6.3 *Activité de $\text{MgCl}_2$ dans le liquide*

[65 Nei], [69 Ike] et [86 Kar] ont mesuré l'activité de  $\text{MgCl}_2$  dans le liquide, respectivement à  $825^\circ\text{C}$ ,  $810^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ . Ils ont tous trois effectué des mesures de force électromotrice (f.e.m) à l'aide d'une cellule du type  $\text{Mg-Bi}(\text{l})|\text{MgCl}_2\text{-NaCl}(\text{l})|\text{Cl}_2(\text{g})$ , C. Les données de [86 Kar] et [69 Ike] ont été privilégiées pour optimiser le liquide. L'activité de  $\text{MgCl}_2$  dans le liquide, calculée à  $810^\circ\text{C}$ , est représentée à la figure 3.20.



### 3.6.4 Enthalpie de mélange $\Delta H^m$ du liquide

[66 Kle] a mesuré calorimétriquement l'enthalpie de mélange  $\Delta H^m$  du liquide à 810°C. Les résultats de [66 Kle] ont été utilisés pour optimiser le liquide. L'enthalpie de mélange calculée à 810°C est représentée à la figure 3.21. Le paramètre  $\frac{\Delta H^m}{x_{\text{MgCl}_2}(1 - x_{\text{MgCl}_2})}$  est représenté à la figure 3.22 pour chacun des systèmes binaires NaCl-MgCl<sub>2</sub> et KCl-MgCl<sub>2</sub>. Ces courbes mettent en évidence un maximum d'ordonnement dans le liquide à une composition  $x_{\text{MgCl}_2}$  voisine de  $\frac{1}{3}$ .

### 3.6.5 Résultats de l'optimisation

Les paramètres obtenus pour la phase liquide sont les suivants :

$$Z_{AB} = 3 \text{ et } Z_{BA} = 6 \quad (A \equiv \text{NaCl et } B \equiv \text{MgCl}_2)$$

$$\omega = -10290,87 + 776,99x_{AA} - 4503,07x_{BB} \quad \text{J/mol}$$

Pour choisir les paramètres  $Z_{AB}$  et  $Z_{BA}$ , nous avons utilisé le critère suivant :

$$\frac{Z_{BA}}{Z_{AB}} = \frac{1 - x_{\text{MgCl}_2}}{x_{\text{MgCl}_2}}, \text{ où } x_{\text{MgCl}_2} \text{ désigne la composition correspondant à l'ordonnement}$$

maximal dans le liquide. D'après [66 Kle], le minimum de la courbe  $\Delta S$  pour la phase liquide, à 810°C, correspond à la composition  $x_{\text{MgCl}_2} = \frac{1}{3}$ . On obtient donc  $Z_{BA} = 2 \times Z_{AB}$ .

**Tableau 3.6 : Principaux points caractéristiques du diagramme de phases  
pour le système binaire NaCl-MgCl<sub>2</sub>**

Point caractéristique	Fraction molaire $x_{\text{MgCl}_2}$	Température T (°C)	Source
Péritectique Na <sub>2</sub> MgCl <sub>4</sub> (s) ↔ NaCl(s) + liquide	0,381	464	[11 Men]
	0,390	476	[20 Sch]
	0,380	480	[35 Abr]
	0,340	476	[38 Spe]
	0,356	485	[40 Kle]
	0,376	476	[59 Mat]
	0,370	475	[72 Grj]
	<b>0,369</b>	<b>474,4</b>	<b>calcul</b>
Eutectique liquide ↔ Na <sub>2</sub> MgCl <sub>4</sub> (s) + NaMgCl <sub>3</sub> (s)	0,440	430	[11 Men]
	0,470	444	[20 Sch]
	0,43 à 0,44	450	[35 Abr]
	0,470	442	[38 Spe]
	0,399	450	[40 Kle]
	0,480	442	[59 Mat]
	0,415	445	[72 Grj]
	<b>0,414</b>	<b>444,7</b>	<b>calcul</b>
Péritectique NaMgCl <sub>3</sub> (s) ↔ MgCl <sub>2</sub> (s) + liquide	0,486	448	[11 Men]
	0,440*	462*	[20 Sch]
	0,490*	470*	[35 Abr]
	0,500*	462*	[38 Spe]
	0,469	465	[40 Kle]
	0,498	462	[59 Mat]
	0,490	468	[72 Grj]
	<b>0,482</b>	<b>467,4</b>	<b>calcul</b>

\* : D'après les auteurs correspondants, il s'agit d'une réaction péritectique impliquant NaMg<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>(s) et non NaMgCl<sub>3</sub>(s).

**Tableau 3.7 : Chaleur dégagée par un mélange liquide NaCl ( $x=0,607$ )  
+  $\text{MgCl}_2$  ( $x=0,393$ ) refroidi d'une température  $T$  jusqu'à  $0^\circ\text{C}$**

Température $T$ ( $^\circ\text{C}$ )	Valeur expérimentale de $H_T - H_{273}$ obtenue par [80 Den] (J/mol)	Valeur calculée de $H_T - H_{273}$ (J/mol)
461,0	51011	52080
465,4	51401	52440
470,6	51862	52860
495,6	54078	54900
518,9	56144	56790
552,2	59095	59490
570,2	60691	60940

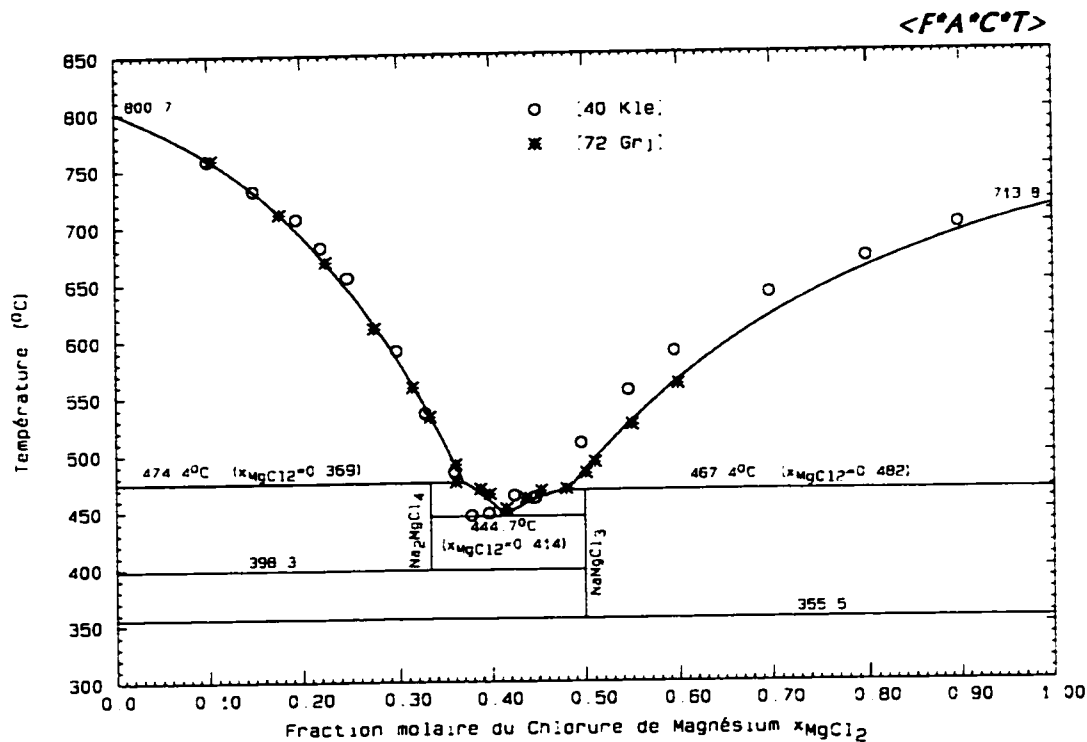


Figure 3.18 : Diagramme de phases NaCl-MgCl<sub>2</sub> calculé.

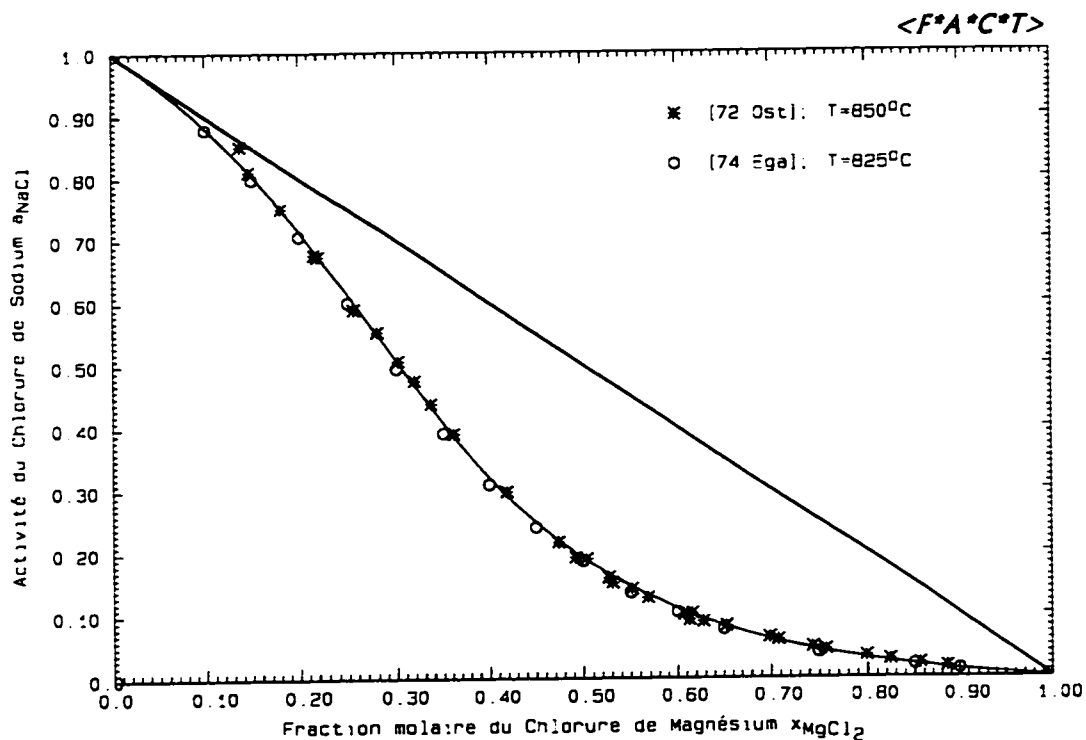


Figure 3.19 : Activité de NaCl calculée à 850°C pour le liquide NaCl-MgCl<sub>2</sub>.

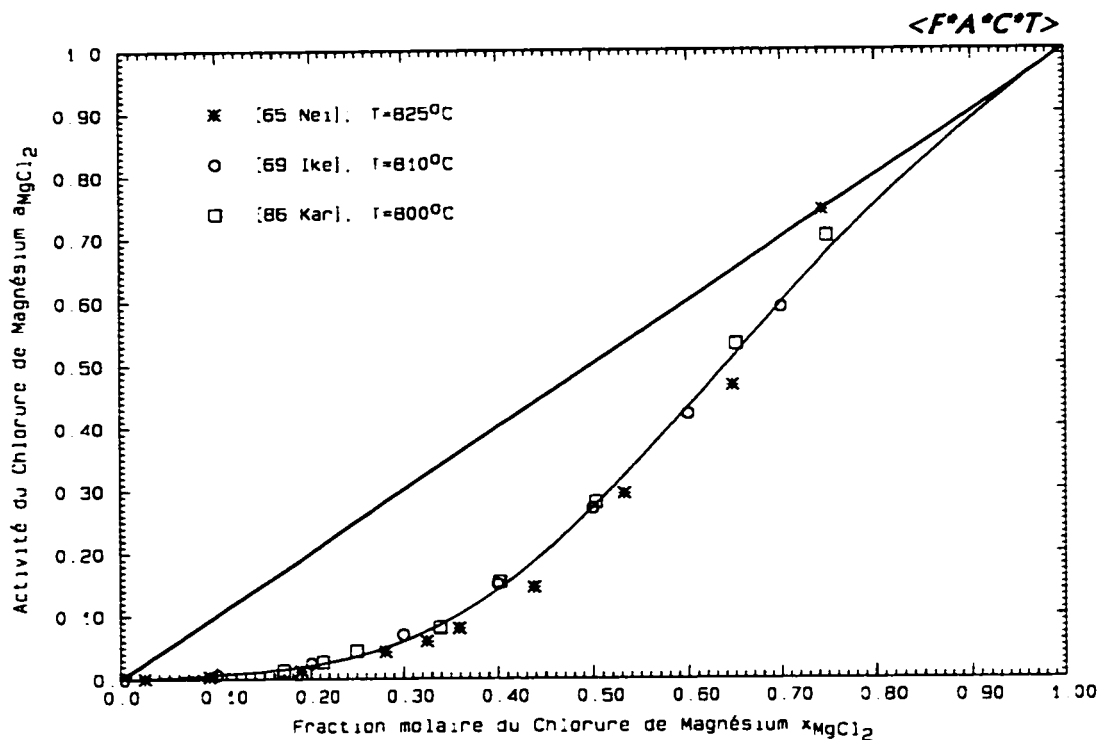


Figure 3.20 : Activité de  $\text{MgCl}_2$  calculée à  $810^\circ\text{C}$  pour  $\text{NaCl-MgCl}_2$  liq.

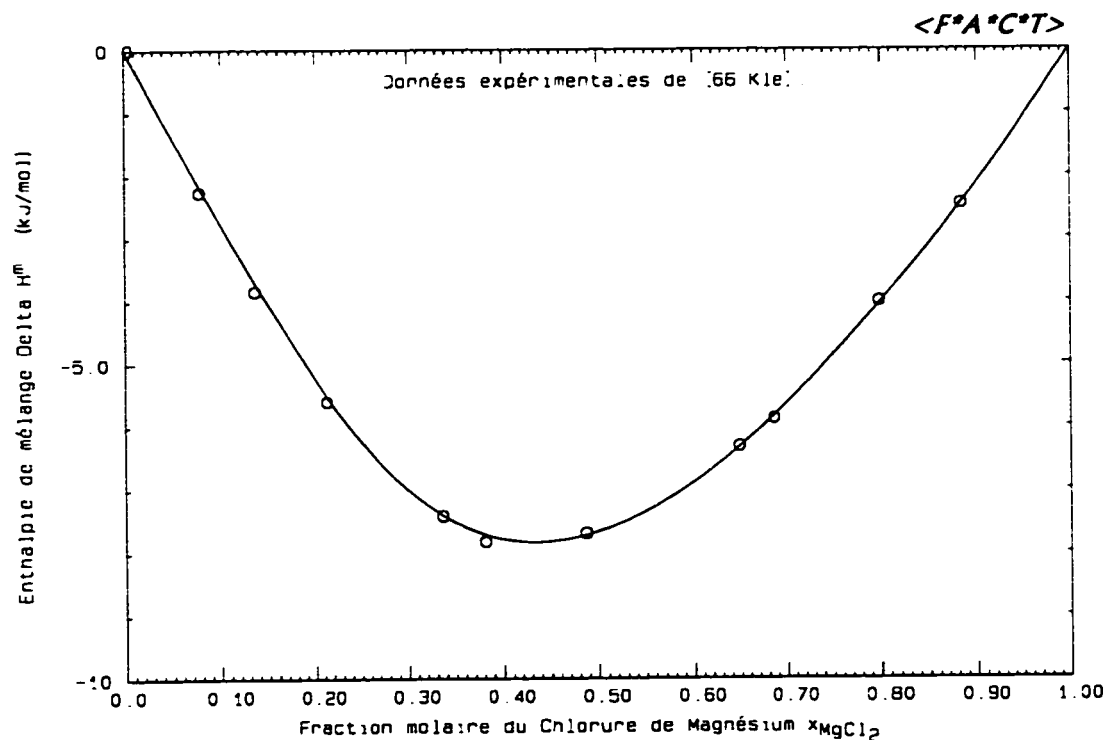


Figure 3.21 : Enthalpie de mélange calculée à  $810^\circ\text{C}$  pour  $\text{NaCl-MgCl}_2$  liq.

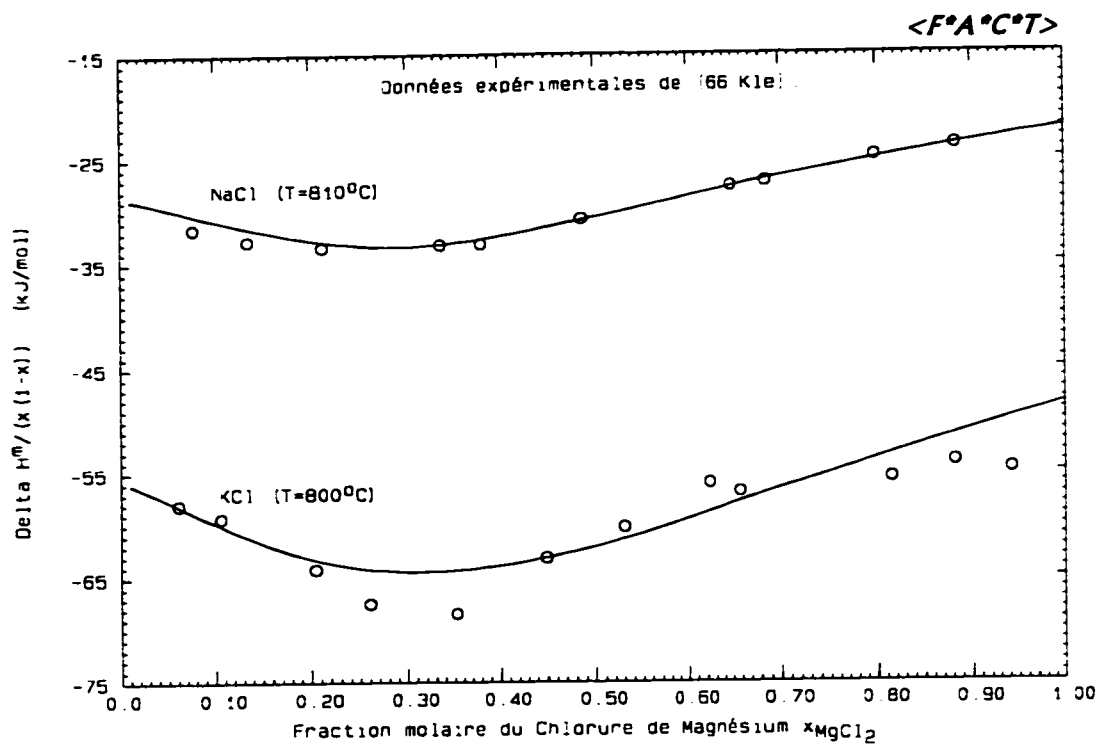


Figure 3.22 : Paramètre  $\Delta H^m / (x(1-x))$  calculé pour les liquides binaires NaCl-MgCl<sub>2</sub> et KCl-MgCl<sub>2</sub>.

### 3.7 Système binaire KCl-MgCl<sub>2</sub>

#### 3.7.1 Diagramme de phases pour le système binaire KCl-MgCl<sub>2</sub>

[93 Per] a effectué une revue de la littérature sur le système binaire KCl-MgCl<sub>2</sub>. Jusqu'à quatre composés intermédiaires différents sont rapportés dans la littérature ([74 Sei]) : K<sub>4</sub>MgCl<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>MgCl<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> et KMgCl<sub>3</sub>. [93 Per] n'a pu mettre en évidence le composé K<sub>4</sub>MgCl<sub>6</sub>(s) par diffraction X. Nous n'avons trouvé dans la littérature qu'un nombre limité de données thermodynamiques concernant les trois autres composés. K<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>(s) n'a d'influence que sur une petite partie du liquidus. De plus, nous nous intéressons essentiellement aux propriétés thermodynamiques de la phase liquide. De façon à limiter le nombre de paramètres inconnus, nous avons considéré uniquement les composés K<sub>2</sub>MgCl<sub>4</sub>(s) et KMgCl<sub>3</sub>(s). Il s'agit de deux composés à fusion congruente.

#### Propriétés thermodynamiques du composé intermédiaire K<sub>2</sub>MgCl<sub>4</sub>(s) :

[85 Sei] a mesuré les enthalpies de mise en solution à 298,15K de MgCl<sub>2</sub>, KCl et K<sub>2</sub>MgCl<sub>4</sub>. Les auteurs ont ainsi pu déterminer la variation d'enthalpie à 298,15K liée à la réaction suivante : (1)  $2 \text{KCl(s)} + \text{MgCl}_2\text{(s)} \leftrightarrow \text{K}_2\text{MgCl}_4\text{(s)}$ . La valeur obtenue est de -7,75 kJ/mol. En utilisant les valeurs de  $\Delta H_{298}^\circ$  pour KCl(s) et MgCl<sub>2</sub>(s) indiquées par [85 Cha], il est possible d'évaluer  $\Delta H_{298}^\circ(\text{K}_2\text{MgCl}_4\text{(s)})$ . On obtient finalement : -1522734 J/mol. En utilisant des données thermodynamiques issues de la littérature, [73 Hol-b] a calculé la variation d'enthalpie à 298,15K liée à la réaction (1). La valeur obtenue est de -35,56 kJ/mol. On peut en déduire que :  $\Delta H_{298}^\circ(\text{K}_2\text{MgCl}_4\text{(s)}) = -1550549 \text{ J/mol}$ . Remarquons que les deux valeurs obtenues pour  $\Delta H_{298}^\circ(\text{K}_2\text{MgCl}_4\text{(s)})$  sont en désaccord.

$S_{298}^\circ(\text{K}_2\text{MgCl}_4\text{(s)})$  étant inconnue, nous avons décidé de l'optimiser.

[73 Hol-a] a mesuré par calorimétrie de chute la capacité calorifique de  $\text{K}_2\text{MgCl}_4(\text{s})$ . Les auteurs obtiennent :  $C_p = 263,05 \text{ J}/(\text{mol.K})$  pour  $594,4\text{K} \leq T \leq 692,7\text{K}$ . Nous avons supposé que cette expression est valable pour  $298,15\text{K} \leq T \leq T_f^\circ(\text{K}_2\text{MgCl}_4(\text{s}))$ .

[73 Hol-a] et [81 Hat] ont mesuré l'enthalpie de fusion  $\Delta H_f^\circ$  de  $\text{K}_2\text{MgCl}_4$ , respectivement par calorimétrie de chute et calorimétrie différentielle (DSC). Les valeurs obtenues sont  $44,98(\pm 0,84) \text{ kJ/mol}$  et  $37,24 \text{ kJ/mol}$ . Dans le cadre de notre optimisation, nous avons obtenu  $\Delta H_f^\circ \sim 44,74 \text{ kJ/mol}$ .

Propriétés thermodynamiques du composé intermédiaire  $\text{KMgCl}_3(\text{s})$  :

[85 Sei] a mesuré les enthalpies de mise en solution à  $298,15\text{K}$  de  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{KCl}$  et  $\text{KMgCl}_3$ . Les auteurs ont ainsi pu déterminer la variation d'enthalpie à  $298,15\text{K}$  liée à la réaction suivante : (2)  $\text{KCl}(\text{s}) + \text{MgCl}_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{KMgCl}_3(\text{s})$ . La valeur obtenue est de  $-9,90 \text{ kJ/mol}$ . En utilisant les valeurs de  $\Delta H_{298}^\circ$  pour  $\text{KCl}(\text{s})$  et  $\text{MgCl}_2(\text{s})$  indiquées par [85 Cha], il est possible d'évaluer  $\Delta H_{298}^\circ(\text{KMgCl}_3(\text{s}))$ . On obtient finalement :  $-1088200 \text{ J/mol}$ . En utilisant des données thermodynamiques issues de la littérature, [73 Hol-b] a calculé la variation d'enthalpie à  $298,15\text{K}$  liée à la réaction (2). La valeur obtenue est de  $-15,48 \text{ kJ/mol}$ . On peut en déduire que :  $\Delta H_{298}^\circ(\text{KMgCl}_3(\text{s})) = -1093781 \text{ J/mol}$ . Remarquons que les deux valeurs obtenues pour  $\Delta H_{298}^\circ(\text{KMgCl}_3(\text{s}))$  ne sont pas trop éloignées l'une de l'autre.

$S_{298}^\circ(\text{KMgCl}_3(\text{s}))$  étant inconnue, nous avons décidé de l'optimiser.

[73 Hol-a] a mesuré par calorimétrie de chute la capacité calorifique de  $\text{KMgCl}_3(\text{s})$ . Les auteurs obtiennent :  $C_p = 157,65 \text{ J}/(\text{mol.K})$  pour  $695,5\text{K} \leq T \leq 748,7\text{K}$ . [60 Kel]



propose l'expression suivante :  $108,45 + 0,0736T$  J/(mol.K). Nous avons choisi d'utiliser l'expression de [73 Hol-a], en la supposant valable pour  $298,15\text{K} \leq T \leq T_f^\circ(\text{KMgCl}_3(\text{s}))$ .

[73 Hol-a] et [81 Hat] ont mesuré l'enthalpie de fusion  $\Delta H_f^\circ$  de  $\text{KMgCl}_3$ , respectivement par calorimétrie de chute et calorimétrie différentielle (DSC). Les valeurs obtenues sont  $43,10(\pm 0,42)$  kJ/mol et 33,05 kJ/mol. D'autre part, la valeur indiquée par [60 Kel] est de 53,09 kJ/mol. Dans le cadre de notre optimisation, nous avons obtenu  $\Delta H_f^\circ \sim 43,98$  kJ/mol.

#### Discussion :

Dans un premier temps, nous avons utilisé pour  $\Delta H_{298}^\circ(\text{K}_2\text{MgCl}_4(\text{s}))$  et  $\Delta H_{298}^\circ(\text{KMgCl}_3(\text{s}))$  les valeurs issues des mesures de [85 Sei]. Nous avons alors obtenu un composé  $\text{K}_2\text{MgCl}_4$  thermodynamiquement instable à basse température. La décomposition eutectoïde observée ( $\text{K}_2\text{MgCl}_4(\text{s}) \leftrightarrow \text{KCl}(\text{s}) + \text{KMgCl}_3(\text{s})$ ) n'a a priori aucune raison d'être; aussi, avons-nous décidé d'optimiser  $\Delta H_{298}^\circ$  (en plus de  $S_{298}^\circ$ ) pour chacun des deux composés intermédiaires. Les résultats obtenus sont les suivants :

* composé $\text{K}_2\text{MgCl}_4(\text{s})$ :	$\Delta H_{298}^\circ = -1550013$	J/mol
	$S_{298}^\circ = 216,8$	J/(mol.K)
* composé $\text{KMgCl}_3(\text{s})$ :	$\Delta H_{298}^\circ = -1100924$	J/mol
	$S_{298}^\circ = 162,3$	J/(mol.K)

Les valeurs optimisées de  $\Delta H_{298}^\circ$  sont en assez bon accord avec celles calculées par [73 Hol-b]. De plus, les composés stoechiométriques correspondants sont thermodynamiquement stables à basse température.

Le diagramme de phases calculé est représenté à la figure 3.23. Les principaux points caractéristiques de ce diagramme sont rassemblés dans le tableau 3.8. Pour une fraction

molaire de  $\text{MgCl}_2$  supérieure à 0,6, les seuls points de liquidus disponibles sont ceux de [48 Kle] et [93 Per]. Nous avons tenté de les reproduire; ce qui explique que la composition calculée de l'eutectique liquide  $\leftrightarrow \text{KMgCl}_3(\text{s}) + \text{MgCl}_2(\text{s})$  soit éloignée de la composition expérimentale de [72 Grj].

**Tableau 3.8 : Principaux points caractéristiques du diagramme de phases pour le système binaire  $\text{KCl-MgCl}_2$**

Point caractéristique	Fraction molaire $x_{\text{MgCl}_2}$	Température T (°C)	Source
Eutectique liquide $\leftrightarrow \text{KCl}(\text{s}) + \text{K}_2\text{MgCl}_4(\text{s})$	0,30	430	[48 Kle]
	0,315	426	[72 Grj]
	0,31	427	[93 Per]
	<b>0,308</b>	<b>427,6</b>	<b>calcul</b>
Point de fusion de $\text{K}_2\text{MgCl}_4(\text{s})$	0,333	433	[48 Kle]
	0,333	431,2	[72 Grj]
	0,333	431,9	[73 Hol-a]
	0,333	414,9	[81 Hat]
	0,333	428	[93 Per]
	<b>0,333</b>	<b>430,3</b>	<b>calcul</b>
Eutectique liquide $\leftrightarrow \text{K}_2\text{MgCl}_4(\text{s}) + \text{KMgCl}_3(\text{s})$	0,36	431	[48 Kle]
	0,365	428	[72 Grj]
	<b>0,359</b>	<b>427,5</b>	<b>calcul</b>
Point de fusion de $\text{KMgCl}_3(\text{s})$	0,5	488	[48 Kle]
	0,5	486,9	[60 Kel]
	0,5	484,8	[72 Grj]
	0,5	481,9	[73 Hol-a]
	0,5	480,9	[81 Hat]
	0,5	488,5	[93 Per]
	<b>0,5</b>	<b>487,3</b>	<b>calcul</b>
Eutectique liquide $\leftrightarrow \text{KMgCl}_3(\text{s}) + \text{MgCl}_2(\text{s})$	0,60	470	[48 Kle]
	0,555	467	[72 Grj]
	0,57	470	[93 Per]
	<b>0,594</b>	<b>464,7</b>	<b>calcul</b>

### 3.7.2 Activité de KCl dans le liquide

[72 Ost] et [74 Ega] ont mesuré l'activité de KCl dans le liquide, respectivement à 800°C et 725°C. Ils ont tous deux effectué des mesures de force électromotrice (f.e.m) à l'aide d'une cellule du type C,  $\text{Cl}_2(\text{g}) | \text{KCl}(\text{l}) | \text{K}^+ \text{« verre »} | \text{KCl-MgCl}_2(\text{l}) | \text{Cl}_2(\text{g})$ , C. De même que pour le système binaire NaCl-MgCl<sub>2</sub>, les données de [72 Ost] ont été privilégiées pour l'optimisation de la phase liquide. L'activité de KCl dans le liquide, calculée à 800°C, est représentée à la figure 3.24.

### 3.7.3 Activité de MgCl<sub>2</sub> dans le liquide

[65 Nei] et [69 Ike] ont mesuré l'activité de MgCl<sub>2</sub> dans le liquide à 800°C. Ils ont tous deux effectué des mesures de force électromotrice (f.e.m) à l'aide d'une cellule du type Mg-Bi(l) | MgCl<sub>2</sub>-KCl(l) | Cl<sub>2</sub>(g), C. De même que pour le système binaire NaCl-MgCl<sub>2</sub>, les données de [69 Ike] ont été privilégiées pour optimiser le liquide. L'activité de MgCl<sub>2</sub> dans le liquide, calculée à 800°C, est représentée à la figure 3.25. Le coefficient d'activité de MgCl<sub>2</sub> dans le liquide, calculé à cette même température, est représenté à la figure 3.26.

### 3.7.4 Enthalpie de mélange $\Delta H^m$ du liquide

[66 Kle] a mesuré calorimétriquement l'enthalpie de mélange  $\Delta H^m$  du liquide à 800°C. De même que pour le système binaire NaCl-MgCl<sub>2</sub>, les résultats de [66 Kle] ont été utilisés pour optimiser le liquide. L'enthalpie de mélange calculée à 800°C est représentée à la

figure 3.27. Le paramètre  $\frac{\Delta H^m}{x_{\text{MgCl}_2} (1 - x_{\text{MgCl}_2})}$  est représenté à la figure 3.22 pour chacun

des systèmes binaires KCl-MgCl<sub>2</sub> et NaCl-MgCl<sub>2</sub>. Ces courbes mettent en évidence un maximum d'ordonnement dans le liquide à une composition  $x_{\text{MgCl}_2}$  voisine de  $\frac{1}{3}$ .

### 3.7.5 Résultats de l'optimisation

Les paramètres obtenus pour la phase liquide sont les suivants :

$$Z_{AB} = 3 \text{ et } Z_{BA} = 6 \quad (A \equiv \text{KCl et } B \equiv \text{MgCl}_2)$$

$$\omega = -17497,41 - 1026,09x_{AA} - 14800,96x_{BB} \quad \text{J/mol}$$

Pour choisir les paramètres  $Z_{AB}$  et  $Z_{BA}$ , nous avons utilisé, de même que pour le système binaire NaCl-MgCl<sub>2</sub>, le critère suivant :  $\frac{Z_{BA}}{Z_{AB}} = \frac{1 - x_{\text{MgCl}_2}}{x_{\text{MgCl}_2}}$ , où  $x_{\text{MgCl}_2}$  désigne la composition correspondant à l'ordonnement maximal dans le liquide. D'après [66 Kle], le minimum de la courbe  $\Delta S$  pour la phase liquide, à 800°C, correspond à la composition  $x_{\text{MgCl}_2} = \frac{1}{3}$ . On obtient donc  $Z_{BA} = 2 \times Z_{AB}$ .

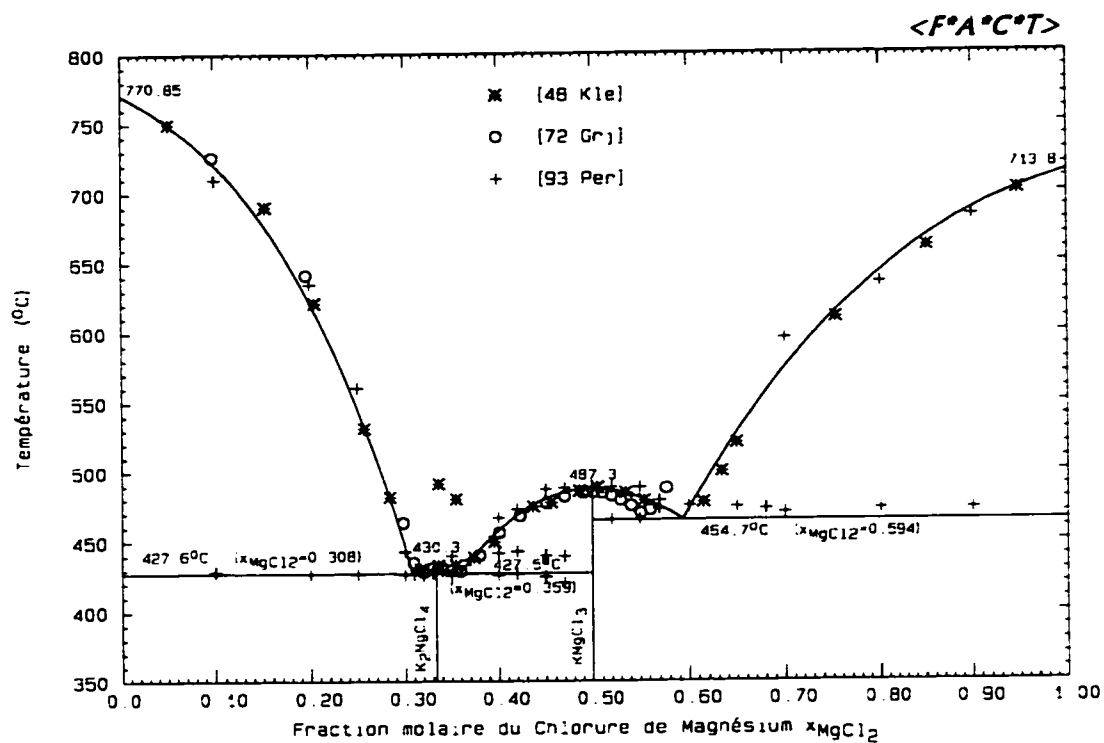


Figure 3.23 : Diagramme de phases KCl-MgCl<sub>2</sub> calculé.

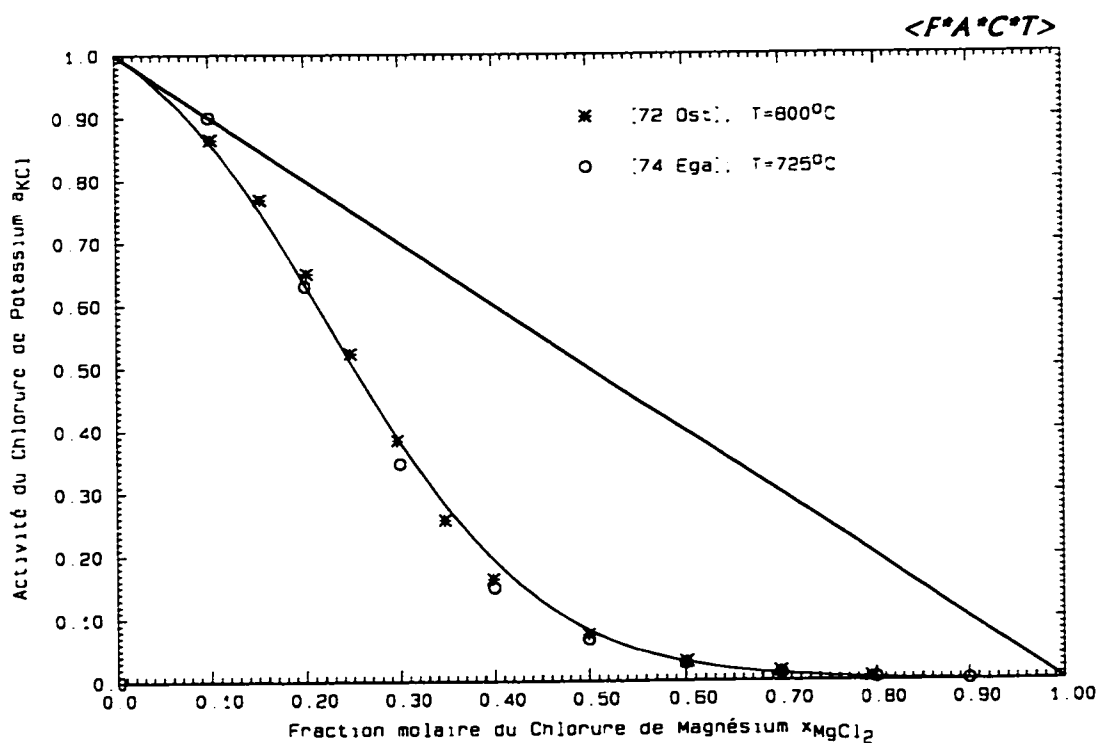


Figure 3.24 : Activité de KCl calculée à 800°C pour KCl-MgCl<sub>2</sub> liq.

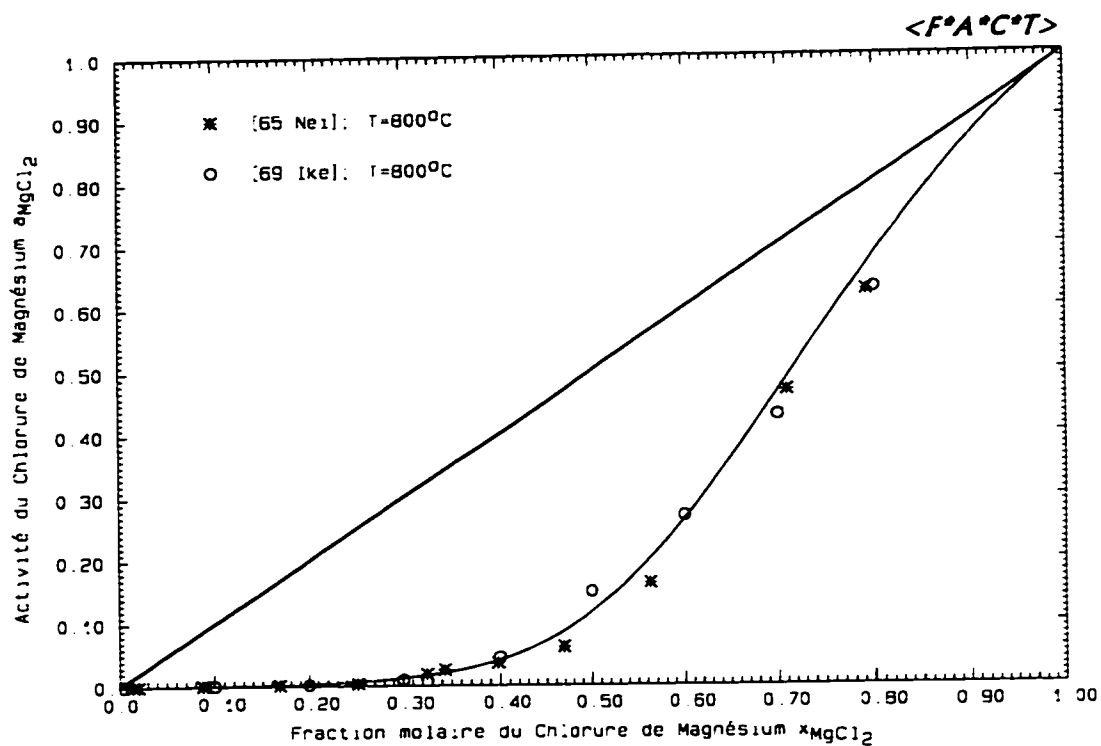


Figure 3.25 : Activité de  $\text{MgCl}_2$  calculée à 800°C pour  $\text{KCl-MgCl}_2$  liq.

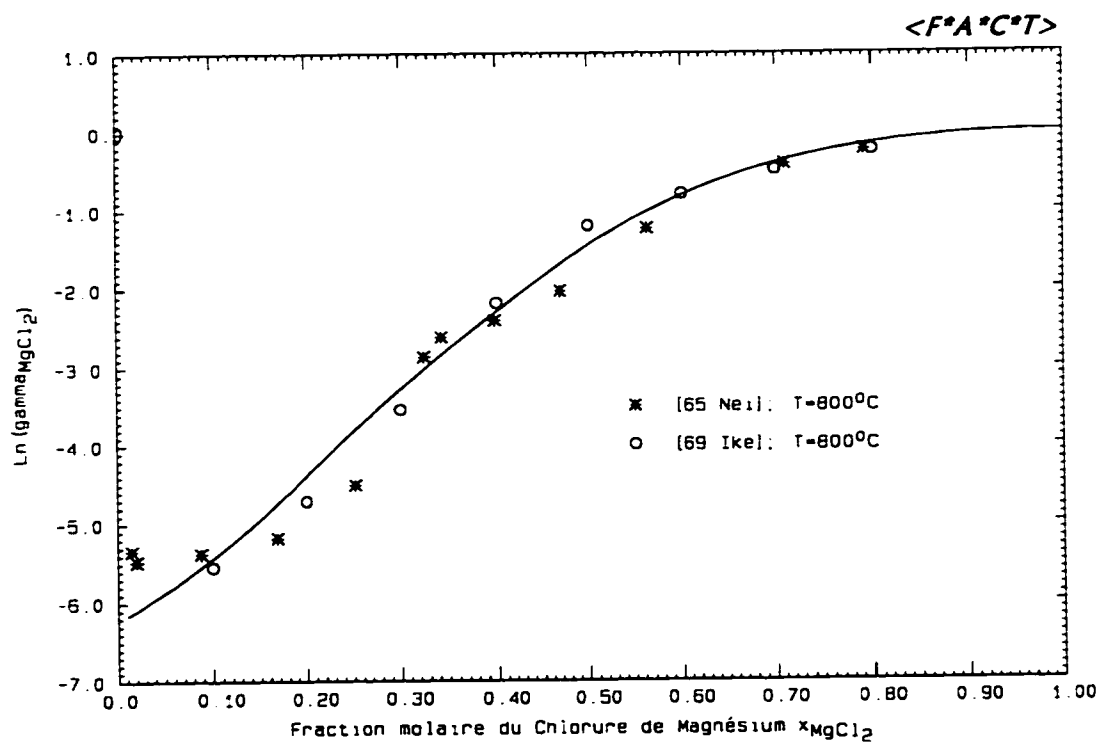


Figure 3.26 : Coefficient d'activité de  $\text{MgCl}_2$  calculé à 800°C pour  $\text{KCl-MgCl}_2$  liq.

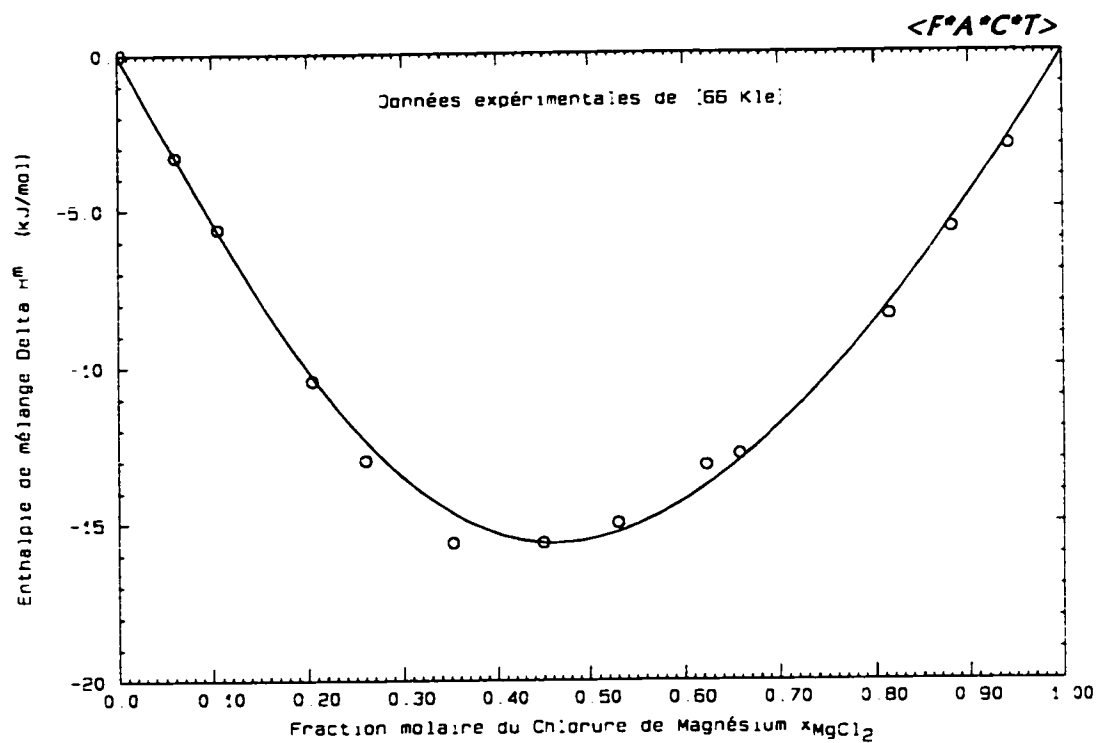


Figure 3.27 : Enthalpie de mélange calculée à 800°C pour KCl-MgCl<sub>2</sub> liquide.

### 3.8 Système ternaire NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub>

Les données expérimentales considérées sont celles de [94 Dav] et [65 Nei]. Ces derniers ont mesuré l'activité de MgCl<sub>2</sub> dans des solutions liquides NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub>. Ils ont tous deux effectué des mesures de force électromotrice (f.e.m) à l'aide d'une cellule du type (-) C, Mg-Bi(l) | MgCl<sub>2</sub>-NaCl-KCl(l) | Cl<sub>2</sub>(g), C (+).

En ce qui concerne les données de [94 Dav], nous avons considéré une température de 727°C (valeur située à peu près au centre du domaine de températures exploré pour chaque composition du liquide). Pour chaque composition étudiée, [94 Dav] a déterminé  $\Delta\bar{H}_{\text{MgCl}_2}$  et  $\Delta\bar{S}_{\text{MgCl}_2}$  à partir de la courbe expérimentale  $E=f(T)$  (E désignant la différence de potentiel mesurée). On peut écrire :

$$\Delta\bar{G}_{\text{MgCl}_2} = RT \ln(a_{\text{MgCl}_2}) = \Delta\bar{H}_{\text{MgCl}_2} - T\Delta\bar{S}_{\text{MgCl}_2}; \text{ ce qui implique que :}$$

$$a_{\text{MgCl}_2} = \exp\left[\frac{1}{R}\left(\frac{\Delta\bar{H}_{\text{MgCl}_2}}{T} - \Delta\bar{S}_{\text{MgCl}_2}\right)\right]. \text{ [94 Dav] a mesuré l'activité de MgCl}_2 \text{ dans le}$$

liquide plus particulièrement pour deux valeurs du rapport  $\frac{x_{\text{KCl}}}{x_{\text{NaCl}} + x_{\text{KCl}}}$  : 0,333 et 0,667.

Les calculs dans le système ternaire ont été réalisés simplement en interpolant les paramètres  $\omega$  et  $\eta$  des trois systèmes binaires KCl-NaCl, NaCl-MgCl<sub>2</sub> et KCl-MgCl<sub>2</sub>. La méthode utilisée est l'interpolation asymétrique. **Aucun** terme ternaire n'a été utilisé. Les valeurs expérimentales et calculées de  $\Delta\bar{G}_{\text{MgCl}_2}$  à 727°C sont rassemblées dans le tableau 3.9. Les différentes compositions sont exprimées en fractions molaires. L'enthalpie libre molaire partielle de MgCl<sub>2</sub> calculée à 727°C pour différentes valeurs du rapport

$$\frac{x_{\text{KCl}}}{x_{\text{NaCl}} + x_{\text{KCl}}} \text{ est représentée à la figure 3.28.}$$



**Tableau 3.9 : Enthalpie libre molaire partielle de  $\text{MgCl}_2$  à  $727^\circ\text{C}$  dans des solutions liquides ternaires  $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2$**

$\frac{x_{\text{KCl}}}{x_{\text{NaCl}} + x_{\text{KCl}}}$	$x_{\text{MgCl}_2}$	$x_{\text{NaCl}}$	$x_{\text{KCl}}$	Valeur expérimentale de $\Delta \bar{G}_{\text{MgCl}_2}$ en J/mol ([94 Dav])	Valeur calculée de $\Delta \bar{G}_{\text{MgCl}_2}$ (J/mol)
0,333	0,10	0,6	0,3	-56647	-51802
	0,20	0,533	0,267	-41295	-39528
	0,35	0,433	0,217	-25181	-24536
	0,50	0,333	0,167	-14833	-13593
	0,70	0,2	0,1	-6069	-5108
0,667	0,10	0,3	0,6	-65707	-59744
	0,20	0,267	0,533	-48360	-45748
	0,35	0,217	0,433	-30065	-28779
	0,50	0,167	0,333	-17425	-16057
	0,70	0,1	0,2	-7076	-5830
0,60	0,11	0,356	0,534	-58989	-56572
0,38	0,123	0,5437	0,3333	-51676	-49689

Les mesures de [65 Nei] ont été réalisées à  $800^\circ\text{C}$ . Les proportions relatives de chlorure de sodium et de chlorure de potassium sont celles correspondant à l'azéotrope du système binaire  $\text{KCl-NaCl}$  (c'est-à-dire  $x_{\text{NaCl}}=1,043x_{\text{KCl}}$ ). Les valeurs expérimentales et calculées de  $\Delta \bar{G}_{\text{MgCl}_2}$  à  $800^\circ\text{C}$  sont rassemblées dans le tableau 3.10. Les différentes compositions sont là encore exprimées en fractions molaires. L'enthalpie libre molaire partielle de  $\text{MgCl}_2$  calculée à  $800^\circ\text{C}$  pour différentes valeurs du rapport  $\frac{x_{\text{KCl}}}{x_{\text{NaCl}} + x_{\text{KCl}}}$  est représentée à la figure 3.29.

**Tableau 3.10 : Enthalpie libre molaire partielle de  $\text{MgCl}_2$  à  $800^\circ\text{C}$  dans des solutions liquides ternaires  $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2$**

$x_{\text{MgCl}_2}$	$x_{\text{NaCl}}$	$x_{\text{KCl}}$	Valeur expérimentale de $\Delta \bar{G}_{\text{MgCl}_2}$ en J/mol ([65 Nei])	Valeur calculée de $\Delta \bar{G}_{\text{MgCl}_2}$ (J/mol)
0,009	0,5059	0,4851	-84996	-83893
0,054	0,4830	0,4630	-68162	-65192
0,089	0,4651	0,4459	-63713	-58441
0,227	0,3946	0,3784	-43945	-39919
0,293	0,3609	0,3461	-35893	-32632
0,410	0,3012	0,2888	-21464	-21787
0,478	0,2665	0,2555	-17353	-16634
0,568	0,2205	0,2115	-14183	-11200
0,640	0,1838	0,1762	-8540	-7868
0,791	0,1067	0,1023	-2092	-3170

On constate que les résultats expérimentaux de [94 Dav] et [65 Nei] sont raisonnablement reproduits.

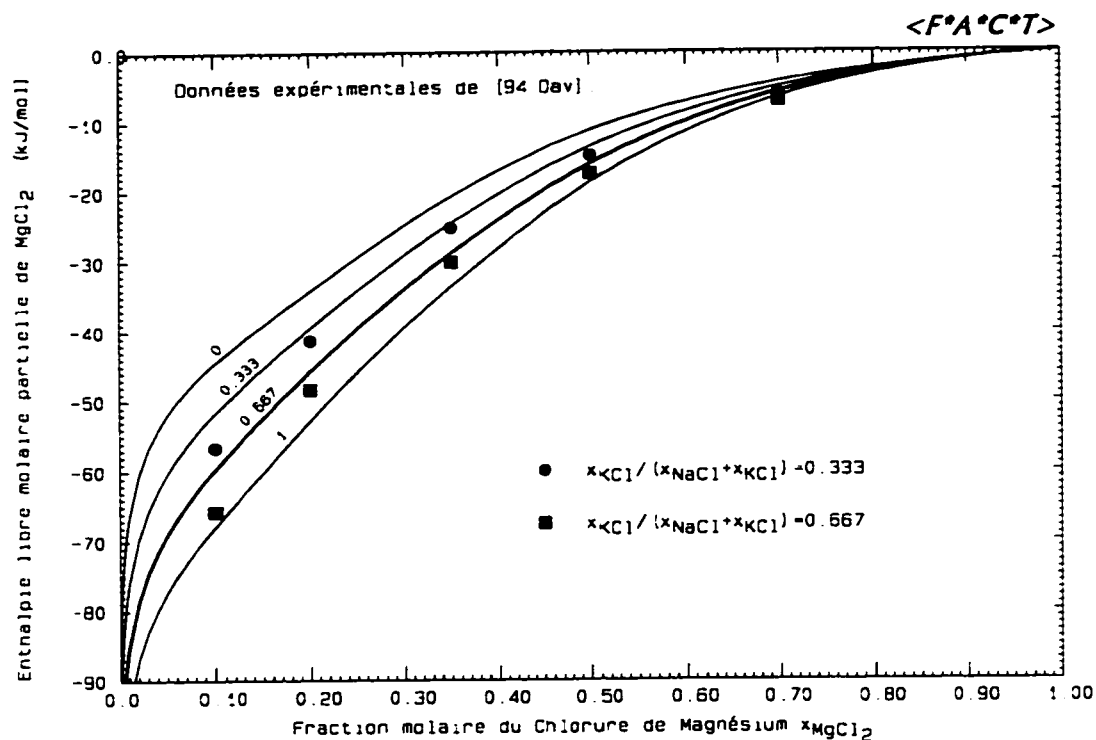


Figure 3.28 : Enthalpie libre molaire partielle de  $\text{MgCl}_2$  calculée à  $727^\circ\text{C}$  pour  $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2$  liquide.

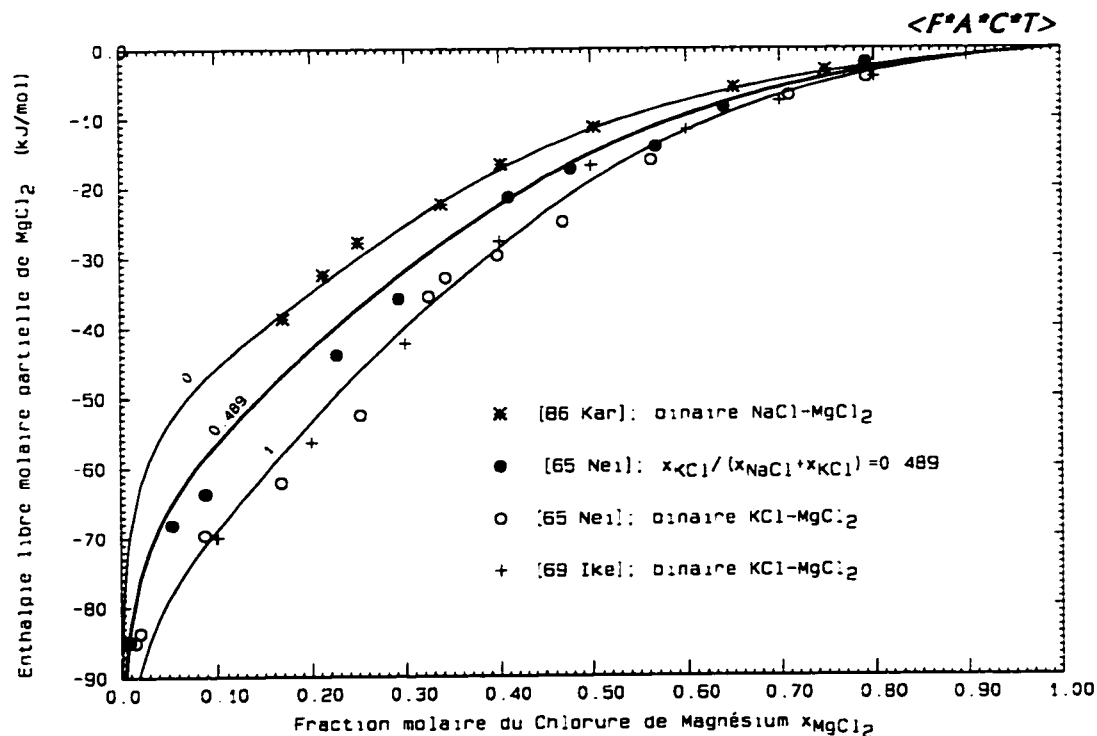


Figure 3.29 : Enthalpie libre molaire partielle de  $\text{MgCl}_2$  calculée à  $800^\circ\text{C}$  pour  $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2$  liquide.

### 3.9 Système binaire NaCl-FeCl<sub>2</sub>

#### 3.9.1 Diagramme de phases pour le système binaire NaCl-FeCl<sub>2</sub>

D'après [66 Gal], il se forme un composé intermédiaire (Na<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>(s)), ayant une fusion incongruente à 400°C. Aucune transformation polymorphique n'a été observée. Les auteurs ont observé un eutectique liquide  $\leftrightarrow$  NaCl(s) + FeCl<sub>2</sub>(s), correspondant à la composition (dans le liquide)  $x_{\text{FeCl}_2}=0,44$  et à la température  $T=374^\circ\text{C}$ . D'après les points expérimentaux obtenus par [66 Gal], le composé intermédiaire Na<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>(s) est thermodynamiquement instable en-dessous de 374°C et subit la décomposition péritectique  $\text{Na}_2\text{FeCl}_4(\text{s}) \leftrightarrow \text{NaCl}(\text{s}) + \text{liquide}$  à 400°C; ce qui paraît improbable. [60 Ion] n'a pas mis en évidence expérimentalement ce composé. Nous avons donc décidé de ne pas le prendre en compte, d'autant plus que, s'il existait effectivement, il n'aurait d'influence que sur une petite partie du liquidus. D'après [60 Ion] et [72 Bur], il existe un eutectique liquide  $\leftrightarrow$  NaCl(s) + FeCl<sub>2</sub>(s), correspondant à la composition (dans le liquide)  $x_{\text{FeCl}_2}=0,44$  et à la température  $T=370^\circ\text{C}$ . Les caractéristiques de l'eutectique calculé sont les suivantes :  $x_{\text{FeCl}_2}=0,434$  et  $T=370,1^\circ\text{C}$ . Le diagramme de phases calculé est représenté à la figure 3.30.

#### 3.9.2 Activité de FeCl<sub>2</sub> dans le liquide

[66 Küh] a mesuré l'activité de FeCl<sub>2</sub> dans le liquide à 820°C et 920°C. Le coefficient d'activité de FeCl<sub>2</sub> dans le liquide, calculé à ces deux températures, est représenté à la figure 3.31. Les valeurs d'activité expérimentales de [66 Küh], peu nombreuses, ont a priori une précision limitée. Les solutions liquides étudiées par [66 Küh] sont relativement diluées en FeCl<sub>2</sub> ( $x_{\text{FeCl}_2} < 0,05$ ). Ainsi, pour une température donnée, le coefficient d'activité de FeCl<sub>2</sub> devrait peu varier avec la composition sur le domaine considéré. Les points expérimentaux de [66 Küh] ne vérifient pas cette tendance, contrairement aux

courbes calculées. On constate néanmoins, sur la figure 3.31, que l'ordre de grandeur du coefficient d'activité expérimental de  $\text{FeCl}_2$  est bien reproduit pour une fraction molaire de chlorure ferreux inférieure à 0,019.

### 3.9.3 Enthalpie de mélange $\Delta H^m$ du liquide

[71 Pap] a mesuré calorimétriquement l'enthalpie de mélange  $\Delta H^m$  du liquide à 810°C. Les résultats de [71 Pap] ont été utilisés pour optimiser le liquide. L'enthalpie de mélange calculée à 810°C est représentée à la figure 3.32. Le paramètre  $\frac{\Delta H^m}{x_{\text{FeCl}_2}(1 - x_{\text{FeCl}_2})}$  est représenté à la figure 3.33 pour chacun des systèmes binaires  $\text{NaCl-FeCl}_2$  et  $\text{KCl-FeCl}_2$ . Ces courbes mettent en évidence un maximum d'ordonnement dans le liquide à une composition  $x_{\text{FeCl}_2}$  voisine de  $\frac{1}{3}$ .

### 3.9.4 Résultats de l'optimisation

Les paramètres obtenus pour la phase liquide sont les suivants :

$$Z_{AB} = 3 \text{ et } Z_{BA} = 6 \quad (A \equiv \text{NaCl et } B \equiv \text{FeCl}_2)$$

$$\omega = -10436,02 + 1710,71x_{AA} - 1105,79x_{BB} \quad \text{J/mol}$$

$$\eta = 6,090x_{BB} \quad \text{J/(mol.K)}$$

Pour choisir les paramètres  $Z_{AB}$  et  $Z_{BA}$ , nous avons utilisé le critère suivant :

$$\frac{Z_{BA}}{Z_{AB}} = \frac{1 - x_{\text{FeCl}_2}}{x_{\text{FeCl}_2}}, \text{ où } x_{\text{FeCl}_2} \text{ désigne la composition correspondant à l'ordonnement}$$

maximal dans le liquide. Diverses études (dont celle de [71 Pap]) ont mis en évidence

l'existence, dans le bain de sels fondus, de l'« anion complexe »  $\text{FeCl}_4^{2-}$ . Ainsi, l'espèce  $\text{Na}_2\text{FeCl}_4(\text{l})$  est formée; ce qui nous a amené à considérer que l'ordonnancement maximal dans le liquide correspond à la composition  $x_{\text{FeCl}_2} = \frac{1}{3}$ . On obtient donc  $Z_{\text{BA}} = 2 \times Z_{\text{AB}}$ .

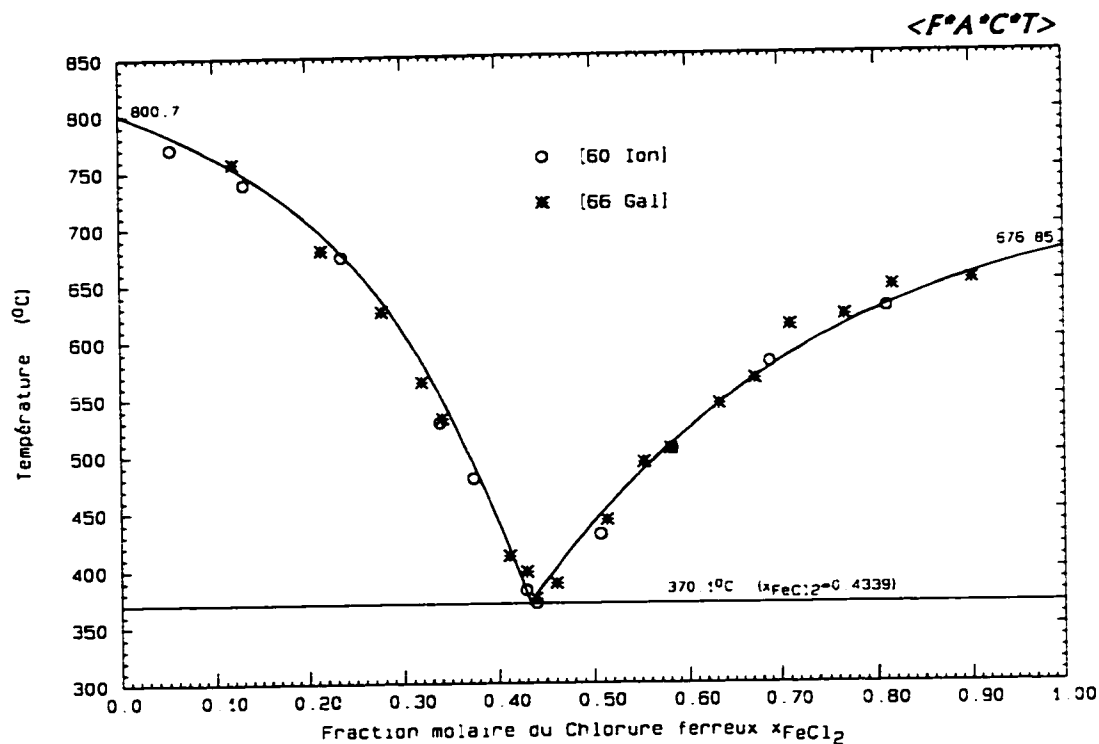


Figure 3.30 : Diagramme de phases NaCl-FeCl<sub>2</sub> calculé.

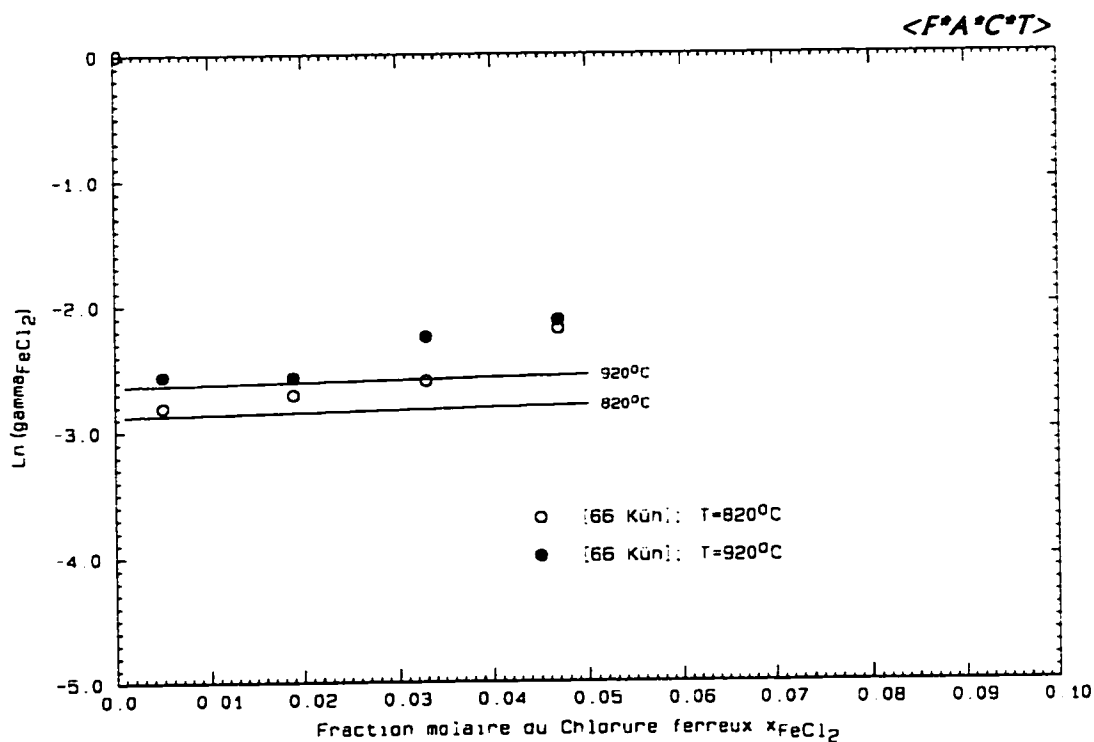


Figure 3.31 : Coefficient d'activité de FeCl<sub>2</sub> calculé pour NaCl-FeCl<sub>2</sub> liq.

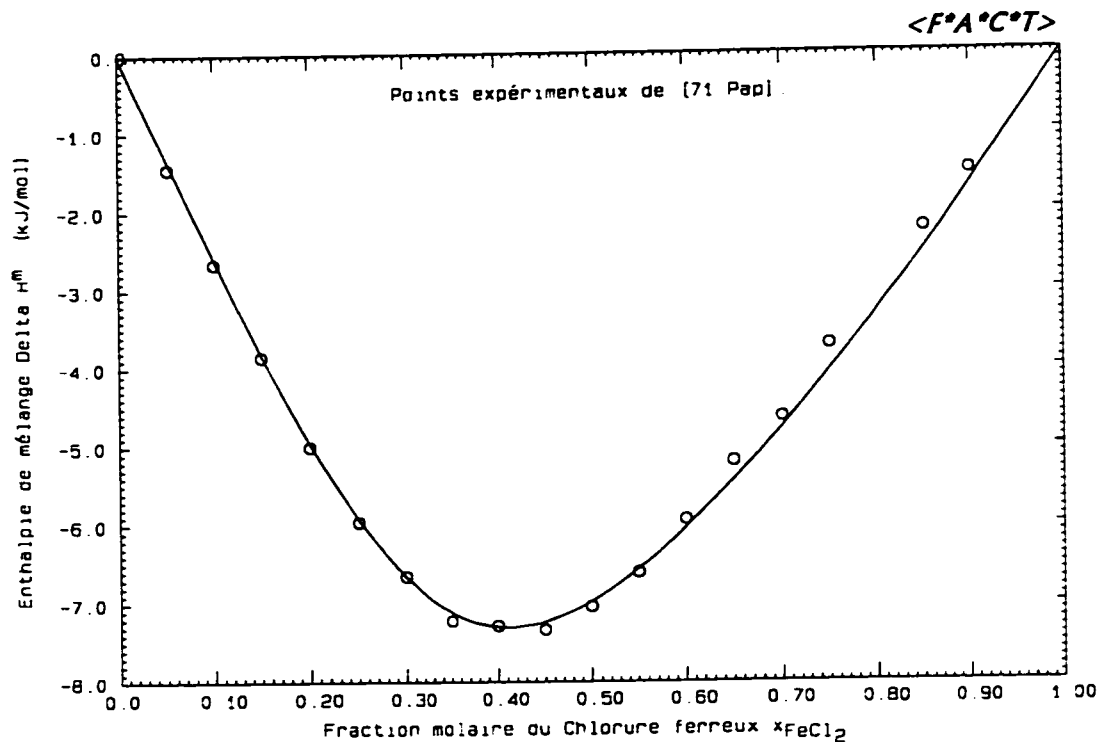


Figure 3.32 : Enthalpie de mélange calculée à 810°C pour NaCl-FeCl<sub>2</sub> liq.

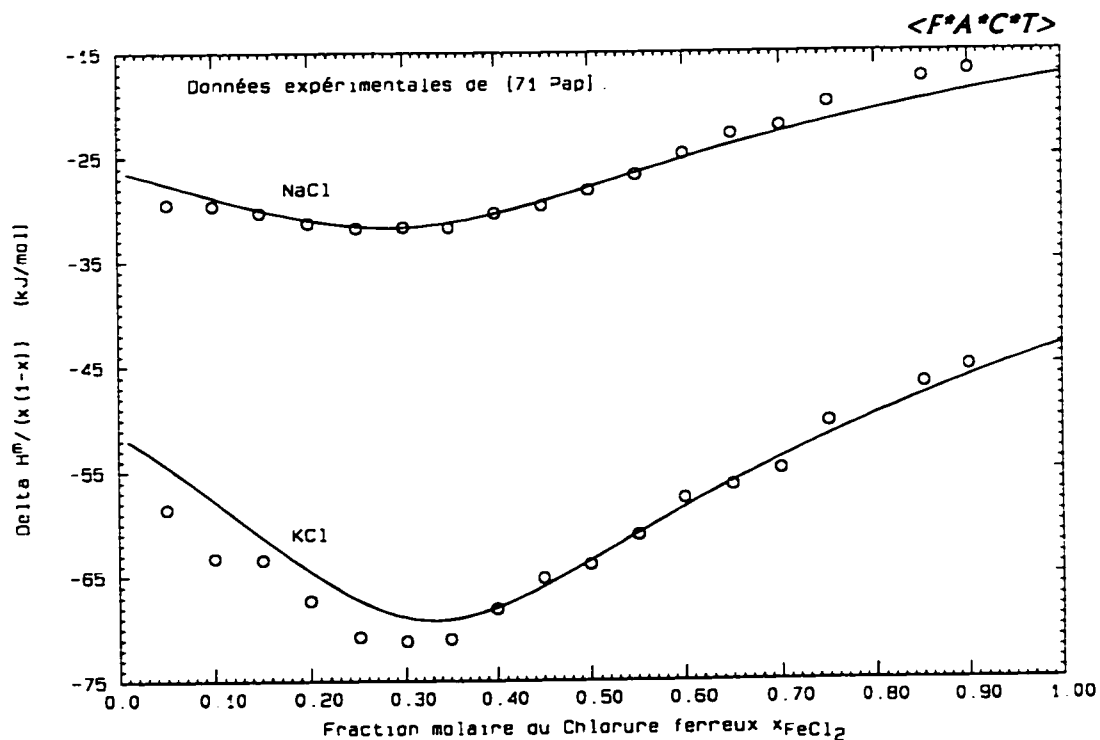


Figure 3.33 : Paramètre  $\Delta H^m / (x(1-x))$  calculé pour les liquides binaires NaCl-FeCl<sub>2</sub> et KCl-FeCl<sub>2</sub>.



### 3.10 Système binaire KCl-FeCl<sub>2</sub>

#### 3.10.1 Diagramme de phases pour le système binaire KCl-FeCl<sub>2</sub>

[57 Pin], [60 Ion] et [66 Gal] ont mis en évidence expérimentalement deux composés intermédiaires : K<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>(s) et KFeCl<sub>3</sub>(s).

##### Propriétés thermodynamiques du composé intermédiaire K<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>(s) :

Il s'agit d'un composé stoechiométrique à fusion incongruente; il subit la décomposition péritectique K<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>(s) ↔ KCl(s) + liquide. Nous n'avons pu trouver dans la littérature de données thermodynamiques pour ce composé. Les grandeurs thermodynamiques  $\Delta H_{298}^{\circ}$  et  $S_{298}^{\circ}$  ont donc été optimisées simultanément à partir de points du liquidus expérimentaux. Les valeurs obtenues sont les suivantes :

$\Delta H_{298}^{\circ} = -1224645 \text{ J/mol}$  et  $S_{298}^{\circ} = 306,9 \text{ J/(mol.K)}$ . Enfin, nous avons supposé que  $C_p(\text{K}_2\text{FeCl}_4(\text{s})) = 2 \times C_p(\text{KCl}(\text{s})) + C_p(\text{FeCl}_2(\text{s}))$ . L'expression obtenue est la suivante :  $C_p(T) = 162,835 + 5,77 \times 10^{-2}T + 622405,047T^{-2} - 2075,223T^{-1} \text{ J/(mol.K)}$  pour  $T \leq 950\text{K}$ .

D'après [57 Pin] et [66 Gal], il existe deux allotropes ( $\alpha$  et  $\beta$ ) pour le composé K<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>(s). En effet, les deux auteurs ont mis en évidence une transformation de phases  $\alpha(\text{s}) \leftrightarrow \beta(\text{s})$ . Les températures de transition expérimentales sont respectivement 260(±5)°C et 268(±2)°C. [60 Ion] a observé deux transitions de phases solide ↔ solide, respectivement à 240°C et 322°C. D'après les diagrammes de phases expérimentaux de [57 Pin], [60 Ion] et [66 Gal], la phase liquide ne peut coexister qu'avec une seule forme allotropique du composé K<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>(s). Aussi, pour optimiser le liquide, n'avons-nous pas pris en compte l'existence d'allotropes pour le composé K<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>(s).

### Propriétés thermodynamiques du composé intermédiaire $\text{KFeCl}_3(\text{s})$ :

Il s'agit d'un composé stoechiométrique à fusion congruente. Nous n'avons pu trouver dans la littérature de données thermodynamiques pour ce composé. Les grandeurs thermodynamiques  $\Delta H_{298}^\circ$  et  $S_{298}^\circ$  ont donc été optimisées simultanément à partir de points du liquidus expérimentaux. Les valeurs obtenues sont les suivantes :

$\Delta H_{298}^\circ = -782295 \text{ J/mol}$  et  $S_{298}^\circ = 224,9 \text{ J/(mol.K)}$ . Enfin, nous avons supposé que  $C_p(\text{KFeCl}_3(\text{s})) = C_p(\text{KCl}(\text{s})) + C_p(\text{FeCl}_2(\text{s}))$ . L'expression obtenue est la suivante (en  $\text{J/(mol.K)}$ ) :  $C_p(T) = 122,819 + 3,23 \times 10^{-2}T + 257560,247T^{-2} - 2075,223T^{-1}$  pour  $T \leq 950\text{K}$ .

D'après [57 Pin], [60 Ion] et [66 Gal], il existe deux allotropes ( $\alpha$  et  $\beta$ ) pour le composé  $\text{KFeCl}_3(\text{s})$ . En effet, les trois auteurs ont mis en évidence une transformation de phases  $\alpha(\text{s}) \leftrightarrow \beta(\text{s})$ . Les températures de transition expérimentales sont respectivement  $293(\pm 5)^\circ\text{C}$ ,  $305^\circ\text{C}$  et  $303(\pm 2)^\circ\text{C}$ . D'après les diagrammes de phases expérimentaux de [57 Pin], [60 Ion] et [66 Gal], la phase liquide ne peut coexister qu'avec une seule forme allotropique du composé  $\text{KFeCl}_3(\text{s})$ . Aussi, pour optimiser le liquide, n'avons-nous pas pris en compte l'existence d'allotropes pour le composé  $\text{KFeCl}_3(\text{s})$ .

### Discussion :

Le diagramme de phases calculé est représenté à la figure 3.34. On constate, sur cette figure, que les points expérimentaux de [60 Ion] sont généralement en désaccord avec ceux de [57 Pin] et [66 Gal]. Nous avons donc privilégié les données de [57 Pin] et [66 Gal] pour l'optimisation de la phase liquide. Les principaux points caractéristiques du diagramme de phases sont rassemblés dans le tableau 3.11.

**Tableau 3.11 : Principaux points caractéristiques du diagramme de phases  
pour le système binaire KCl-FeCl<sub>2</sub>**

Point caractéristique	Fraction molaire $x_{\text{FeCl}_2}$	Température T (°C)	Source
Péritectique K <sub>2</sub> FeCl <sub>4</sub> (s) ↔ KCl(s) + liquide	0,337(±0,003)	380(±1)	[57 Pin]
	-	367	[60 Ion]
	0,333	374(±2)	[66 Gal]
	<b>0,335</b>	<b>373,9</b>	<b>calcul</b>
Eutectique liquide ↔ K <sub>2</sub> FeCl <sub>4</sub> (s) + KFeCl <sub>3</sub> (s)	0,382	351(±1)	[57 Pin]
	0,398	340	[60 Ion]
	0,397	350(±2)	[66 Gal]
	<b>0,397</b>	<b>348,9</b>	<b>calcul</b>
Point de fusion de KFeCl <sub>3</sub> (s)	0,5	399(±1)	[57 Pin]
	0,5	385	[60 Ion]
	0,5	406(±2)	[66 Gal]
	0,5	400	[72 Vas]
	<b>0,5</b>	<b>399,0</b>	<b>calcul</b>
Eutectique liquide ↔ KFeCl <sub>3</sub> (s) + FeCl <sub>2</sub> (s)	0,542	393(±1)	[57 Pin]
	0,522	380	[60 Ion]
	0,53	390(±2)	[66 Gal]
	<b>0,555</b>	<b>388,7</b>	<b>calcul</b>

### 3.10.2 Activité de FeCl<sub>2</sub> dans le liquide

[66 Küh], [68 Ern] et [70 Jos] ont mesuré l'activité de FeCl<sub>2</sub> dans le liquide, respectivement à 820°C et 920°C, à 727°C et 777°C, et à 700°C. [68 Ern] a effectué des mesures de force électromotrice (f.e.m) à l'aide d'une cellule du type C(s), H<sub>2</sub>(g) + HCl(g) | FeCl<sub>2</sub>-KCl(l) | Fe(s). Les auteurs font remarquer que l'utilisation d'une cellule du type C(s), Cl<sub>2</sub>(g) | FeCl<sub>2</sub>-KCl(l) | Fe(s) ne serait pas envisageable car FeCl<sub>2</sub> pourrait être oxydé en FeCl<sub>3</sub> par Cl<sub>2</sub>(g). Ils ont donc utilisé un mélange gazeux H<sub>2</sub>/HCl de composition connue. La pression totale était variable d'une expérience à l'autre (typiquement entre 735,5 et 765,4 mm de mercure). Pour chaque composition du bain étudiée par [68 Ern],

nous avons considéré, pour optimiser le liquide, les mesures correspondant à la pression totale la plus élevée et la plus proche de la pression atmosphérique. Précisons enfin que [68 Ern] a rencontré des problèmes de reproductibilité pour les bains liquides riches en  $\text{FeCl}_2$ , pour lesquels il y avait une évaporation partielle du chlorure ferreux. Les résultats les plus satisfaisants ont été obtenus pour  $x_{\text{FeCl}_2} \leq 0,6$  et des températures n'excédant pas  $727^\circ\text{C}$ .

[70 Jos] a utilisé une cellule du type  $(-) \text{Fe(s)} | \text{FeCl}_2\text{-KCl(l)} || \text{FeCl}_2 | \text{Fe(s)} (+)$ . Les valeurs d'activité de [70 Jos] n'ont pas été considérées pour l'optimisation de la phase liquide car elles sont incompatibles avec l'ensemble des autres données expérimentales (points du liquidus, valeurs d'activité de  $\text{FeCl}_2$  dans le liquide et valeurs de l'enthalpie de mélange  $\Delta H^m$  du liquide). Le coefficient d'activité de  $\text{FeCl}_2$  dans le liquide, calculé à  $727^\circ\text{C}$ ,  $777^\circ\text{C}$ ,  $820^\circ\text{C}$  et  $920^\circ\text{C}$ , est représenté à la figure 3.35. Les valeurs expérimentales du coefficient d'activité sont reproduites de manière satisfaisante pour les températures  $727^\circ\text{C}$ ,  $820^\circ\text{C}$  et  $920^\circ\text{C}$ . A  $777^\circ\text{C}$ , le coefficient d'activité calculé est systématiquement plus élevé que le coefficient d'activité expérimental.

### 3.10.3 Enthalpie de mélange $\Delta H^m$ du liquide

[71 Pap] a mesuré calorimétriquement l'enthalpie de mélange  $\Delta H^m$  du liquide à  $810^\circ\text{C}$ . Les résultats de [71 Pap] ont été utilisés pour optimiser le liquide. L'enthalpie de mélange calculée à  $810^\circ\text{C}$  est représentée à la figure 3.36. Le paramètre  $\frac{\Delta H^m}{x_{\text{FeCl}_2} (1 - x_{\text{FeCl}_2})}$  est représenté à la figure 3.33 pour chacun des systèmes binaires  $\text{KCl-FeCl}_2$  et  $\text{NaCl-FeCl}_2$ . Ces courbes mettent en évidence un maximum d'ordonnancement dans le liquide à une composition  $x_{\text{FeCl}_2}$  voisine de  $\frac{1}{3}$ .

### 3.10.4 Résultats de l'optimisation

Les paramètres obtenus pour la phase liquide sont les suivants :

$$Z_{AB} = 3 \text{ et } Z_{BA} = 6 \quad (A \equiv \text{KCl et } B \equiv \text{FeCl}_2)$$

$$\omega = -19892,65 + 2786,56x_{AA} - 8879,62x_{BB} \quad \text{J/mol}$$

$$\eta = 7,082x_{BB} \quad \text{J/(mol.K)}$$

Pour choisir les paramètres  $Z_{AB}$  et  $Z_{BA}$ , nous avons utilisé, de même que pour le système

binaire NaCl-FeCl<sub>2</sub>, le critère suivant :  $\frac{Z_{BA}}{Z_{AB}} = \frac{1 - x_{\text{FeCl}_2}}{x_{\text{FeCl}_2}}$ , où  $x_{\text{FeCl}_2}$  désigne la composition

correspondant à l'ordonnement maximal dans le liquide. Diverses études (dont celle de [71 Pap]) ont mis en évidence l'existence, dans le bain de sels fondus, de l'« anion complexe » FeCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Ainsi, l'espèce K<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>(l) est formée; ce qui nous a amené à considérer que l'ordonnement maximal dans le liquide correspond à la composition

$x_{\text{FeCl}_2} = \frac{1}{3}$ . On obtient donc  $Z_{BA} = 2 \times Z_{AB}$ .

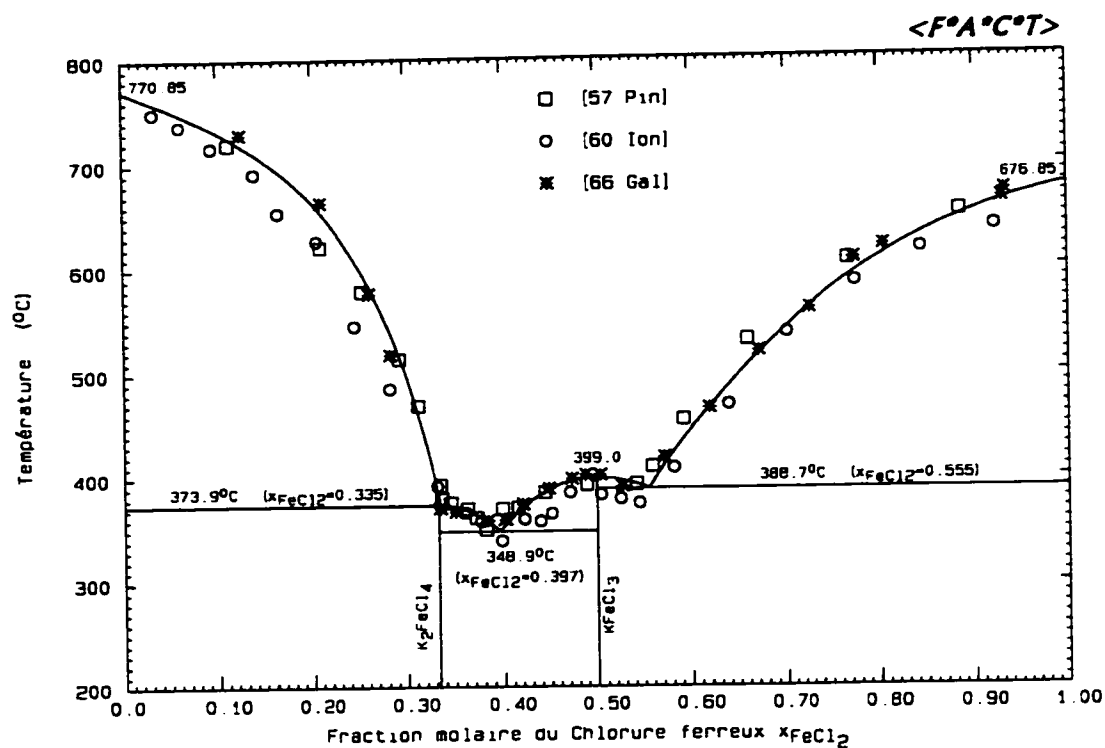


Figure 3.34 : Diagramme de phases KCl- $\text{FeCl}_2$  calculé.

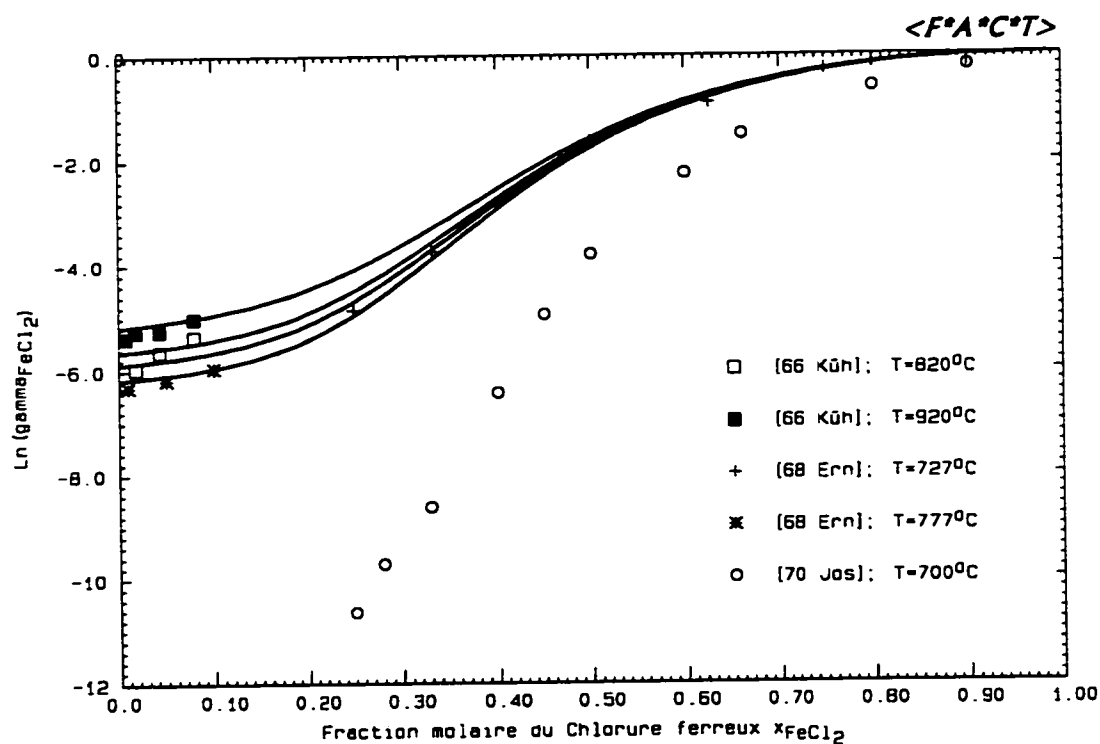


Figure 3.35 : Coefficient d'activité de  $\text{FeCl}_2$  calculé pour KCl- $\text{FeCl}_2$  liq.

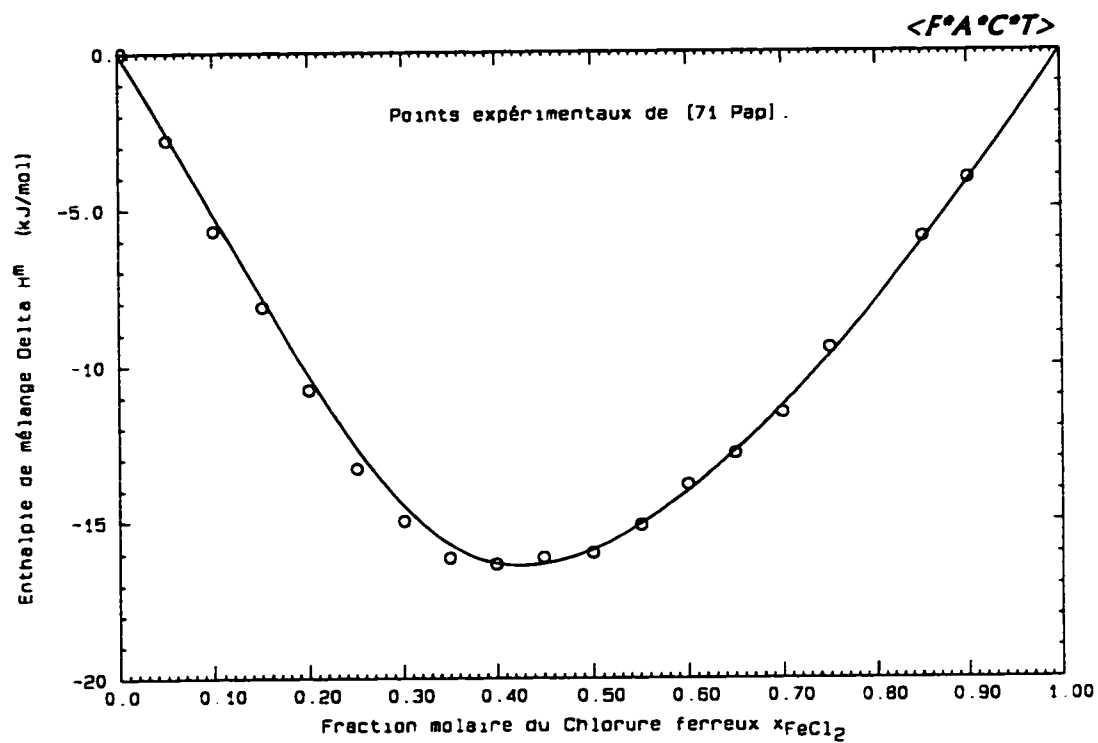


Figure 3.36 : Enthalpie de mélange calculée à 810°C pour KCl-FeCl<sub>2</sub> liq.

### 3.11 Système ternaire NaCl-KCl-FeCl<sub>2</sub>

Les données expérimentales considérées sont celles de [66 Küh]. Les auteurs ont mesuré, à 820°C et 920°C, l'activité de FeCl<sub>2</sub> dans des solutions liquides NaCl-KCl-FeCl<sub>2</sub> diluées en FeCl<sub>2</sub>; pour ce faire, ils ont effectué des mesures de force électromotrice (f.e.m) à l'aide d'une cellule électrochimique appropriée.

**Tableau 3.12 : Enthalpie libre molaire partielle de FeCl<sub>2</sub> à 820°C et 920°C dans des solutions liquides ternaires NaCl-KCl-FeCl<sub>2</sub>**

Température T (°C)	x <sub>FeCl<sub>2</sub></sub>	x <sub>NaCl</sub>	x <sub>KCl</sub>	Valeur expérimentale de $\Delta \bar{G}_{\text{FeCl}_2}$ en J/mol ([66 Küh])	Valeur calculée de $\Delta \bar{G}_{\text{FeCl}_2}$ (J/mol)
820	0,002	0,7665	0,2315	-92265	-88565
	0,003	0,2313	0,7657	-99974	-98588
	0,010	0,2297	0,7603	-86668	-87512
	0,011	0,7596	0,2294	-71623	-72884
	0,027	0,7473	0,2257	-62337	-64398
	0,028	0,2255	0,7465	-75490	-77779
	0,049	0,7304	0,2206	-55574	-58509
	0,052	0,2199	0,7281	-68132	-71575
920	0,002	0,7665	0,2315	-97663	-93653
	0,003	0,2313	0,7657	-103275	-103342
	0,010	0,2297	0,7603	-91072	-91266
	0,011	0,7596	0,2294	-75661	-76556
	0,027	0,7473	0,2257	-65998	-67312
	0,028	0,2255	0,7465	-78742	-80600
	0,049	0,7304	0,2206	-58310	-60885
	0,052	0,2199	0,7281	-71220	-73842

Les calculs dans le système ternaire ont été réalisés simplement en interpolant les paramètres  $\omega$  et  $\eta$  des trois systèmes binaires KCl-NaCl, NaCl-FeCl<sub>2</sub> et KCl-FeCl<sub>2</sub>. La méthode utilisée est l'interpolation asymétrique. Aucun terme ternaire n'a été utilisé.



Les valeurs expérimentales et calculées de  $\Delta \bar{G}_{\text{FeCl}_2}$  à 820°C et 920°C sont rassemblées dans le tableau 3.12. Les différentes compositions sont exprimées en fractions molaires. L'enthalpie libre molaire partielle de  $\text{FeCl}_2$  calculée à 820°C et 920°C pour différentes valeurs du rapport  $\frac{x_{\text{KCl}}}{x_{\text{NaCl}} + x_{\text{KCl}}}$  est représentée aux figures 3.37 et 3.38. On constate que les résultats expérimentaux de [66 Küh] sont raisonnablement reproduits.

### 3.12 Système binaire $\text{MgCl}_2\text{-AlCl}_3$

Les données expérimentales disponibles dans la littérature sont relativement limitées. Il s'agit essentiellement de points du liquidus, mesurés par [23 Ken] et [87 Ein]. Dans les deux cas, il s'agit d'une détermination visuelle; d'où une précision limitée des données. [23 Ken] et [87 Ein] indiquent tous deux l'existence d'un composé intermédiaire  $\text{MgAl}_2\text{Cl}_8(\text{s})$ . D'après [87 Ein], il existe un second composé intermédiaire, dont la structure n'a pu être déterminée ( $\text{MgAlCl}_3?$ ). Nous n'avons donc considéré, pour l'optimisation de la phase liquide, que le composé intermédiaire  $\text{MgAl}_2\text{Cl}_8(\text{s})$ .

Nous avons supposé que  $C_p(\text{MgAl}_2\text{Cl}_8(\text{s})) = C_p(\text{MgCl}_2(\text{s})) + 2 \times C_p(\text{AlCl}_3(\text{s}))$ .

L'expression obtenue est la suivante (en  $\text{J}/(\text{mol.K})$ ) :

$$C_p(T) = 184,55 + 0,197T - 1119428,78T^{-2} - 2,36 \times 10^{-6}T^2 + 84,01T^{-1} + 394,06T^{-0,5}$$

pour  $T \leq 1200\text{K}$ . Les grandeurs thermodynamiques  $\Delta H_{298}^\circ$  et  $S_{298}^\circ$  ont été simultanément optimisées à partir de points du liquidus expérimentaux. Les valeurs obtenues sont les suivantes :  $\Delta H_{298}^\circ = -2020386 \text{ J/mol}$  et  $S_{298}^\circ = 425,3 \text{ J}/(\text{mol.K})$ . Etant donnée l'absence de données pour le composé  $\text{MgAl}_2\text{Cl}_8(\text{s})$ , nous avons supposé que ce dernier a une fusion incongruente. D'après l'optimisation réalisée, lors d'un chauffage, il se produit à 264,9°C la réaction péritectique suivante :  $\text{MgAl}_2\text{Cl}_8(\text{s}) \leftrightarrow \text{MgCl}_2(\text{s}) + \text{liquide}$  (la composition du liquide étant  $x_{\text{AlCl}_3}=0,671$ ). Le diagramme de phases expérimental de [87

Ein] indique qu'il existe probablement un eutectique liquide  $\leftrightarrow \text{MgAl}_2\text{Cl}_8(\text{s}) + \text{AlCl}_3(\text{s})$ . Les caractéristiques approximatives de cet eutectique sont  $x_{\text{AlCl}_3}=0,905$  et  $T=189,0^\circ\text{C}$ . Les caractéristiques de l'eutectique calculé sont les suivantes :  $x_{\text{AlCl}_3}=0,911$  et  $T=188,9^\circ\text{C}$ .

Le diagramme de phases calculé est représenté à la figure 3.39. On constate que le diagramme de phases expérimental de [87 Ein] est bien reproduit pour  $x_{\text{AlCl}_3} \leq 0,5$  et  $x_{\text{AlCl}_3} \geq 0,7$ . Les auteurs indiquent que l'incertitude expérimentale est particulièrement élevée pour le domaine de composition  $0,5 \leq x_{\text{AlCl}_3} \leq 0,7$ .

Les paramètres obtenus pour la phase liquide sont les suivants :

$$Z_{AB} = 6 \text{ et } Z_{BA} = 3 \quad (A \equiv \text{MgCl}_2 \text{ et } B \equiv \text{AlCl}_3)$$

$$\omega = -14466,43 + 4680,65x_{AA} + 7468,57x_{AA}^2 + 3800,62x_{BB} \quad \text{J/mol}$$

Pour choisir les paramètres  $Z_{AB}$  et  $Z_{BA}$ , nous avons utilisé le critère suivant :

$$\frac{Z_{BA}}{Z_{AB}} = \frac{1 - x_{\text{AlCl}_3}}{x_{\text{AlCl}_3}}, \text{ où } x_{\text{AlCl}_3} \text{ désigne la composition correspondant à l'ordonnancement}$$

maximal dans le liquide. D'après les résultats expérimentaux de [87 Ein], le liquidus chute de manière importante au voisinage de la composition  $x_{\text{AlCl}_3} = \frac{2}{3}$ . Il semble donc

raisonnable de supposer que la formation de l'espèce  $\text{MgAl}_2\text{Cl}_8(\text{l})$  est favorisée. D'ailleurs, [87 Ein] indique que  $\text{MgAl}_2\text{Cl}_8(\text{l})$  et  $\text{MgAl}_3\text{Cl}_{11}(\text{l})$  sont les espèces majoritaires du bain de sels fondus. On obtient finalement  $Z_{AB} = 2 \times Z_{BA}$ .

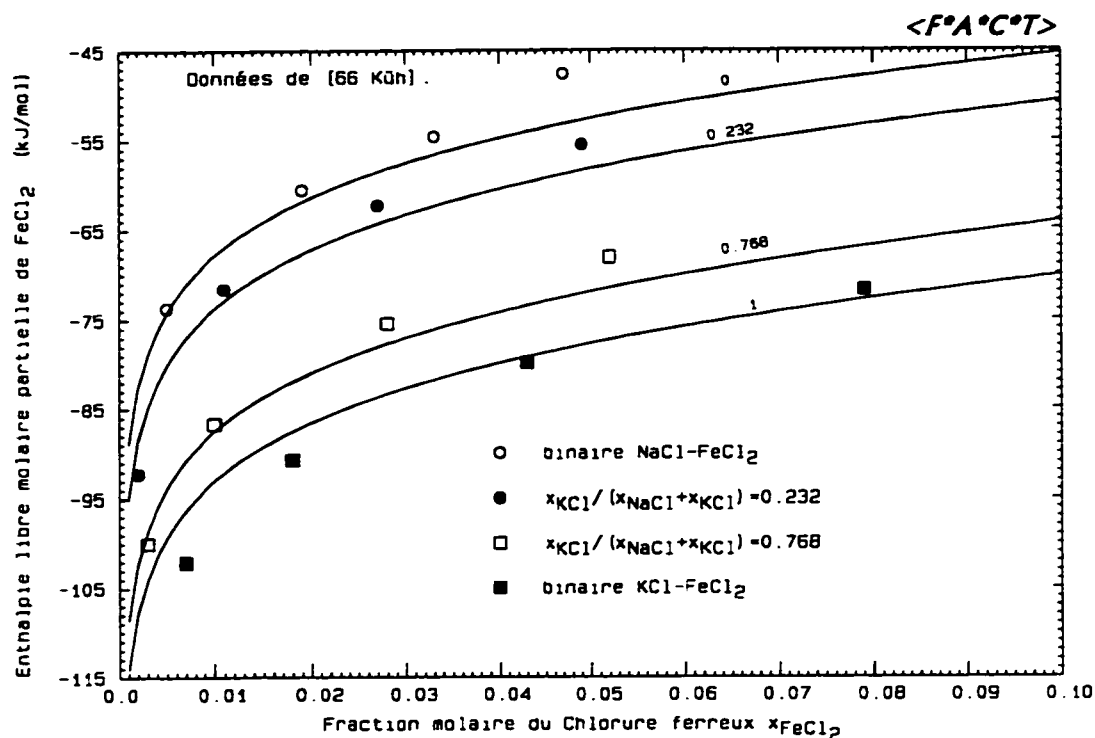


Figure 3.37 : Enthalpie libre molaire partielle de  $\text{FeCl}_2$  calculée à  $820^\circ\text{C}$  pour  $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{FeCl}_2$  liquide.

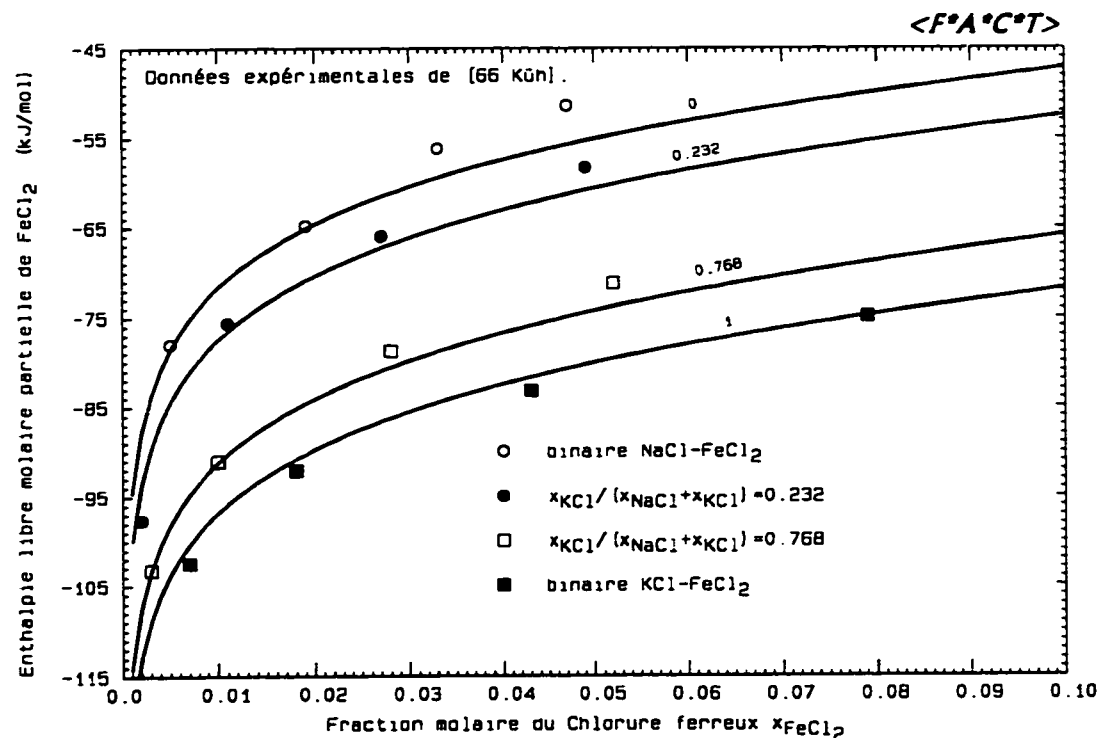


Figure 3.38 : Enthalpie libre molaire partielle de  $\text{FeCl}_2$  calculée à  $920^\circ\text{C}$  pour  $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{FeCl}_2$  liquide.

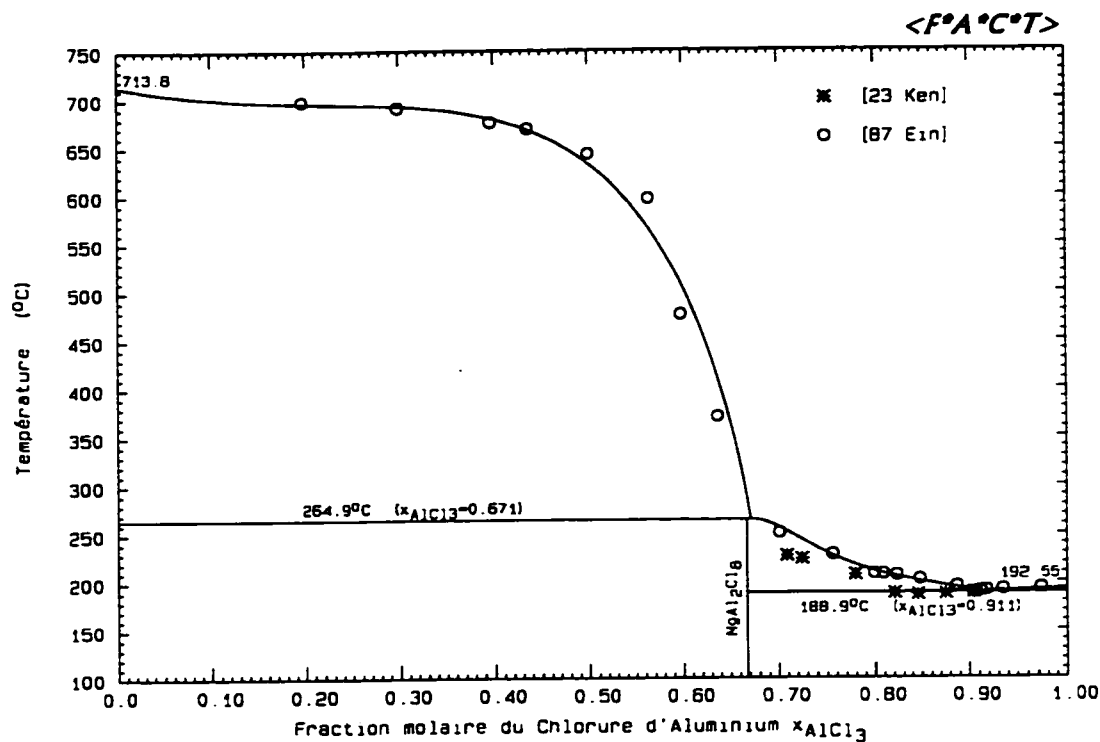


Figure 3.39 : Diagramme de phases  $\text{MgCl}_2\text{-AlCl}_3$  calculé.

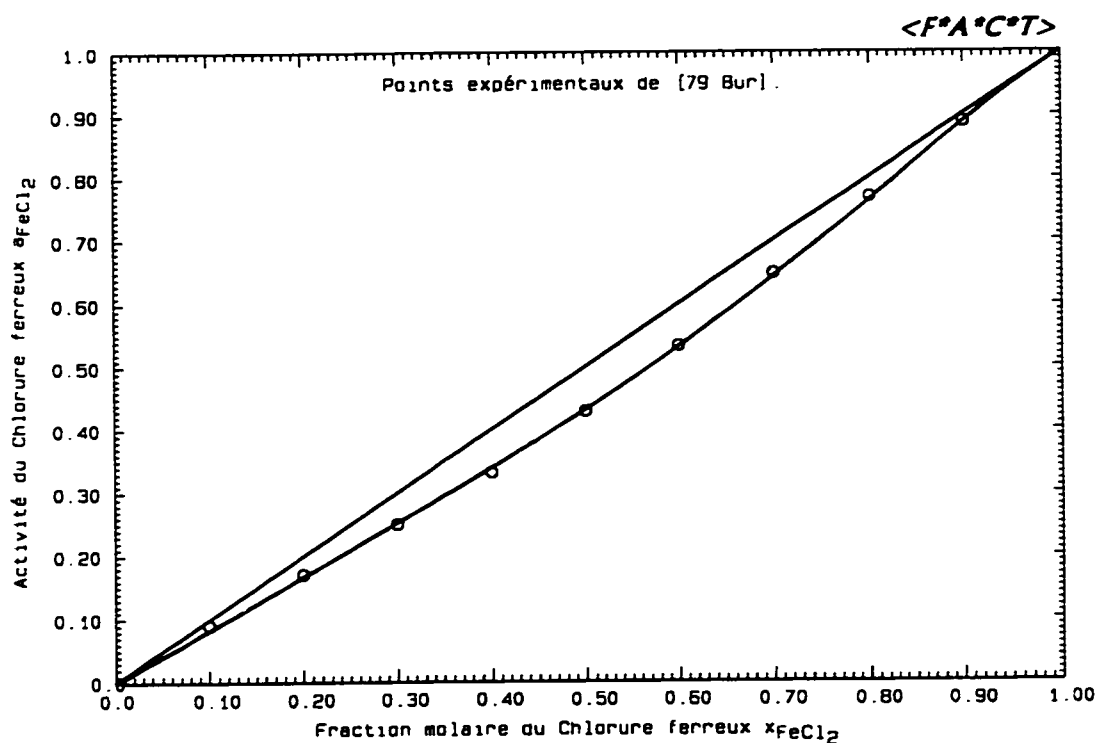


Figure 3.40 : Activité de  $\text{FeCl}_2$  calculée à 1083K pour  $\text{MgCl}_2\text{-FeCl}_2$  liq.

### 3.13 Système binaire $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_2$

Les données expérimentales disponibles dans la littérature sont limitées. Il s'agit essentiellement de points du liquidus, mesurés par [59 Tru] et [67 Kor]. Ces auteurs indiquent tous deux l'existence d'un composé intermédiaire  $\text{FeAl}_2\text{Cl}_8(\text{s})$ . Il s'agit d'un composé à fusion congruente. Les points de fusion expérimentaux sont respectivement  $215^\circ\text{C}$  et  $218^\circ\text{C}$ . [59 Tru] et [67 Kor] ont tous deux observé un eutectique liquide  $\leftrightarrow \text{AlCl}_3(\text{s}) + \text{FeAl}_2\text{Cl}_8(\text{s})$ . Les caractéristiques expérimentales de cet eutectique sont les suivantes :

\* d'après [59 Tru] :  $x_{\text{FeCl}_2}=0,225$  et  $T=165^\circ\text{C}$

\* d'après [67 Kor] :  $x_{\text{FeCl}_2}=0,130$  et  $T=178^\circ\text{C}$

[67 Kor] a également observé un eutectique liquide  $\leftrightarrow \text{FeAl}_2\text{Cl}_8(\text{s}) + \text{FeCl}_2(\text{s})$ . Les caractéristiques expérimentales de cet eutectique sont  $x_{\text{FeCl}_2}=0,42$  et  $T=208^\circ\text{C}$ .

[88 Wen] remet en cause les résultats de [67 Kor] et précise qu'il n'existe pas de diagramme de phases expérimental fiable pour le système binaire  $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_2$ . Aussi, n'avons-nous pu optimiser la phase liquide pour ce système binaire. Nous avons finalement supposé que ce système est idéal. Précisons que, dans le cadre du recyclage de l'aluminium, le bain de sels fondus sera dilué en  $\text{AlCl}_3$  et en  $\text{FeCl}_2$ ; le système binaire  $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_2$  aura donc peu d'influence sur les résultats issus des calculs d'équilibres.

### 3.14 Système binaire $\text{MgCl}_2\text{-FeCl}_2$

Les données expérimentales disponibles dans la littérature sont limitées. Il s'agit essentiellement de valeurs d'activité de  $\text{FeCl}_2$  dans le liquide à  $1083\text{K}$ , mesurées par [79 Bur]. Les auteurs ont effectué des mesures de force électromotrice (f.e.m) à l'aide d'une cellule électrochimique appropriée. L'activité de  $\text{FeCl}_2$  dans le liquide, calculée à  $1083\text{K}$ , est représentée à la figure 3.40.

Les paramètres obtenus pour la phase liquide sont les suivants :

$$Z_{AB} = Z_{BA} = 6 \quad (A \equiv \text{MgCl}_2 \text{ et } B \equiv \text{FeCl}_2)$$

$$\omega = -671,42 - 1456,26x_{BB} \quad \text{J/mol}$$

D'après les résultats expérimentaux de [79 Bur], le système binaire  $\text{MgCl}_2\text{-FeCl}_2$  présente une faible déviation négative par rapport à l'idéalité ( $\gamma_{\text{FeCl}_2} < 1$ ). Ainsi, de même que pour le système binaire  $\text{KCl-NaCl}$ , nous avons choisi la valeur 6 pour les deux paramètres  $Z_{AB}$  et  $Z_{BA}$ .

### 3.15 Systèmes binaires impliquant $\text{FeCl}_3$

#### 3.15.1 Introduction

Le fer peut exister dans le bain de sels fondus sous deux états d'oxydation :  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Cela peut poser un problème, en particulier pour les systèmes binaires impliquant  $\text{FeCl}_3$ .

$\text{FeCl}_3(\text{l})$  peut se dissocier en  $\text{FeCl}_2(\text{l})$ , suivant l'équilibre  $\text{FeCl}_3(\text{l}) \leftrightarrow \text{FeCl}_2(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g})$ .

Suivant les conditions opératoires, cet équilibre sera plus ou moins déplacé vers la droite. Ainsi, par exemple, des points de liquidus expérimentaux relatifs au système binaire  $\text{NaCl-FeCl}_3$  correspondront en fait au système ternaire  $\text{NaCl-FeCl}_3\text{-FeCl}_2$ .

Dans un premier temps, nous avons réalisé une optimisation rapide des systèmes binaires impliquant  $\text{FeCl}_3$ , en supposant qu'il n'y a aucune dissociation de  $\text{FeCl}_3$  en  $\text{FeCl}_2$ . Les optimisations des systèmes binaires  $\text{NaCl-FeCl}_3$ ,  $\text{KCl-FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3$ ,  $\text{MgCl}_2\text{-FeCl}_3$  et  $\text{FeCl}_2\text{-FeCl}_3$  sont décrites dans les sous-sections 3.15.2 à 3.15.6. Nous avons ensuite considéré les deux systèmes binaires les plus importants :  $\text{NaCl-FeCl}_3$  et  $\text{KCl-FeCl}_3$  ( $\text{NaCl}$  et  $\text{KCl}$  étant les espèces majoritaires dans le bain de sels fondus), en tenant compte cette

fois-ci des conditions opératoires de [61 Co0] ainsi que d'une éventuelle dissociation de  $\text{FeCl}_3$  en  $\text{FeCl}_2$ . [61 Co0] est le seul auteur à avoir suffisamment détaillé les conditions opératoires. Les solutions étudiées ont été préalablement introduites dans des contenants scellés, sous une pression de  $\text{Cl}_2(\text{g})$  de 90 mm de mercure (c'est-à-dire  $p_{\text{Cl}_2} \sim 0,118 \text{ atm}$ ).

Les contenants (que nous supposons cylindriques) ont un diamètre  $d$  de 30 mm et une longueur  $l$  de 4 pouces (c'est-à-dire 10,16 cm). Leur volume est donc

$$V = \frac{\pi d^2 l}{4} \approx 72 \text{ cm}^3. \text{ La masse des échantillons étudiés n'est pas indiquée explicitement.}$$

Elle est probablement inférieure à 10g (masse approximative des échantillons relatifs à des mesures calorimétriques effectuées par [61 Co0]). Nous avons considéré successivement une masse de 10g et une masse de 1g. Pour un échantillon  $\text{ACl-FeCl}_3$  ( $A \equiv \text{Na}, \text{K}$ ) de composition donnée, on peut déterminer les masses  $m_{\text{ACl}}$  et  $m_{\text{FeCl}_3}$ . Soit  $V_s$ ,

le volume occupé par l'échantillon. On a :  $V_s = \frac{m_{\text{ACl}}}{\rho_{\text{ACl}}} + \frac{m_{\text{FeCl}_3}}{\rho_{\text{FeCl}_3}}$ , où  $\rho_i$  désigne la masse

volumique du composé  $i$ . Soit alors  $V_g$ , le volume occupé par  $\text{Cl}_2(\text{g})$  ( $V_g = V - V_s$ ). Si

l'on suppose le gaz parfait, on peut écrire:  $pV_g = \frac{m_g}{M_{\text{Cl}_2}} RT$  ( $m_g$  et  $M_{\text{Cl}_2}$  désignent

respectivement la masse et la masse molaire de  $\text{Cl}_2(\text{g})$ ). La pression du gaz est connue ( $p \sim 0,118 \text{ atm}$ ) et les contenants sont probablement scellés à température ambiante ( $T \sim 25^\circ\text{C}$ ). On peut donc déterminer la masse  $m_g$  de  $\text{Cl}_2(\text{g})$ .

Pour quelques échantillons  $\text{ACl-FeCl}_3$  ( $A \equiv \text{Na}, \text{K}$ ) étudiés par [61 Co0], nous avons considéré dans Equilib la réaction suivante :  $m_{\text{ACl}}\text{ACl} + m_{\text{FeCl}_3}\text{FeCl}_3 + m_g\text{Cl}_2$ , en fixant le volume du gaz à la valeur  $V_g$ . Nous avons pu déterminer, dans ces conditions, la température  $T_c$  de première cristallisation. La température  $T_c$  tient compte des conditions opératoires de [61 Co0] et de l'existence possible d'un liquide ternaire  $\text{ACl-FeCl}_3\text{-FeCl}_2$  (les paramètres  $\omega$  et  $\eta$  pour chacun des systèmes binaires  $\text{ACl-FeCl}_3$ ,  $\text{ACl-FeCl}_2$  et

$\text{FeCl}_2$ - $\text{FeCl}_3$  ont été préalablement déterminés). La valeur de  $T_{C_1}$  obtenue a été comparée à la température  $T_{C_2}$  de première cristallisation calculée pour le système binaire  $\text{ACl-FeCl}_3$ , en supposant qu'il n'y a aucune dissociation de  $\text{FeCl}_3$  en  $\text{FeCl}_2$  (la température  $T_{C_2}$  peut être lue directement sur les diagrammes de phases calculés des figures 3.41 et 3.42). La température  $T_{C_1}$  a également été comparée à la température  $T_{\text{exp}}$  de première cristallisation expérimentale obtenue par [61 Coo]. Les différents résultats sont rassemblés dans le tableau 3.13. Précisons que  $x_{\text{FeCl}_3}$  désigne la fraction molaire initiale de chlorure ferrique et que les masses indiquées pour les réactifs  $\text{ACl}$  ( $\text{A} \equiv \text{Na}, \text{K}$ ),  $\text{FeCl}_3$  et  $\text{Cl}_2(\text{g})$  correspondent à un échantillon de masse  $m=10\text{g}$ . Les températures  $T_{C_2}$  et  $T_{\text{exp}}$  sont assez éloignées l'une de l'autre car le liquidus chute de manière importante dans le domaine de composition considéré. On constate tout d'abord que la masse de l'échantillon (1g ou 10g) a peu d'influence sur  $T_{C_1}$  (la variation de température est généralement inférieure à  $1^\circ\text{C}$ ). La dissociation partielle de  $\text{FeCl}_3(\text{l})$  en  $\text{FeCl}_2(\text{l})$  induit une diminution de la température de première cristallisation ( $T_{C_1} < T_{C_2}$ ) de l'ordre de  $5^\circ\text{C}$ . Nous nous intéressons plus particulièrement aux solutions diluées en  $\text{FeCl}_3$ . En ce qui concerne les deux systèmes binaires  $\text{NaCl-FeCl}_3$  et  $\text{KCl-FeCl}_3$ , les solutions les moins riches en  $\text{FeCl}_3$  étudiées par [61 Coo] sont respectivement (en pourcentages molaires) 58,9%  $\text{NaCl}$  + 41,1%  $\text{FeCl}_3$  et 57%  $\text{KCl}$  + 43%  $\text{FeCl}_3$ . Pour chacune de ces deux solutions, l'accord est plus satisfaisant entre  $T_{C_1}$  et  $T_{\text{exp}}$  qu'entre  $T_{C_2}$  et  $T_{\text{exp}}$ .



**Tableau 3.13 : Température de 1<sup>ère</sup> cristallisation pour quelques solutions liquides binaires ACl-FeCl<sub>3</sub> (A=Na, K)**

Système binaire	$x_{\text{FeCl}_3}$	Masse de ACl (g)	Masse de FeCl <sub>3</sub> (g)	Masse de Cl <sub>2</sub> (μg)	$T_{\text{exp}}$ (°C)	$T_{c_2}$ (°C)	$T_{c_1}$ (°C) (m=10g)	$T_{c_1}$ (°C) (m=1g)
A=Na	0,411	3,41	6,59	22,94	589,4	594,6	587,3	586,1
	0,455	3,015	6,985	22,95	484,5	466,0	460,9	460,8
	0,476	2,84	7,16	22,96	259,7	326,8	322,2	322,2
	0,584	2,04	7,96	22,99	217,5	235,1	232,7	231,4
A=K	0,430	3,79	6,21	22,87	489,4	515,3	511,4	511,2
	0,457	3,53	6,47	22,88	446,9	420,6	415,7	415,7
	0,480*	3,32*	6,68*	22,90*	242,0*	234,7*	223,9*	223,9*
	0,626	2,15	7,85	22,96	242,6	255,5	252,5	250,2

\* : Il s'agit de l'eutectique liquide  $\leftrightarrow \text{KCl(s)} + \text{KFeCl}_4\text{(s)}$ .

Les résultats obtenus mettent en évidence l'influence des conditions opératoires lors de la détermination expérimentale du diagramme de phases. Ainsi, dans le bain de sels fondus, FeCl<sub>3</sub>(l) se dissocie partiellement en FeCl<sub>2</sub>(l). Malheureusement, la plupart des auteurs ne décrivent pas suffisamment leurs conditions opératoires (volume des contenants, masse des échantillons,...) et il est difficile d'évaluer le taux de dissociation de FeCl<sub>3</sub> en FeCl<sub>2</sub>. Toutefois, il semble raisonnable de supposer que les conditions opératoires choisies (par exemple, l'utilisation d'une pression partielle de chlore suffisante) permettent de limiter la dissociation de FeCl<sub>3</sub>. Nous avons finalement réalisé une optimisation rapide des systèmes binaires impliquant FeCl<sub>3</sub>, en supposant qu'il n'y a aucune dissociation de FeCl<sub>3</sub>. Remarquons que ces optimisations rapides sont d'autant plus justifiées que nous nous intéressons avant tout à des solutions diluées en FeCl<sub>3</sub> et FeCl<sub>2</sub>.

### 3.15.2 Système binaire $\text{NaCl-FeCl}_3$

Les données expérimentales disponibles dans la littérature sont relativement limitées. Il s'agit principalement de points du liquidus, mesurés par [42 Joh], [57 Mor] et [61 Co]. [61 Co] a mis en évidence l'existence d'un composé intermédiaire à fusion congruente  $\text{NaFeCl}_4(\text{s})$ . L'existence de ce composé a été confirmée par diffraction X de poudres. Les solutions étudiées par [42 Joh] ont été préalablement introduites dans des tubes scellés, sous une atmosphère de  $\text{N}_2(\text{g})$ . D'autre part, comme nous l'avons vu précédemment, [61 Co] a utilisé des contenants scellés avec une pression de  $\text{Cl}_2(\text{g})$  de l'ordre de 0,118 atm.

#### Propriétés thermodynamiques du composé intermédiaire $\text{NaFeCl}_4(\text{s})$ :

[61 Co] a mesuré les enthalpies de mise en solution (dans  $\text{HCl}$  aqueux) à 298,15K de  $\text{NaCl}$ ,  $\text{FeCl}_3$  et  $\text{NaFeCl}_4$ . Les auteurs ont ainsi pu déterminer la variation d'enthalpie à 298,15K liée à la réaction suivante :  $\text{NaCl}(\text{s}) + \text{FeCl}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{NaFeCl}_4(\text{s})$ . La valeur obtenue est de  $-3,35(\pm 2,51)$  kJ/mol. En utilisant les valeurs de  $\Delta H_{298}^\circ$  pour  $\text{NaCl}(\text{s})$  et  $\text{FeCl}_3(\text{s})$  indiquées par [85 Cha], il est possible d'évaluer  $\Delta H_{298}^\circ(\text{NaFeCl}_4(\text{s}))$ . On obtient finalement :  $-813872$  J/mol.

$S_{298}^\circ(\text{NaFeCl}_4(\text{s}))$  étant inconnue, nous avons décidé de l'optimiser. La valeur obtenue est de  $255,8$  J/(mol.K).

[61 Co] a mesuré par calorimétrie de chute la capacité calorifique  $C_p$  ainsi que l'enthalpie de fusion  $\Delta H_f^\circ$  du composé  $\text{NaFeCl}_4(\text{s})$ . Les valeurs obtenues sont respectivement  $C_p = 165,27$  J/(mol.K) et  $\Delta H_f^\circ = 17991$  J/mol. La valeur optimisée pour l'enthalpie de fusion  $\Delta H_f^\circ$  est de  $18100$  J/mol.

Le diagramme de phases calculé est représenté à la figure 3.41. Les principaux points caractéristiques du diagramme de phases sont rassemblés dans le tableau 3.14.

**Tableau 3.14 : Principaux points caractéristiques du diagramme de phases pour le système binaire NaCl-FeCl<sub>3</sub>**

Point caractéristique	Fraction molaire $x_{\text{FeCl}_3}$	Température T (°C)	Source
Eutectique liquide $\leftrightarrow \text{NaCl(s)} + \text{NaFeCl}_4\text{(s)}$	0,49	162	[61 Coö]
	0,48	162	[78 Efi]
	<b>0,489</b>	<b>160,8</b>	<b>calcul</b>
Point de fusion de NaFeCl <sub>4</sub> (s)	0,5	163	[61 Coö]
	0,5	164	[78 Efi]
	<b>0,5</b>	<b>164,6</b>	<b>calcul</b>
Eutectique liquide $\leftrightarrow \text{NaFeCl}_4\text{(s)} + \text{FeCl}_3\text{(s)}$	0,54	158	[42 Joh]
	0,52	157	[61 Coö]
	0,51	160	[78 Efi]
	<b>0,525</b>	<b>151,3</b>	<b>calcul</b>

\* : Les auteurs correspondants n'ont observé expérimentalement qu'un seul eutectique et n'ont détecté aucun composé intermédiaire. Ils ont supposé qu'il s'agissait d'un eutectique liquide  $\leftrightarrow \text{NaCl(s)} + \text{FeCl}_3\text{(s)}$ .

Les paramètres obtenus pour la phase liquide sont les suivants :

$$Z_{AB} = Z_{BA} = 2 \quad (A \equiv \text{NaCl et } B \equiv \text{FeCl}_3)$$

$$\omega = -45251,17 - 258,65x_{AA} \quad \text{J/mol}$$

$$\eta = -5,601x_{AA} \quad \text{J/(mol.K)}$$

Nous avons fait le choix  $Z_{AB}=Z_{BA}$  car, dans la région basique du système binaire NaCl-FeCl<sub>3</sub> ( $x_{\text{FeCl}_3} \leq 0,5$ ), la formation de l'espèce NaFeCl<sub>4</sub>(l) est favorisée. Cette espèce a, en particulier, été mise en évidence par [61 Coö]. Contrairement au système binaire NaCl-

$\text{AlCl}_3$  pour lequel  $Z_{AB} = Z_{BA} = 4$ , nous avons choisi ici  $Z_{AB} = Z_{BA} = 2$ . Cela nous a permis de mieux reproduire le diagramme de phases expérimental pour un même nombre de coefficients numériques.

### 3.15.3 Système binaire $\text{KCl-FeCl}_3$

Les données expérimentales disponibles dans la littérature sont relativement limitées. Il s'agit principalement de points du liquidus, mesurés par [61 Co] et [75 And]. [61 Co] a mis en évidence l'existence d'un composé intermédiaire à fusion congruente  $\text{KFeCl}_4(\text{s})$ . L'existence de ce composé a été confirmée par diffraction X de poudres. Comme nous l'avons vu précédemment, [61 Co] a utilisé pour ses mesures des contenants scellés avec une pression de  $\text{Cl}_2(\text{g})$  de l'ordre de 0,118 atm. [75 And] a effectué des mesures de force électromotrice (f.e.m) à l'aide d'une cellule électrochimique du type C,  $\text{Cl}_2(\text{g})|\text{KCl-FeCl}_3(\text{l})|\text{KCl-FeCl}_3(\text{l})$ ,  $\text{KCl}(\text{s})|\text{Cl}_2(\text{g})$ , C ou du type  $\text{Al}(\text{s})|\text{KCl-FeCl}_3(\text{l})|\text{KCl-FeCl}_3(\text{l})$ ,  $\text{KCl}(\text{s})|\text{Al}(\text{s})$ . Les solutions étudiées par [75 And] ont été préalablement introduites dans des cellules scellées munies d'électrodes, avec une pression de  $\text{Cl}_2(\text{g})$  de 0,50 atm. Dans la gamme de températures étudiée ( $275^\circ\text{C} \leq T \leq 350^\circ\text{C}$ ), la pression totale dans les cellules était de l'ordre de 1 atm.

#### Propriétés thermodynamiques du composé intermédiaire $\text{KFeCl}_4(\text{s})$ :

[61 Co] a mesuré les enthalpies de mise en solution (dans  $\text{HCl}$  aqueux) à 298,15K de  $\text{KCl}$ ,  $\text{FeCl}_3$  et  $\text{KFeCl}_4$ . Les auteurs ont ainsi pu déterminer la variation d'enthalpie à 298,15K liée à la réaction suivante :  $\text{KCl}(\text{s}) + \text{FeCl}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{KFeCl}_4(\text{s})$ . La valeur obtenue est de  $-30,12(\pm 4,18)$  kJ/mol. En utilisant les valeurs de  $\Delta H_{298}^\circ$  pour  $\text{KCl}(\text{s})$  et  $\text{FeCl}_3(\text{s})$  indiquées par [85 Cha], il est possible d'évaluer  $\Delta H_{298}^\circ(\text{KFeCl}_4(\text{s}))$ . On obtient finalement :  $-866214$  J/mol.

$S_{298}^{\circ}(\text{KFeCl}_4(\text{s}))$  étant inconnue, nous avons décidé de l'optimiser. La valeur obtenue est de **280,6 J/(mol.K)**.

[61 Co] a mesuré par calorimétrie de chute la capacité calorifique  $C_p$  ainsi que l'enthalpie de fusion  $\Delta H_f^{\circ}$  du composé  $\text{KFeCl}_4(\text{s})$ . Les valeurs obtenues sont respectivement  $C_p = 167,36 \text{ J/(mol.K)}$  et  $\Delta H_f^{\circ} = 16108 \text{ J/mol}$ . La valeur optimisée pour l'enthalpie de fusion  $\Delta H_f^{\circ}$  est de **16480 J/mol**.

Le diagramme de phases calculé est représenté à la figure 3.42. Les principaux points caractéristiques du diagramme de phases sont rassemblés dans le tableau 3.15. Précisons que [75 And], par une méthode d'extrapolation, a déterminé la composition de l'eutectique liquide  $\leftrightarrow \text{KCl}(\text{s}) + \text{KFeCl}_4(\text{s})$  en supposant que la température de cet eutectique est  $T_E = 242^{\circ}\text{C}$  (valeur expérimentale obtenue par [61 Co]). La composition obtenue est  $x_{\text{FeCl}_3} \approx 0,4868$ .

**Tableau 3.15 : Principaux points caractéristiques du diagramme de phases pour le système binaire  $\text{KCl-FeCl}_3$**

Point caractéristique	Fraction molaire $x_{\text{FeCl}_3}$	Température $T (^{\circ}\text{C})$	Source
Eutectique liquide $\leftrightarrow \text{KCl}(\text{s}) + \text{KFeCl}_4(\text{s})$	0,48	242	[61 Co]
	0,48	240	[78 Efi]
	<b>0,483</b>	<b>234,7</b>	<b>calcul</b>
Point de fusion de $\text{KFeCl}_4(\text{s})$	0,5	249	[61 Co]
	0,5	248	[78 Efi]
	<b>0,5</b>	<b>253,0</b>	<b>calcul</b>
Eutectique liquide $\leftrightarrow \text{KFeCl}_4(\text{s}) + \text{FeCl}_3(\text{s})$	0,55	206	[61 Co]
	0,58	202	[78 Efi]
	<b>0,548</b>	<b>197,9</b>	<b>calcul</b>

Les paramètres obtenus pour la phase liquide sont les suivants :

$$Z_{AB} = Z_{BA} = 2 \quad (A \equiv \text{KCl et } B \equiv \text{FeCl}_3)$$

$$\omega = -75111,56 + 3901,99x_{AA} \quad \text{J/mol}$$

$$\eta = -1,084x_{AA} \quad \text{J/(mol.K)}$$

Nous avons fait le choix  $Z_{AB}=Z_{BA}$  car, dans la région basique du système binaire KCl-FeCl<sub>3</sub> ( $x_{\text{FeCl}_3} \leq 0,5$ ), la formation de l'espèce KFeCl<sub>4</sub>(l) est favorisée. Cette espèce a, en particulier, été mise en évidence par [61 Coo]. Contrairement au système binaire KCl-AlCl<sub>3</sub> pour lequel  $Z_{AB} = Z_{BA} = 4$ , nous avons choisi ici  $Z_{AB} = Z_{BA} = 2$ . Cela nous a permis de mieux reproduire le diagramme de phases expérimental pour un même nombre de coefficients numériques.

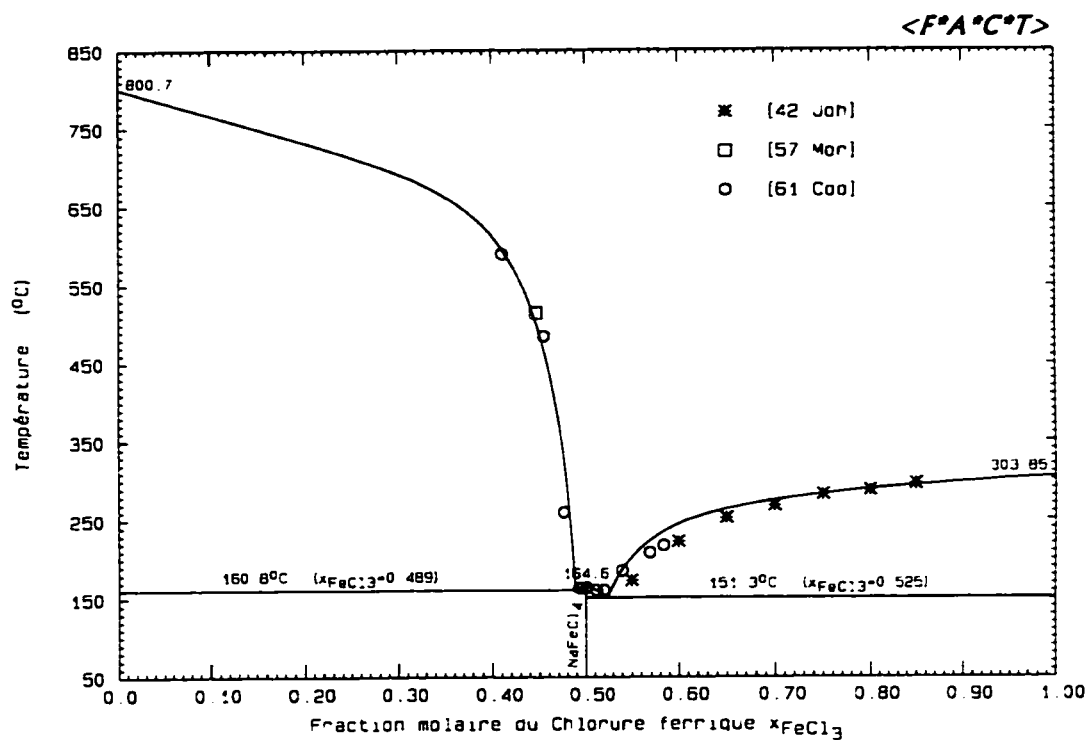


Figure 3.41 : Diagramme de phases NaCl-FeCl<sub>3</sub> calculé.

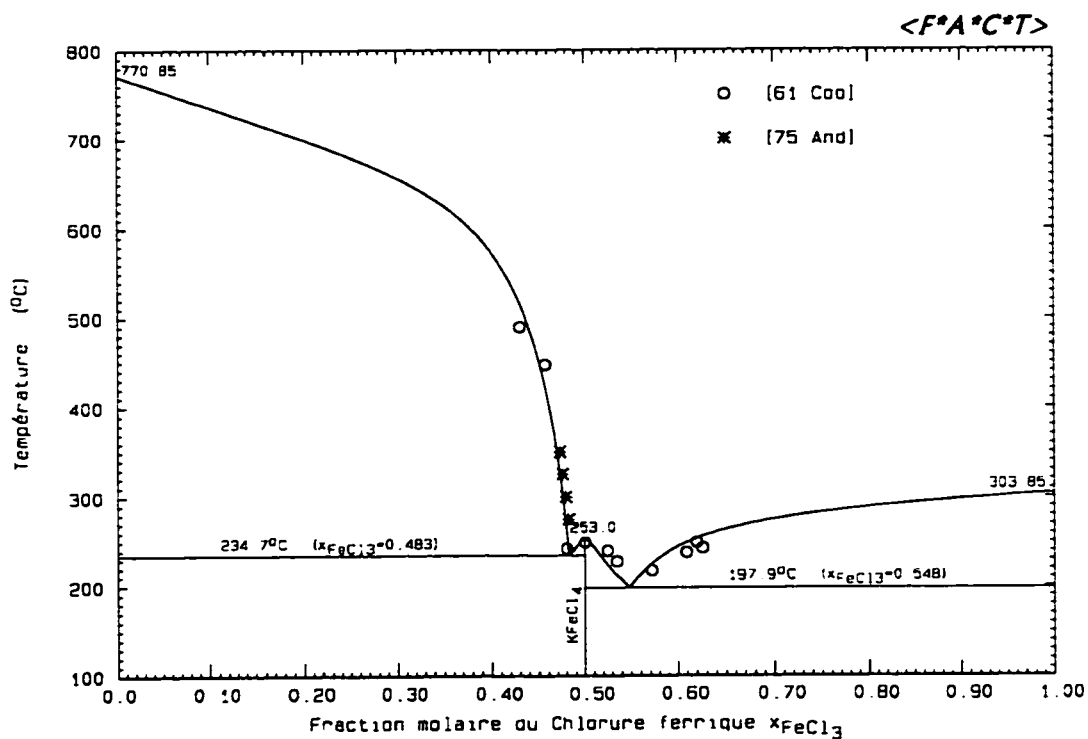


Figure 3.42 : Diagramme de phases KCl-FeCl<sub>3</sub> calculé.

### 3.15.4 Système binaire $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3$

[56 Mor], [64 Sem] et [86 Mik] ont déterminé expérimentalement le diagramme de phases pour le système binaire  $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3$ . D'après [56 Mor], il existe à basse température des solutions solides sur toute la gamme de composition ( $0 \leq x_{\text{FeCl}_3} \leq 1$ ). D'après [64 Sem], il existe des solutions solides riches en  $\text{FeCl}_3$  sur une large gamme de composition (la solubilité maximale de  $\text{AlCl}_3(\text{s})$  dans  $\text{FeCl}_3(\text{s})$  serait de l'ordre de 52,8% molaire). [86 Mik] s'est intéressé essentiellement à la région riche en  $\text{AlCl}_3$  du diagramme de phases ( $x_{\text{FeCl}_3} < 0,1$ ). Les données les plus complètes et les plus fiables semblent être celles de [64 Sem]. Toutefois, [64 Sem] n'a déterminé aucun point du solidus. [64 Sem] a seulement représenté graphiquement une forme supposée du solidus. Nous avons finalement décidé de ne pas utiliser les données de [56 Mor], [64 Sem] et [86 Mik], jugées insatisfaisantes. Nous avons préféré considérer les articles [83 Ko] et [88 Wen], relatifs à l'étude d'équilibres liquide-vapeur. Dans les deux cas, après que l'équilibre thermodynamique a été atteint, un refroidissement à température ambiante a été réalisé et les deux échantillons solides obtenus ont été analysés. Les résultats de [83 Ko] sont probablement moins fiables que ceux de [88 Wen]. Le montage expérimental de [83 Ko] ne permettait pas le contrôle de la pression totale. D'autre part, les auteurs ont négligé toute décomposition de  $\text{FeCl}_3$  en  $\text{FeCl}_2$  et n'ont pas considéré la variation de la composition de la phase gazeuse avec la pression totale. [88 Wen] a pris plus de précautions. Ces auteurs ont travaillé sous une atmosphère d'azote ou d'argon. La pression totale était fixée à 0,4 MPa ( $\pm 2$  kPa). Les auteurs ont utilisé une pression partielle de  $\text{Cl}_2(\text{g})$  de 0,1 MPa, de façon à éviter que  $\text{FeCl}_3$  ne se dissocie en  $\text{FeCl}_2$ . Enfin, la température d'ébullition du liquide a été mesurée avec une précision de  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Les résultats expérimentaux de [88 Wen] montrent que le liquide et la phase gazeuse présentent un faible écart à l'idéalité. Ainsi, de même que pour les systèmes binaires  $\text{KCl-NaCl}$  et  $\text{MgCl}_2\text{-FeCl}_2$ , nous avons choisi la valeur 6 pour les deux paramètres  $Z_{\text{AB}}$  et  $Z_{\text{BA}}$ . Nous avons tenté de reproduire la composition de la phase liquide au point d'ébullition à l'aide de deux coefficients enthalpiques seulement.



[88 Wen] a déterminé la composition chimique des deux échantillons solides par spectroscopie d'absorption atomique. Ces auteurs ont ainsi pu déterminer les fractions molaires « formelles » de  $\text{AlCl}_3$  dans le liquide et dans la phase gazeuse (notées respectivement  $(x_{\text{AlCl}_3})_f$  et  $(y_{\text{AlCl}_3})_f$ ). Ces fractions molaires « formelles » tiennent compte de toutes les espèces chimiques impliquant l'élément Al. Des calculs préliminaires dans Equilib ont montré que, pour la phase gazeuse, les espèces majoritaires sont  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{FeAlCl}_6$ ,  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{FeCl}_3$ . Pour déterminer l'expression de  $(y_{\text{AlCl}_3})_f$  en fonction des fractions molaires  $y_i$  des espèces réellement présentes dans la phase gazeuse, nous avons considéré comme « composés de base »  $\text{FeCl}_3$  et  $\text{AlCl}_3$  (c'est-à-dire :  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \equiv 2 \text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeAlCl}_6 \equiv \text{FeCl}_3 + \text{AlCl}_3, \dots$ ). On obtient alors :

$$\begin{aligned} (1) \quad (y_{\text{AlCl}_3})_f &= \frac{y_{\text{FeAlCl}_6} + 2y_{\text{Al}_2\text{Cl}_6} + y_{\text{AlCl}_3}}{2y_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} + 2y_{\text{FeAlCl}_6} + 2y_{\text{Al}_2\text{Cl}_6} + y_{\text{AlCl}_3} + y_{\text{FeCl}_3}} \\ &= \frac{y_{\text{Al}_2\text{Cl}_6} + \frac{y_{\text{FeAlCl}_6} + y_{\text{AlCl}_3}}{2}}{y_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} + y_{\text{FeAlCl}_6} + y_{\text{Al}_2\text{Cl}_6} + \frac{y_{\text{AlCl}_3} + y_{\text{FeCl}_3}}{2}} \end{aligned}$$

Remarquons que, si l'on néglige les espèces  $\text{FeCl}_3(\text{g})$  et  $\text{AlCl}_3(\text{g})$ , on obtient alors :

$(y_{\text{AlCl}_3})_f = y_{\text{Al}_2\text{Cl}_6} + \frac{y_{\text{FeAlCl}_6}}{2}$  (car on a alors  $y_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} + y_{\text{FeAlCl}_6} + y_{\text{Al}_2\text{Cl}_6} = 1$ ); ce qui est conforme à l'expression obtenue par [88 Wen].

L'optimisation de la phase liquide a été réalisée par essais/erreurs successifs. Les paramètres obtenus pour la phase liquide sont les suivants :

$$\begin{aligned} Z_{AB} = Z_{BA} &= 6 & (A \equiv \text{AlCl}_3 \text{ et } B \equiv \text{FeCl}_3) \\ \omega &= 400 + 300x_{AA} & \text{J/mol} \end{aligned}$$

Le tableau 3.16 indique, pour différentes valeurs de la température d'ébullition  $T_{eb}$ , les compositions expérimentales et calculées de la phase liquide et de la phase gazeuse. Les

calculs ont été réalisés pour un liquide idéal et pour un liquide non idéal pour lequel  $\omega = 400 + 300x_{AA}$  J/mol. Le gaz a été supposé idéal. Grâce à l'expression (1), la fraction molaire « formelle »  $(y_{AlCl_3})_f$  a pu être calculée à partir des fractions molaires  $y_i$  des espèces réellement présentes dans la phase gazeuse. On constate que l'optimisation réalisée permet de reproduire de manière satisfaisante les valeurs expérimentales de  $(x_{AlCl_3})_f$ . Par contre, que le liquide soit supposé idéal ou non idéal, les valeurs expérimentales de  $(y_{AlCl_3})_f$  sont assez mal reproduites.

**Tableau 3.16 : Compositions des phases liquide et gazeuse au point d'ébullition pour le système binaire  $AlCl_3$ - $FeCl_3$  ( $P_{tot}=4$  bars)**

$T_{eb}$ (°C)	Phase liquide : $(x_{AlCl_3})_f$			Phase gazeuse : $(y_{AlCl_3})_f$		
	Valeur expérim.	Valeur calculée (liq. idéal)	Valeur calculée (liq. non idéal)	Valeur expérim.	Valeur calculée (liq. idéal)	Valeur calculée (liq. non idéal)
231,4	0,888	0,940	0,928	0,987	0,989	0,981
235,2	0,830	0,903	0,882	0,981	0,982	0,970
265,6	0,599	0,663	0,595	0,942	0,912	0,885
301,7	0,417	0,466	0,396	0,846	0,804	0,770
338,5	0,260	0,321	0,264	0,744	0,665	0,630
375,8	0,163	0,208	0,166	0,596	0,495	0,463
409,1	0,061	0,124	0,097	0,417	0,321	0,297

### 3.15.5 Système binaire $MgCl_2$ - $FeCl_3$

Nous n'avons trouvé aucune donnée expérimentale dans la littérature. Aussi, n'avons-nous pu optimiser la phase liquide pour ce système binaire. Nous avons finalement supposé que ce système est idéal. Précisons que, dans le cadre du recyclage de

l'aluminium, le bain de sels fondus sera très dilué en  $\text{FeCl}_3$ ; le système binaire  $\text{MgCl}_2$ - $\text{FeCl}_3$  aura donc peu d'influence sur les résultats issus des calculs d'équilibres.

### 3.15.6 Système binaire $\text{FeCl}_2$ - $\text{FeCl}_3$

Les données expérimentales disponibles dans la littérature sont limitées. Il s'agit essentiellement de points du liquidus, mesurés par [53 Sch]. Les auteurs ont utilisé diverses techniques expérimentales telles que l'analyse thermique, la distillation isotherme et la filtration isotherme. Le système binaire  $\text{FeCl}_2$ - $\text{FeCl}_3$  est un système eutectique simple. Les caractéristiques expérimentales de l'eutectique liquide  $\leftrightarrow \text{FeCl}_2(\text{s}) + \text{FeCl}_3(\text{s})$  sont les suivantes :

\* d'après [53 Sch] :  $x_{\text{FeCl}_3}=0,865$  et  $T=297,5^\circ\text{C}$

\* d'après [72 Bur] :  $x_{\text{FeCl}_3}=0,860$  et  $T=295^\circ\text{C}$

Les caractéristiques de l'eutectique calculé sont  $x_{\text{FeCl}_3}=0,868$  et  $T=293,3^\circ\text{C}$ . Le diagramme de phases calculé est représenté à la figure 3.43.

Les paramètres obtenus pour la phase liquide sont les suivants :

$$Z_{AB} = Z_{BA} = 6 \quad (\text{A} \equiv \text{FeCl}_2 \text{ et } \text{B} \equiv \text{FeCl}_3)$$

$$\omega = -7015,84 \quad \text{J/mol}$$

$$\eta = -7,704 \quad \text{J/(mol.K)}$$

De même que pour les systèmes binaires  $\text{KCl}$ - $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ - $\text{FeCl}_2$  et  $\text{AlCl}_3$ - $\text{FeCl}_3$ , nous avons choisi la valeur 6 pour les deux paramètres  $Z_{AB}$  et  $Z_{BA}$ .

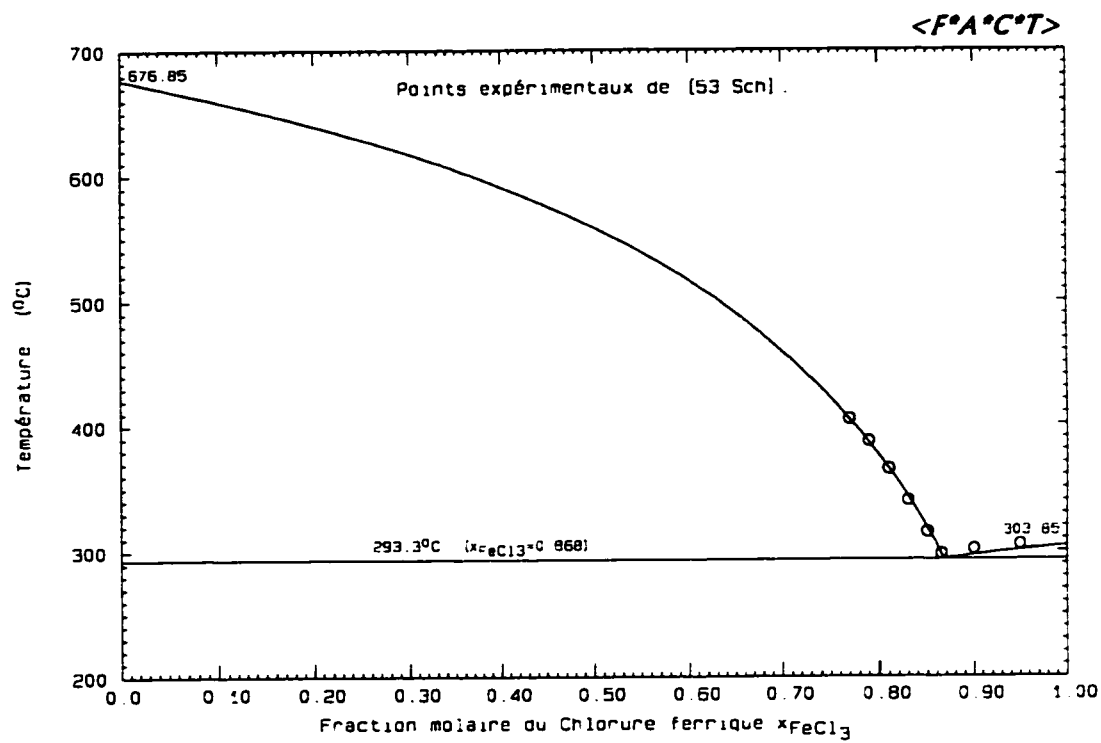


Figure 3.43 : Diagramme de phases  $\text{FeCl}_2\text{-FeCl}_3$  calculé.

## CHAPITRE IV

### APPLICATION INDUSTRIELLE

### DES CALCULS THERMODYNAMIQUES

#### 4.1 Introduction

A partir des banques de données créées pour la phase métallique liquide et le bain de sels fondus, le programme EQUILIB du système F\*A\*C\*T/F\*A\*I\*T peut calculer des équilibres thermodynamiques complexes. Ces calculs reposent sur une minimisation de l'enthalpie libre globale du système. L'utilisateur doit spécifier les paramètres d'entrée suivants: les réactifs et leurs proportions respectives, la température, la pression et éventuellement certaines conditions thermodynamiques spécifiques (contraintes adiabatiques, par exemple). Le programme EQUILIB détermine alors les conditions à l'équilibre thermodynamique; il indique, en particulier, les phases en présence ainsi que leurs compositions et proportions respectives. Nous allons aborder successivement les deux situations suivantes : dans un premier temps, nous simulerons le barbotage dans le métal liquide d'un mélange d'argon (gaz inerte) et de chlore; dans un second temps, nous introduirons, en présence du métal liquide, un bain de sels fondus KCl-MgCl<sub>2</sub> ou NaCl-KCl de composition équimolaire. Excepté pour les systèmes binaires NaCl-AlCl<sub>3</sub> et KCl-AlCl<sub>3</sub> pour lesquels il est conseillé de se limiter à une fraction molaire de chlorure d'aluminium inférieure à 0,5, les différentes optimisations pour le bain de sels fondus ont été réalisées sur toute la gamme de composition. La banque de données créée pour le bain de sels permet donc de faire des calculs fiables lors de l'ajout d'un bain de sels fondus KCl-MgCl<sub>2</sub> de composition équimolaire.

## 4.2 Interaction entre le métal liquide et une phase gazeuse

On considère une phase métallique liquide de masse totale 1kg, riche en aluminium, comprenant les solutés suivants : 70ppm de fer, 5ppm de potassium, 4,5 % de magnésium et 20ppm de sodium. La composition initiale du métal liquide est donc la suivante : 954,905g Al + 0,07g Fe + 0,005g K + 45g Mg + 0,02g Na.

On introduit progressivement un mélange d'argon et de chlore de composition variable; trois valeurs du pourcentage volumique du chlore dans le gaz seront considérées successivement : 1%, 5% et 10%. Les volumes de gaz sont généralement mesurés à 0°C, sous une pression de 1 atm. Dans ces conditions, 100 l de gaz (supposé idéal) correspondent à 4,465 moles de gaz. Soit alors A, le volume total de gaz introduit (exprimé en l). Soit d'autre part x, le pourcentage volumique de Cl<sub>2</sub> dans le gaz. La masse d'argon (en g) est alors de :

$$\left(1 - \frac{x}{100}\right) \times A \times \frac{4,465}{100} \times M_{Ar} = \left(1 - \frac{x}{100}\right) \times A \times \frac{4,465}{100} \times 39,948 \approx 1,7835 \times \left(1 - \frac{x}{100}\right) \times A.$$

D'autre part, la masse de Cl<sub>2</sub> est de :

$$\frac{x}{100} \times A \times \frac{4,465}{100} \times M_{Cl_2} = \frac{x}{100} \times A \times \frac{4,465}{100} \times 2 \times 35,453 \approx 0,03166 \times x \times A \text{ grammes.}$$

Pour chaque valeur de x, les masses correspondantes d'argon et de Cl<sub>2</sub> sont indiquées dans le tableau 4.1.

**Tableau 4.1 : Masses d'argon et de chlore introduites en fonction du pourcentage volumique x du chlore dans le gaz**

x (en %)	Masse d'argon (en g)	Masse de Cl <sub>2</sub> (en g)
1	1,7657 A	0,0317 A
5	1,6944 A	0,1583 A
10	1,6052 A	0,3166 A

Dans le programme EQUILIB du système F\*A\*C\*T/F\*A\*I\*T, le système est par défaut fermé; c'est-à-dire que la totalité des réactifs est introduite dans le réacteur. Le programme EQUILIB détermine alors les phases formées ainsi que leurs compositions respectives à l'équilibre thermodynamique. L'option OPEN permet toutefois de simuler le barbotage d'un gaz. Il suffit de choisir un pas  $p$  et un nombre d'étapes  $n$ ; le volume total de gaz introduit est égal à  $n \times p$ . Nous avons choisi arbitrairement  $p=0,1$  et  $n=200$ . A chaque étape,  $p$  litres de gaz sont ajoutés et le gaz est évacué une fois l'équilibre thermodynamique atteint. Les calculs réalisés seront d'autant plus fiables que le pas  $p$  choisi sera petit. Le processus de calcul peut être résumé de la manière suivante : lors de la première étape, 0,1 litres de gaz sont ajoutés au métal liquide, le programme EQUILIB détermine les phases formées (nature et composition) et la phase gazeuse est ensuite évacuée. Lors de la seconde étape, les phases condensées présentes dans le réacteur sont celles déterminées lors de l'étape précédente; 0,1 litres de gaz sont ajoutés, le programme EQUILIB détermine les phases formées (nature et composition) et la phase gazeuse est évacuée. A chacune des étapes suivantes, le processus de calcul est le même. Le gaz introduit a toujours la même composition initiale (c'est-à-dire un pourcentage volumique de chlore égal à  $x$ ).

Trois températures distinctes ont été considérées : 750°C, 800°C et 850°C. A 800°C et 850°C, aucune phase solide ne peut se former; il suffira de considérer la formation éventuelle d'un bain de sels fondus, en plus du métal liquide et de la phase gazeuse. A 750°C, la seule phase solide susceptible de se former est une solution solide NaCl-KCl.

Les figures 4.1 et 4.2 montrent que le barbotage dans le métal liquide du mélange d'argon et de chlore permet de diminuer de manière importante les teneurs en sodium et en potassium. A température constante, pour un même volume de gaz introduit, le processus de purification est d'autant plus efficace que le pourcentage de chlore dans la phase gazeuse est élevé. Pour une même composition du gaz, une diminution de la température facilite le processus de purification; ce qui peut paraître surprenant. D'après les calculs, il

se forme un bain de sels fondus riche en  $\text{MgCl}_2$ . Il s'agit donc d'un système triphasé métal liquide-bain de sels fondus-gaz. Lorsque l'on abaisse la température, pour un même volume de gaz introduit, la quantité de bain de sels formée augmente et la quantité de gaz formée (puis évacuée) diminue. Or, les masses de Na et K transférées dans le bain de sels (sous forme de chlorures) sont nettement plus importantes que celles transférées dans le gaz. Toutefois, les teneurs en Na et K obtenues pour le métal liquide sont très faibles dans tous les cas et la température ne doit pas être considérée ici comme un facteur essentiel.

La figure 4.3 montre que le barbotage dans le métal liquide du mélange d'argon et de chlore permet également de diminuer la teneur en magnésium. Les conditions considérées pour cette figure sont une température de  $800^\circ\text{C}$  et un pourcentage volumique de chlore dans le gaz de 10%. Nous avons conservé pour les calculs un pas  $p$  de 0,1 litres. Comme la teneur initiale en magnésium est relativement élevée (4,5 % poids), la quantité de gaz requise est importante. On constate que la teneur en magnésium diminue de manière importante pour un volume de gaz introduit de l'ordre de 420 litres. La teneur obtenue est de 11ppm environ et cette teneur varie peu si l'on poursuit le barbotage du gaz. Il y a eu une évaporation partielle de l'aluminium; cependant, la perte de masse en aluminium est de moins de 0,1 %. La figure 4.4 montre qu'il se forme un bain de sels fondus (riche en  $\text{MgCl}_2$ ) dès le début du barbotage du gaz. La masse de ce bain de sels augmente linéairement puis se stabilise à 174g environ pour un volume total de gaz introduit un peu supérieur à 410 litres. On aurait intérêt à augmenter la teneur en chlore du gaz de façon à diminuer le volume total de gaz requis pour l'élimination du magnésium.

En ce qui concerne le fer, aucun transfert n'est observé. La teneur finale en fer est même légèrement supérieure à la teneur initiale (70ppm), suite à l'évaporation partielle de l'aluminium. Nous avons pu trouver dans la littérature des données thermodynamiques pour les espèces gazeuses  $\text{NaFeCl}_4(\text{g})$  et  $\text{FeAl}_2\text{Cl}_3(\text{g})$ . Toutefois, l'introduction de ces deux espèces dans la banque de données privée Compound (Userbase) a peu d'influence



sur les résultats. [75 Sch] indique des valeurs (issues de l'article [64 Ric]) pour les grandeurs thermodynamiques associées à la réaction  $\text{NaCl(s)} + 0,5 \text{ Fe}_2\text{Cl}_6(\text{g}) \leftrightarrow \text{NaFeCl}_4(\text{g})$  :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 92,05 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 104,6 \text{ J/(mol.K)}$$

$$\Delta C_p = -12,55 \text{ J/(mol.K)}$$

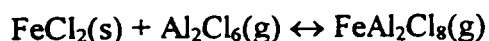
En utilisant les données de [85 Cha] pour les composés  $\text{NaCl(s)}$  et  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ , on obtient les grandeurs thermodynamiques suivantes pour  $\text{NaFeCl}_4(\text{g})$  :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -646260,8 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 445,15 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 124,849 + 0,0163T - 465941,76T^{-2} + 16\,129\,256,11T^{-3} \text{ J/(mol.K) pour } T \leq 2000\text{K}$$

[81 Pap] indique des valeurs (déterminées à partir de mesures spectrophotométriques) pour les grandeurs thermodynamiques associées à la réaction suivante :



$\Delta H^{\circ} = 42258,4 \text{ J/mol}$  et  $\Delta S^{\circ} = 39,54 \text{ J/(mol.K)}$  pour  $620\text{K} \leq T \leq 770\text{K}$ . En utilisant les données de [85 Cha] pour le composé  $\text{FeCl}_2(\text{s})$  et les données de [92 Kon] pour le composé  $\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ , et en supposant que  $\Delta C_p = 0$  pour la réaction considérée, on obtient les grandeurs thermodynamiques suivantes pour  $\text{FeAl}_2\text{Cl}_8(\text{g})$  :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -1598574,6 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 627,69 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 265,613 + 6,8 \times 10^{-3}T - 3\,245\,989,26T^{-2} - 2075,22T^{-1} \\ + 8,151T^{-0,5} + 288\,185\,970,8T^{-3} \text{ J/(mol.K) pour } T \leq 950\text{K}$$

$$C_p(T) = 246,862 + 6\,194\,632,66T^{-2} - 66141,27T^{-1} + 2541,49T^{-0,5} \\ + 288\,185\,971T^{-3} \text{ J/(mol.K) pour } 950\text{K} \leq T \leq 2000\text{K}$$

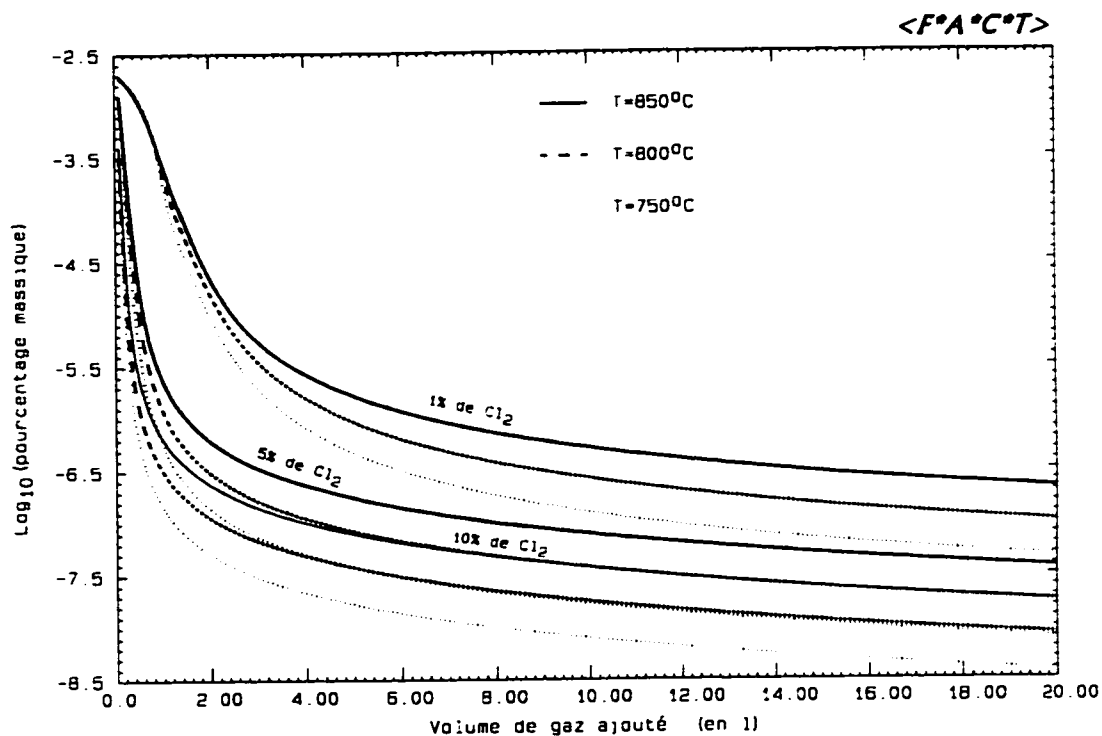


Figure 4.1 : Teneur en Na du métal liquide lors du barbotage d'un mélange d'argon et de chlore.

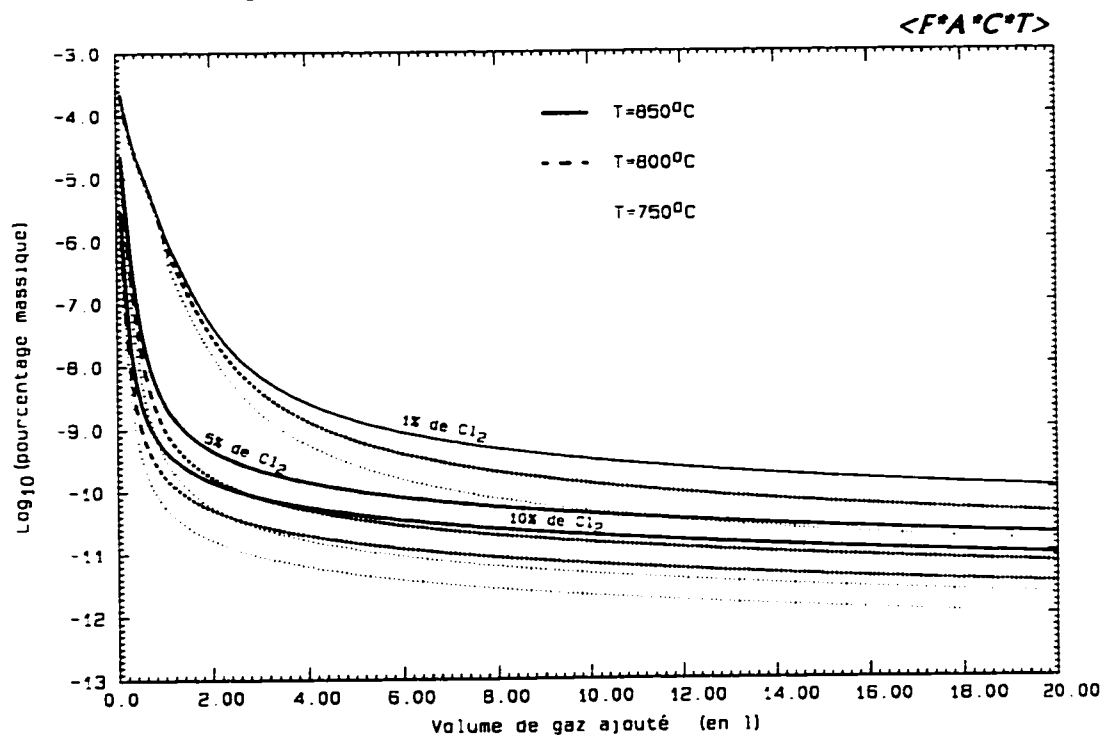


Figure 4.2 : Teneur en K du métal liquide lors du barbotage d'un mélange d'argon et de chlore.

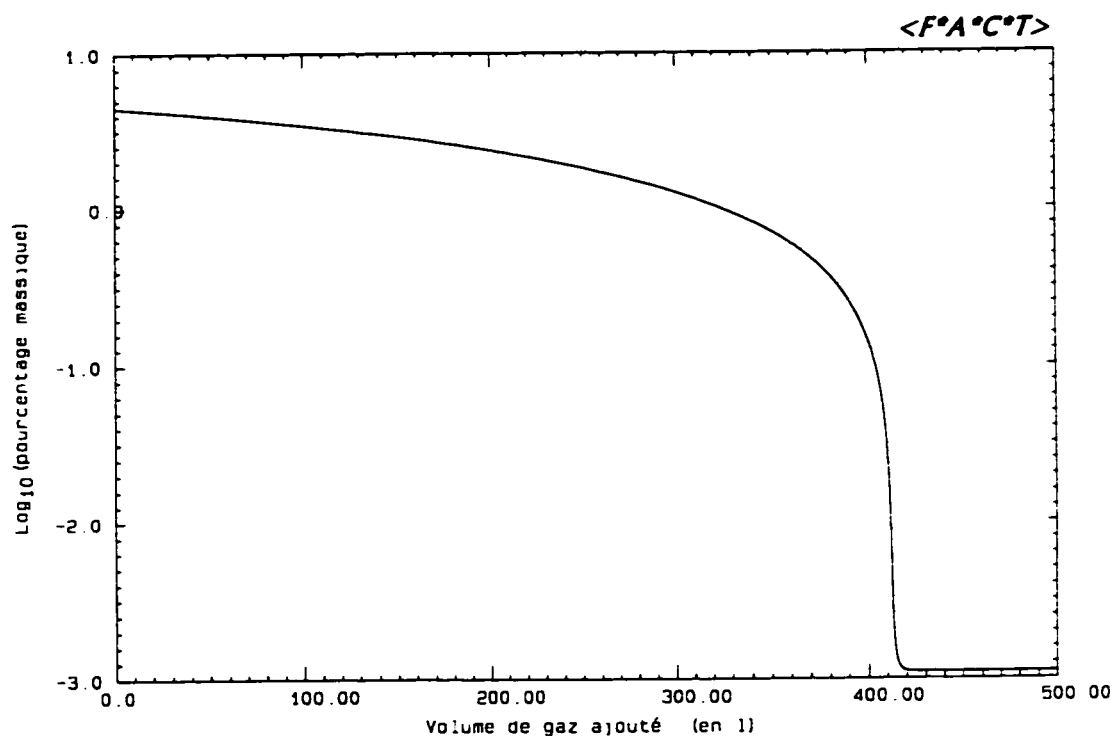


Figure 4.3 : Teneur en Mg du métal liquide à 800°C lors du barbotage d'un mélange gazeux 90% Ar + 10% Cl<sub>2</sub>.

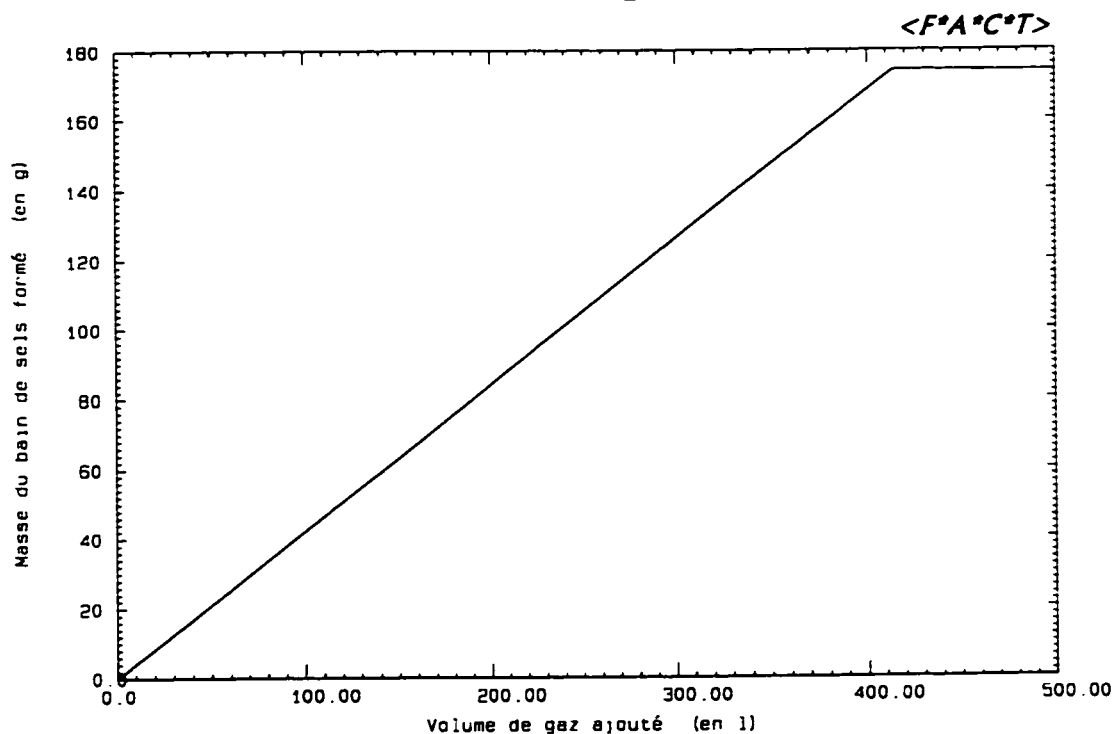


Figure 4.4 : Masse du bain de sels fondus formé à 800°C lors du barbotage d'un mélange gazeux 90% Ar + 10% Cl<sub>2</sub>.

### 4.3 Interaction entre le métal liquide et un bain de sels fondus

#### 4.3.1 Introduction

On considère de même que précédemment une phase métallique liquide riche en aluminium, comprenant les solutés suivants : 70ppm de fer, 5ppm de potassium, 4,5% de magnésium et 20ppm de sodium. La masse totale est, cette fois-ci, de 1 tonne. La composition initiale du métal liquide est donc la suivante : 954905g Al + 70g Fe + 5g K + 45000g Mg + 20g Na.

On introduit une quantité variable de bain de sels fondus KCl-MgCl<sub>2</sub> ou NaCl-KCl de composition équimolaire. Soit A, la masse totale de bain de sels introduite (exprimée en kg). On montre que, dans le cas d'un bain de sels fondus KCl-MgCl<sub>2</sub>, les masses respectives de KCl et MgCl<sub>2</sub> introduites sont 439,15 A et 560,85 A (en g). Dans le cas d'un bain de sels NaCl-KCl, les masses respectives de NaCl et KCl introduites sont 439,44 A et 560,56 A (en g). Nous avons fait varier A de 0 à 25kg, par pas de 0,1kg. Nous allons considérer successivement les deux situations suivantes : dans un premier temps, nous supposons que le système contient une quantité d'argon très faible (de l'ordre de 0,1 mole; c'est-à-dire 3,99g); il s'agit dans ce cas d'un système à faible dilution par l'atmosphère du four. Dans un second temps, nous considérerons un système contenant une quantité d'argon nettement plus élevée (1000 litres; c'est-à-dire 1783,53g si l'on suppose que les volumes de gaz sont mesurés à 0°C, sous une pression de 1 atm); il s'agit alors d'un système à forte dilution par l'atmosphère du four.

De même que précédemment, trois températures distinctes ont été considérées : 750°C, 800°C et 850°C.

#### *4.3.2 Cas d'un bain de sels fondus KCl-MgCl<sub>2</sub> de composition équimolaire*

Les figures 4.5 et 4.6 montrent que l'introduction d'un bain de sels fondus KCl-MgCl<sub>2</sub> de composition équimolaire permet de diminuer de manière importante les teneurs en sodium et en potassium du métal liquide. La quantité d'argon présente dans le four (conditions de faible ou forte dilution) n'a pas d'influence significative sur ces teneurs. De même que dans la situation étudiée précédemment (barbotage dans le métal liquide d'un mélange d'argon et de chlore), une diminution de température facilite le processus de purification. Il s'agit là encore d'un système triphasé métal liquide-bain de sels fondus-gaz. Lorsque l'on abaisse la température, la quantité de bain de sels formée augmente et la quantité de gaz formée diminue. Or, les masses de Na et K transférées dans le bain de sels sont nettement plus importantes que celles transférées dans le gaz. Toutefois, les teneurs en Na et K obtenues pour le métal liquide sont très faibles dans tous les cas et là encore la température ne doit pas être considérée comme un facteur essentiel.

En ce qui concerne le magnésium et le fer du métal liquide, aucun transfert n'est observé même si l'on augmente de manière importante la quantité de bain de sels fondus KCl-MgCl<sub>2</sub>.

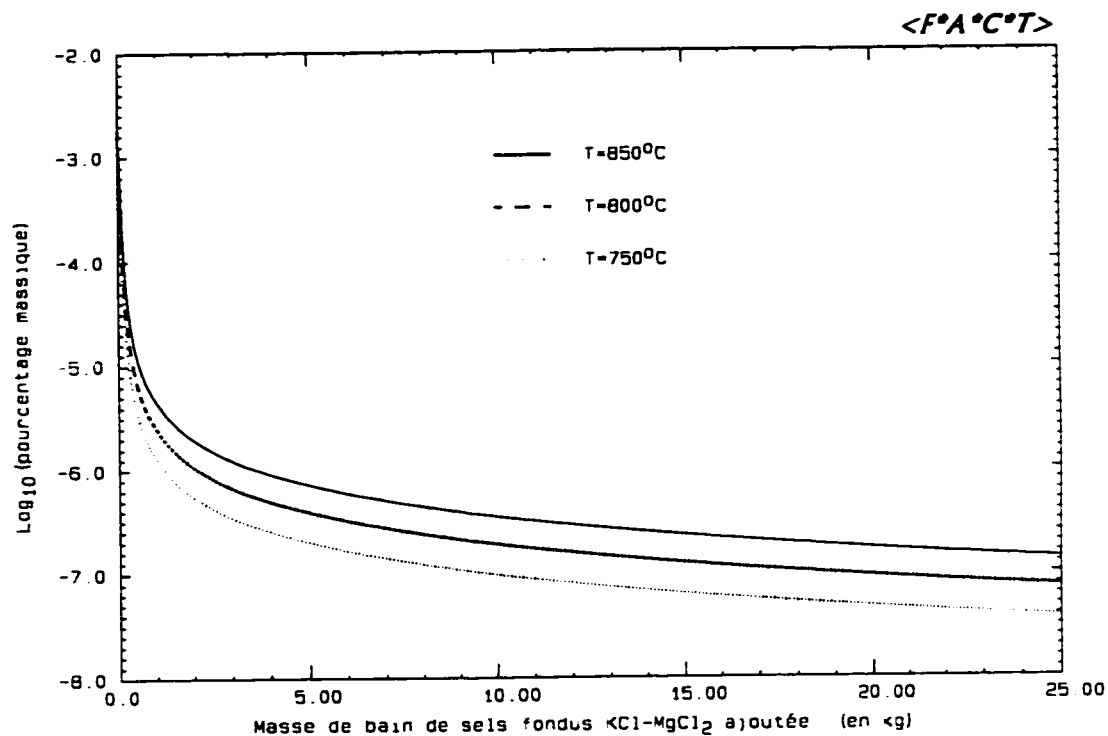


Figure 4.5 : Teneur en Na du métal liquide lors de l'ajout d'un bain de sels fondus KCl-MgCl<sub>2</sub> équimolaire.

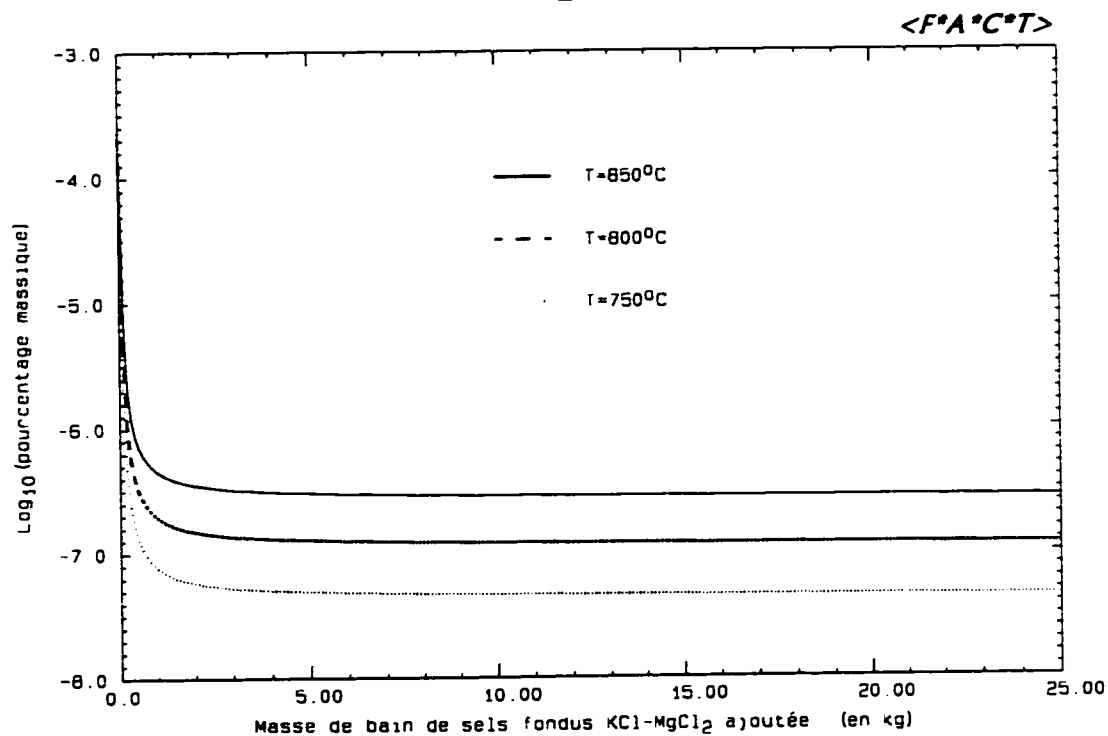


Figure 4.6 : Teneur en K du métal liquide lors de l'ajout d'un bain de sels fondus KCl-MgCl<sub>2</sub> équimolaire.

#### *4.3.3 Cas d'un bain de sels fondus NaCl-KCl de composition équimolaire*

La figure 4.7 montre l'évolution des teneurs en sodium et en potassium du métal liquide, dans des conditions de faible dilution par l'atmosphère du four. Dès que l'on introduit le bain de sels fondus NaCl-KCl de composition équimolaire, il y a un transfert partiel du sodium du bain de sels vers le métal liquide; ce qui induit une augmentation de la teneur en sodium du métal liquide. La situation est différente dans le cas du potassium. Dès le début de l'ajout du bain de sels fondus NaCl-KCl, la teneur en potassium du métal liquide diminue rapidement jusqu'à atteindre une valeur minimale. Si l'on poursuit l'ajout du bain de sels fondus, il se produit un transfert partiel du potassium du bain de sels vers le métal liquide et la teneur en potassium du métal liquide augmente progressivement. On constate qu'une diminution de température ralentit le processus de transfert du sodium et du potassium du bain de sels fondus vers le métal liquide; les teneurs correspondantes du métal liquide en Na et K sont de ce fait plus faibles.

La figure 4.8 montre l'influence de la quantité d'argon présente dans le four sur la teneur en potassium du métal liquide. La même tendance est observée pour la teneur en sodium du métal liquide. A température constante, dans des conditions de forte dilution par l'atmosphère du four (présence d'un excès d'argon), les masses de Na et K transférées dans la phase gazeuse sont plus importantes que dans des conditions de faible dilution; d'où une diminution des teneurs en sodium et en potassium du métal liquide.

En ce qui concerne le magnésium et le fer du métal liquide, aucun transfert significatif n'est observé même si l'on augmente de manière importante la quantité de bain de sels fondus NaCl-KCl.

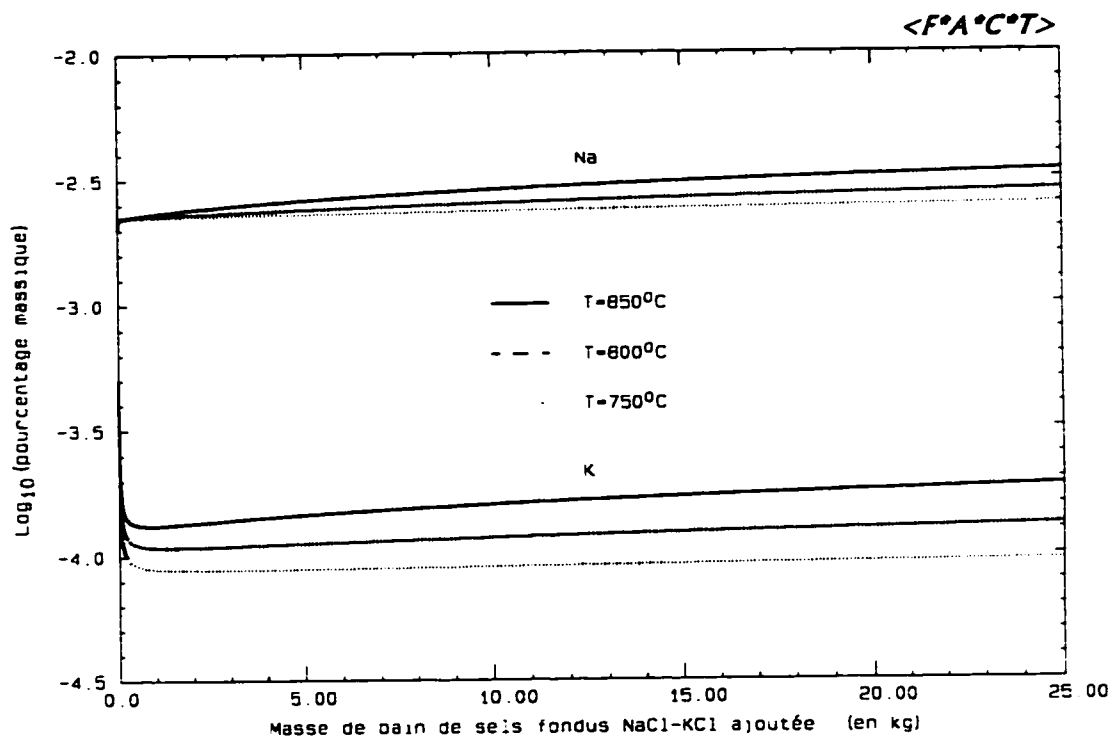


Figure 4.7 : Teneurs en Na et K du métal liquide lors de l'ajout d'un bain de sels fondus NaCl-KCl équimolaire (faible dilution).

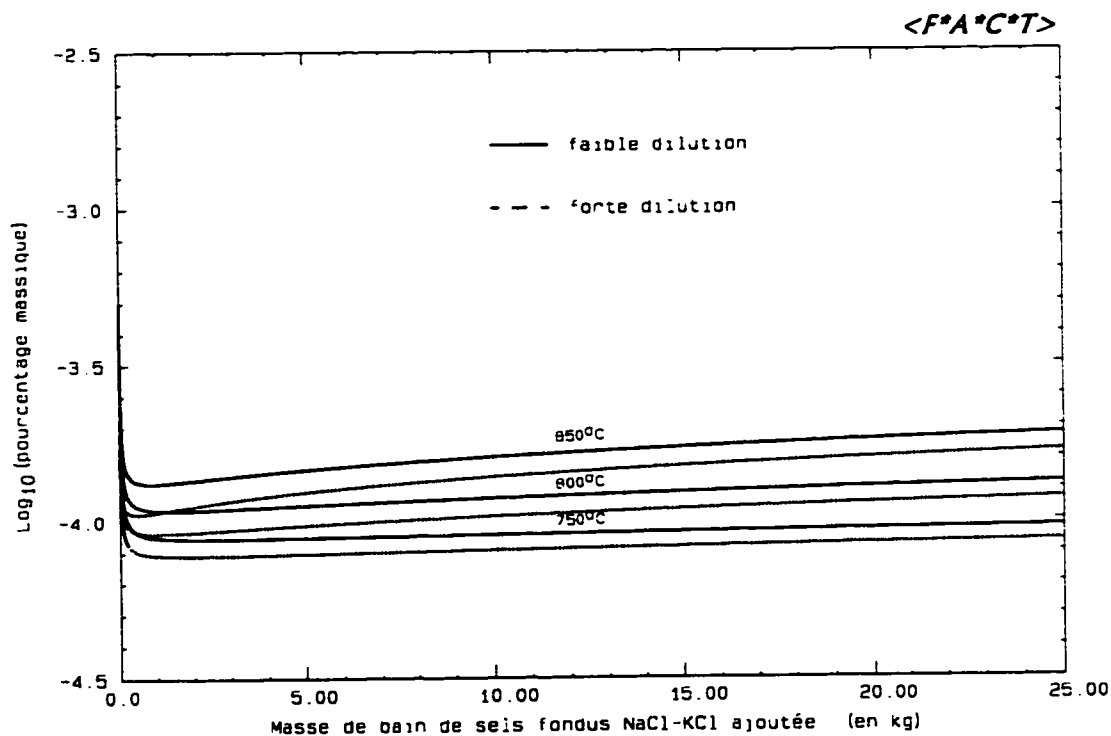


Figure 4.8 : Teneur en K du métal liquide lors de l'ajout d'un bain de sels fondus NaCl-KCl équimolaire.



## CONCLUSION

L'étude menée a permis de modéliser la phase métallique liquide Al-C-Fe-K-Mg-Na-O-Si-Sr (riche en aluminium) et le bain de sels fondus NaCl-KCl-AlCl<sub>3</sub>-MgCl<sub>2</sub>-FeCl<sub>2</sub>-FeCl<sub>3</sub> dans le cadre du recyclage de l'aluminium. Le métal liquide a été modélisé à l'aide du modèle quasichimique modifié; ce qui a permis d'incorporer deux banques de données réalisées antérieurement, concernant respectivement les éléments Al, Mg, Sr et Al, Mg, Si, C. Le bain de sels fondus a été modélisé à l'aide d'un nouveau modèle thermodynamique (modèle quasichimique version II) développé récemment au CRCT. En particulier, dans la région basique ( $x_{\text{AlCl}_3} \leq 0,5$ ) des systèmes binaires NaCl-AlCl<sub>3</sub> et KCl-AlCl<sub>3</sub>, les données expérimentales disponibles sont reproduites de manière satisfaisante. En ce qui concerne la région acide ( $x_{\text{AlCl}_3} \geq 0,5$ ), les résultats obtenus sont plutôt encourageants mais demanderaient à être améliorés. Ainsi, pour le système binaire NaCl-AlCl<sub>3</sub>, le monotectique relatif à la lacune de miscibilité liquide-liquide n'a pu être reproduit et les « marches » d'activité ne sont que qualitativement reproduites. Pour le système binaire KCl-AlCl<sub>3</sub>, le liquidus de KAlCl<sub>4</sub> est situé en-dessous de la plupart des points expérimentaux et les « marches » d'activité ne sont, là encore, que qualitativement reproduites. Il serait nécessaire, en particulier, d'étudier de manière plus approfondie l'influence des paramètres  $Z_{AB}$  et  $Z_{BA}$  du modèle quasichimique version II. Nous avons pu constater que, pour un rapport  $\frac{Z_{AB}}{Z_{BA}}$  fixé, des valeurs de  $Z_{AB}$  et  $Z_{BA}$  plus élevées permettent généralement de mieux reproduire le diagramme de phases binaire expérimental A-B. En interpolant simplement les paramètres  $\omega$  et  $\eta$  des systèmes binaires NaCl-KCl, NaCl-AlCl<sub>3</sub> et KCl-AlCl<sub>3</sub> (c'est-à-dire sans ajouter de terme ternaire), nous avons pu obtenir des résultats satisfaisants pour la région basique du système ternaire NaCl-KCl-AlCl<sub>3</sub> et l'eutectique ternaire de la région acide a été correctement reproduit.

A partir des banques de données créées pour le métal liquide et le bain de sels fondus, nous avons pu effectuer des calculs thermodynamiques à l'aide du programme Equilib du système  $F^*A^*C^*T/F^*A^*I^*T$ , qui minimise l'enthalpie libre globale du système. Nous avons ainsi montré l'efficacité du barbotage dans le métal liquide d'un mélange d'argon et de chlore pour diminuer les teneurs en sodium, en potassium et en magnésium. Par contre, cette méthode ainsi que l'ajout au métal liquide d'un bain de sels fondus  $KCl-MgCl_2$  ou  $NaCl-KCl$  de composition équimolaire ne permettent pas de réduire la teneur en fer.

Un nouveau modèle thermodynamique est en cours de développement au CRCT. Ce modèle, plus élaboré que le modèle quasichimique version II, permettra de tenir compte simultanément de plusieurs cations et de plusieurs anions. Il sera possible, par exemple, de modéliser un bain de sels fondus constitué de chlorures et de fluorures tel que le bain cryolithique utilisé lors de l'électrolyse de l'alumine; d'où la possibilité d'effectuer des calculs thermodynamiques d'intérêt industriel.

## RÉFÉRENCES

- [08 Gwy] A.G.C. GWYER (1908). Über die legierungen des aluminiums mit kupfer, eisen, nickel, kobalt, blei und cadmium. Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 57, 126-133.
- [08 Oet] A. OETTEL (1908). Über die elektrolytische abscheidung des magnesiums. Dresdener dissertation.
- [11 Men] O. MENGE (1911). Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 72, 162.
- [20 Sch] K. SCHOLICH (1920). Neues Jahrbuch fuer Mineralogie, Geologie und Paläontologie, 43, 251.
- [22 Kur] N. KURNAKOW, G. URASOW et A. GRIGORJEW (1922). Legierungen des eisens mit aluminium. Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 125, 207-227.
- [23 Ken] J. KENDALL, E.D. CRITTENDEN et H.K. MILLER (1923). A study of the factors influencing compound formation and solubility in fused salt mixtures. Journal of the American Chemical Society, 45, 963-996.
- [27 Gwy] A.G.C. GWYER et H.W.L. PHILLIPS (1927). The constitution of alloys of aluminum with silicon and iron. Journal of the Institute of Metals, 38, 29-83.
- [32 Wöh] L. WÖHLER et W. SCHUFF (1932). Über die silicide der erdalkalien. Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 209, 33-59.
- [34 Was] L. WASILEWSKI, A. KACZOROWSKI et M. DYNKIN (1934). Temperatury topnienia układu  $AlCl_3$ -NaCl-KCl (en polonais). Przemysl Chemiczny, 18, 608-617.

- [35 Abr] G.A. ABRAMOV (1935). Metallurg (Moscow), 6, 82.
- [35 Gug] E.A. GUGGENHEIM (1935). Proceedings of the Royal Society of London, A148, 304.
- [36 Kör] F. KÖRBER et W. OELSEN (1936). Die auswirkung der silizid-, phosphid- und karbidbildung in eisenschmelzen auf ihre gleichgewichte mit oxyden. Mitteilungen. Kaiser Wilhelm Institut für Eisenforschung zu Duesseldorf, 18, 109-130.
- [38 Plo] V.A. PLOTNIKOV et C.I. YAKUBSON (1938). Thermal chemistry of complex compounds of aluminum bromide and chloride. Journal of Physical Chemistry, 12(1), 113-119.
- [38 Spe] E.I. SPERANSKAYA (1938). Izvestiia Akademii Nauk SSSR, Seriiia Khimicheskaiia, 463.
- [39 Fow] R.H. FOWLER et E.A. GUGGENHEIM (1939). Statistical Thermodynamics, Cambridge, 350-366.
- [40 Kle] W. KLEMM et P. WEISS (1940). Das system natriumchlorid-magnesiumchlorid. Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, B 245, 279-284.
- [40 Shv] Y.I. SHVARTSMAN (1940). Analyse thermique des systèmes  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$  et  $\text{AlCl}_3\text{-KCl}$  (en russe). Zhurnal Fizicheskoi Khimii, 14, 253-256.
- [41 Fah] E. FAHRENHORST et W. BULIAN (1941). Über das auftreten von eisen in reinmagnesium und in magnesium-mangan-legierungen. Zeitschrift fuer Metallkunde, 33, 31-34.
- [42 Joh] H.F. JOHNSTONE, H.C. WEINGARTNER et W.E. WINSCHKE (1942). The system ferric chloride-sodium chloride. Journal of the American Chemical Society, 64, 241-244.
- [43 Chi] J. CHIPMAN et N.J. GRANT (1943). The induction furnace as a high

- temperature calorimeter and the heat of solution of silicon in liquid iron. Transactions of the American Society of Metals (ASM), 31, 365-379.
- [48 Kle] W. KLEMM, K. BEYERSDORFER et J. ORYSCHKEWITSCH (1948). Das verhalten von NaCl, KCl, RbCl, NaJ und KJ zu den entsprechenden magnesiumhalogeniden. Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 256, 25-36.
- [48 Mit] D.W. MITCHELL (1948). Solubility of iron in liquid magnesium. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 175, 570-578.
- [48 Sie] G. SIEBEL (1948). Über die löslichkeit von eisen, mangan und zircon in magnesium und magnesiumlegierungen. Zeitschrift fuer Metallkunde, 39, 22-27.
- [50 Ran] C.E. RANSLEY et H. NEUFELD (1950). Journal of the Institute of Metals, 78, 25-46.
- [51 Bak] W.A. BAKER et M.D. EBORALL (1951). Note on the solubility of iron in liquid magnesium-aluminum alloys. Metallurgia, 44, 145-146.
- [52 Gok] N.A. GOKCEN et J. CHIPMAN (1952). Silicon-oxygen equilibrium in liquid iron. Journal of Metals, 194, 171-181.
- [53 Chi] J. CHIPMAN et N.A. GOKCEN (1953). Silicon-oxygen equilibrium in liquid iron-A revision. Journal of Metals, 5, 1017-1018.
- [53 San] K. SANBONGI et M. OHTANI (1953). On activities of coexisting elements in molten iron. II-The activity of silicon in molten Fe-Si system. Science Reports of the Research Institutes, Tohoku University, Ser. A, 5, 350-357.
- [53 Sch] H. SCHÄFER et L. BAYER (1953). Das zustandsdiagramm eisen (III) chlorid-eisen (II) chlorid. Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 271, 338-346.

- [54 Bar] W.T. BARRETT et W.E. WALLACE (1954). Studies of NaCl-KCl Solid Solutions. I-Heats of formation, lattice spacings, densities, Schottky defects and mutual solubilities. Journal of the American Chemical Society, 76, 366-369.
- [54 Chi] J. CHIPMAN, J.C. FULTON, N. GOKCEN et G.R. CASKEY Jr. (1954). Activity of silicon in liquid Fe-Si and Fe-C-Si alloys. Acta Metallurgica, 2, 439-450.
- [55 Chi] J. CHIPMAN et T.P. FLORIDIS (1955). Activity of aluminum in liquid Ag-Al, Fe-Al, Fe-Al-C and Fe-Al-C-Si alloys. Acta Metallurgica, 3, 456-459.
- [55 Mid] R. MIDORIKAWA (1955). Studies on electrolytic refining of aluminum at low temperature in aluminum chloride baths (Part 1). Melting points of bath systems  $\text{AlCl}_3$ -NaCl and  $\text{AlCl}_3$ -KCl (en japonais). Journal of the Electrochemical Society of Japan (Denki Kagaku), 23, 72-76.
- [56 Mor] I.S. MOROZOV (1956). Etude thermique et tensimétrique des systèmes  $\text{NbCl}_5$ - $\text{TaCl}_5$ - $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NbCl}_5$ - $\text{TaCl}_5$ - $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ - $\text{AlCl}_3$ - $\text{TaCl}_5$  et  $\text{FeCl}_3$ - $\text{AlCl}_3$ - $\text{NbCl}_5$  (en russe). Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 1(12), 2792-2802.
- [57 Mor] I.S. MOROZOV et D. Ya. TOPTYGIN (1957). Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 2, 2129.
- [57 Pin] H.L. PINCH et J.M. HIRSHON (1957). Thermal analysis of the ferrous chloride-potassium chloride system. Journal of the American Chemical Society, 79, 6149-6150.
- [58 And] K. ANDERKO, A.S. YAMAMOTO et W. ROSTOKER (1958). On the solubility of iron in magnesium. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 212, 85.

- [58 Peh] R.D. PEHLKE (1958). The activities of aluminum and iron in iron-aluminum melts at 1600°C. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 212, 486-487.
- [59 Gro] P. GROSS, D.L. LEVI, E.W. DEWING et G.L. WILSON (1959). The activities of aluminum in binary aluminum-iron alloys. Physical Chemistry of Process Metallurgy, Vol. 1, Interscience Publishers, New York, NY, 403-416.
- [59 Mat] K. MATIASOVSKY (1959). Chemicke Zvesti, 13, 69.
- [59 Ray] G.V. RAYNOR (1959). The system magnesium-iron. The Physical Metallurgy of Magnesium and Its Alloys, London, Pergamon Press, 436-442.
- [59 Tru] N.A. TRUKHANOV et B.G. RABOVSKII (1959). Trudy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, Gor'kii, 1, 49.
- [60 Fis] W. FISCHER et A-L. SIMON (1960). Über das schmelzdiagramm des systems :  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$  (mit beobachtungen bei der elektrolyse von natrium-aluminium-chlorid-schmelzen). Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 306(1), 1-12.
- [60 Ion] V.I. IONOV, I.S. MOROZOV et B.G. KORSHUNOV (1960). Thermal analysis of the  $\text{NdCl}_3\text{-FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2\text{-NaCl}$ ,  $\text{FeCl}_2\text{-KCl}$ ,  $\text{FeCl}_2\text{-CsCl}$  and  $\text{NdCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-KCl}$  systems. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 5(6), 602-605.
- [60 Kel] K.K. KELLEY (1960). Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy, XIII. U.S. Bur. Mines Bull., N°584.
- [60 Lee] J.R. LEE (1960). Liquidus-solidus relations in the system iron-aluminum. Journal of the Iron and Steel Institute, 194, 222-224.
- [60 Whi] J.L. WHITE (1960). A Thermodynamic Analysis of Solubility in Liquid

Metal Systems. U.S. Naval Research Laboratory, Washington, DC.

- [61 Chi] J. CHIPMAN et T.C.M. PILLAY (1961). Activities in dilute liquid solution Fe-Si-O. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 221, 1277-1278.
- [61 Co0] C.M. COOK Jr. et W.E. DUNN Jr. (1961). The reaction of ferric chloride with sodium and potassium chlorides. Journal of Physical Chemistry, 65, 1505-1511.
- [61 Gul] E.A. GULBRANSEN et K.F. ANDREW (1961). Vapor pressure studies on iron and chromium and several alloys of iron, chromium and aluminum. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 221, 1247-1252.
- [61 Rad] S.V. RADCLIFFE, B.L. AVERBACH et M. COHEN (1961). Relative thermodynamic properties of solid iron-aluminum alloys. Acta Metallurgica, 9, 169-176.
- [61 Tro] P.K. TROJAN et R.A. FLINN (1961). A new method for determination of liquid-liquid equilibria as applied to the Fe-C-Si-Mg system. Transactions of the American Society for Metals (ASM), 54, 549-566.
- [62 Ger] Yu. M. GERTMAN et P.V. GEL'D (1962). Thermochemistry of liquid iron-silicon alloys. Russian Journal of Physical Chemistry, 36(7), 788-792.
- [62 Yue] A.S. YUE (1962). The magnesium-iron eutectic and the maximum solid solubility of iron in magnesium. Journal of the Institute of Metals, 91, 166-168.
- [63 Chi] J. CHIPMAN et R. BASCHWITZ (1963). The activity of silicon in liquid Fe-Si-C alloys. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 227, 473-478.



- [64 Bow] P.J. BOWLES, H.F. RAMSTAD et F.D. RICHARDSON (1964). Activities of silicon in metals and alloys. Journal of the Iron and Steel Institute, 202, 113-121.
- [64 Eld] J. ELDRIDGE et K.L. KOMAREK (1964). Thermodynamic properties of solid iron-aluminum alloys. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 230, 226-233.
- [64 Ngu] NGUYEN-BA-CHANH (1964). Equilibres des systèmes binaires d'halogénures de sodium et potassium à l'état solide. Journal de chimie physique et de physico-chimie biologique, 61, 1428-1433.
- [64 Ric] R.R. RICHARDS et N.W. GREGORY (1964). Journal of Physical Chemistry, 68, 3089.
- [64 Sch] K. SCHWERDTFEGER et H.J. ENGELL (1964). Die freie bildungsenthalpie von siliziumdioxid und die aktivitäten von silizium in flüssigen eisen und kobalt. Archiv fuer das Eisenhüttenwesen, 35, 533-540.
- [64 Sem] K.N. SEMENENKO, T.N. NAUMOVA, L.N. GOROKHOV, G.A. SEMENOVA et A.V. NOVOSELOVA (1964). Système binaire  $\text{AlCl}_3$ - $\text{FeCl}_3$  (en russe). Doklady Akademii Nauk SSSR, 154(1), 169-170.
- [65 Her] L.S. HERSH et O.J. KLEPPA (1965). Enthalpies of mixing in some binary liquid halide mixtures. Journal of Chemical Physics, 42(4), 1309-1322.
- [65 Nei] D.E. NEIL, H.M. CLARK et R.H. WISWALL (1965). Thermodynamic properties of molten solutions of  $\text{MgCl}_2$ -KCl,  $\text{MgCl}_2$ -NaCl and  $\text{MgCl}_2$ -KCl-NaCl. Journal of Chemical and Engineering Data, 10(1), 21-24.
- [65 Obi] I. OBINATA, Y. TAKEUCHI, K. KURIHARA et M. WATANABE (1965). Über die legierungen des mangans und siliziums mit alkali und

erdalkalimetallen. Metall, 19, 21-35.

- [66 Elk] A. EL'KHASAN, K. ABDEL'AZIZ, A.A. VERTMAN et A.M. SAMARIN (1966). Thermochemistry of molten nickel or iron alloys. Russian Metallurgy, 3, 10-16.
- [66 Gal] N.V. GALITSKII, V.I. BORODIN et A.I. LYSTSOV (1966). Thermographic study of the  $\text{FeCl}_2$ -KCl and  $\text{FeCl}_2$ -NaCl systems. Soviet Progress in Chemistry, 32(7), 532-533.
- [66 Kle] O.J. KLEPPA et F.G. Mc CARTY (1966). Thermochemistry of charge-unsymmetrical binary fused halide systems. II-Mixtures of magnesium chloride with the alkali chlorides and with silver chloride. Journal of Physical Chemistry, 70(4), 1249-1255.
- [66 Küh] H. KÜHNL et G. BESENBRUCH (1966). Über den einfluss der lösungsmittelkationen auf die thermodynamische aktivität von  $\text{FeCl}_2$  in geschmolzenen alkali- und erdalkalichloriden. Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 345, 294-305.
- [67 Col] D.S. COLEMAN et P.D.A. LACY (1967). The phase equilibrium diagram for the KCl-NaCl system. Materials Research Bulletin, 2, 935-938.
- [67 Dar] L.S. DARKEN (1967). Thermodynamics of binary metallic solutions. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 239, 80-89.
- [67 Kor] B.G. KORSHUNOV, G.A. LOVETSKAYA et A.A. PALANT (1967). Interaction of iron (II) chloride with aluminum, niobium (V), tantalum (V) and iron (III) chlorides. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 12(1), 102-106.
- [67 Sch] K. SCHWERDTFEGGER (1967). Measurement of oxygen activity in iron, iron-silicon, manganese and iron-manganese melts using solid electrolyte galvanic cells. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 239,

1276-1281.

- [67 Woo] F. WOOLLEY et J.F. ELLIOTT (1967). Heats of solution of aluminum, copper and silicon in liquid iron. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 239, 1872-1883.
- [68 Cos] A. COSKUN et J.F. ELLIOTT (1968). Activity of aluminum in Al-Fe alloys at 1315°C. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 242, 253-255.
- [68 Ern] W. ERNST, H. FLOOD et T. NERVIK (1968). Investigations on the equilibrium  $\text{Fe(s)} + 2 \text{HCl(g)} = \text{FeCl}_2\text{(l)} + \text{H}_2\text{(g)}$  and activities of  $\text{FeCl}_2$  in molten mixtures with KCl and  $\text{CaCl}_2$  by a galvanic cell using a hydrogen-hydrogenchloride gas electrode. Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 363, 89-104.
- [68 Tre] B. TREMILLON et G. LETISSE (1968). Propriétés en solution dans le tétrachloroaluminate de sodium fondu. I-Systèmes « acide-base ». Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 17, 371-386.
- [69 Bel] G.R. BELTON et R.J. FRUEHAN (1969). Mass spectrometric determination of activities in iron-aluminum and silver-aluminum liquid alloys. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 245, 113-117.
- [69 Ike] H. IKEUCHI et C. KROHN (1969). Thermodynamic properties of binary liquid magnesium chloride-alkali chloride mixtures. Acta Chemica Scandinavica, 23(7), 2230-2240.
- [70 Cha] T.G. CHART (1970). A critical assessment of the thermodynamic properties of the system iron-silicon. High Temperatures-High Pressures, 2, 461-470.
- [70 Dew] E.W. DEWING (1970). Thermodynamics of the system  $\text{NaF-AlF}_3$ . Part I: The equilibrium  $6 \text{NaF(s)} + \text{Al} = \text{Na}_3\text{AlF}_6\text{(s)} + 3 \text{Na}$ . Metallurgical

Transactions, 1, 1691-1694.

- [70 Jos] J. JOSIAK (1970). Thermodynamic studies on molten salt solutions by emf measurements of concentration cells. FeCl<sub>2</sub>-KCl system (en polonais). Roczniki Chemii, Annales Societatis Chimicae Polonorum, 44, 1875-1882.
- [71 Bat] G.I. BATALIN, E.A. BELOBORODOVA, V.A. STUKALO et L.V. GONCHARUK (1971). Thermodynamic properties of liquid aluminum-iron alloys. Russian Journal of Physical Chemistry, 45(8), 1139-1140.
- [71 Bos] C.R. BOSTON (1971). Molten salt chemistry of the haloaluminates. Advances in Molten Salt Chemistry, New York, Plenum Press, 1, 136-163.
- [71 Pap] G.N. PAPATHEODOROU et O.J. KLEPPA (1971). Enthalpies of mixing in the liquid mixtures of the alkali chlorides with MnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub> and CoCl<sub>2</sub>. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 33, 1249-1278.
- [71 Stu] D.R. STULL, H. PROPHET et al (1971). JANAF Thermochemical Tables, Nat. Bur. Stand. (U.S.), Second edition, Vol. 37.
- [71 Tor] G. TORSI et G. MAMANTOV (1971). Potentiometric study of the dissociation of the tetrachloroaluminate ion in molten sodium chloroaluminates at 175-400°C. Inorganic Chemistry, 10(9), 1900-1902.
- [72 Bur] B.P. BURYLEV et I.T. SRYVALIN (1972). Thermodynamic activities of components of Fe-Na-Cl system liquid solutions (en russe). Trudy Instituta Metallurgii Akademii Nauk SSSR Ural'skii Nauchnyi Tsentr, 27(4), 59-64.
- [72 Dew] E.W. DEWING (1972). Thermodynamics of the system NaF-AlF<sub>3</sub>. Part III: Activities in liquid mixtures. Metallurgical Transactions, 3, 495-501.
- [72 Grj] K. GRJOTHEIM, J.L. HOLM et M. ROTNES (1972). The phase

- diagrams of the systems  $\text{NaCl-MgCl}_2$  and  $\text{KCl-MgCl}_2$ . Acta Chemica Scandinavica, 26(9), 3802-3803.
- [72 Ost] T. OSTVOLD (1972). EMF measurements of the change in chemical potential of one component on mixing in fused binary alkali-alkaline earth halide systems. High Temperature Science, 4, 51-81.
- [72 Pet] M.S. PETRUSHEVSKIY, Yu. O. ESIN, P.V. GEL'D et V.M. SANDAKOV (1972). Concentration dependence of the enthalpy of formation of liquid iron-aluminum alloys. Russian Metallurgy, 6, 149-153.
- [72 Tor] G. TORSI et G. MAMANTOV (1972). Acid-base properties of the systems  $\text{AlCl}_3\text{-MCl}$  ( $\text{M}=\text{Li, Na, K, Cs}$ ). Inorganic Chemistry, 11(6), 1439.
- [72 Vas] I.V. VASIL'KOVA, M.P. SUSAREV et E.M. TRONINA (1972). Relationships in phase diagrams of ternary systems composed of  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  and a dichloride of a 3<sup>d</sup> element. Journal of Applied Chemistry of the USSR, 45(4), 746-749.
- [73 Hol-a] J.L. HOLM, B.J. HOLM, B. RINNAN et F. GRONVOLD (1973). The enthalpies of fusion and the heat capacities of  $\text{K}_2\text{MgCl}_4$ ,  $\text{Rb}_2\text{MgCl}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{MgCl}_4$ ,  $\text{KMgCl}_3$ ,  $\text{RbMgCl}_3$  and  $\text{CsMgCl}_3$ . Journal of Chemical Thermodynamics, 5, 97-106.
- [73 Hol-b] J.L. HOLM (1973). The enthalpies of formation of the solid compounds  $\text{K}_2\text{MgCl}_4$ ,  $\text{Rb}_2\text{MgCl}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{MgCl}_4$  and  $\text{KMgCl}_3$ ,  $\text{RbMgCl}_3$ ,  $\text{CsMgCl}_3$ . Acta Chemica Scandinavica, 27(1), 361-363.
- [73 Tre] B. TREMILLON et J.P. DUCHANGE (1973). Etude électrochimique de l'auto-dissociation des tétrachloroaluminate et tétrabromoaluminate de sodium fondus, à 175-240°C. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 44, 395-399.

- [74 Ega] J.J. EGAN et J. BRACKER (1974). Thermodynamic properties of some binary fused chloride mixtures obtained from emf measurements. Journal of Chemical Thermodynamics, 6, 9-16.
- [74 Ike] H. IKEUCHI et C. KROHN (1974). Thermodynamic properties of binary liquid aluminum chloride-alkali chloride mixtures. Acta Chemica Scandinavica, Série A, 28, 48-54.
- [74 Kau] L. KAUFMAN et H. NESOR (1974). Calculation of superalloy phase diagrams : part II. Metallurgical Transactions, 5, 1623-1629.
- [74 Lev] E.M. LEVIN, J.F. KINNEY, R.D. WELLS et J.T. BENEDICT (1974). The system NaCl-AlCl<sub>3</sub>. Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry, 78A(4), 505-507.
- [74 Sei] H.J. SEIFERT et H. FINK (1974). Proc. 4<sup>th</sup> ICTA, Budapest, 1, 367.
- [75 And] H.A. ANDREASEN et N.J. BJERRUM (1975). Chloro-complexes in molten salts. IV-A potentiometric and spectrophotometric study of the system KCl-FeCl<sub>3</sub> in the temperature range 275-350°C. Inorganic Chemistry, 14(8), 1807-1811.
- [75 Sch] H. SCHAFER (1975). Gaskomplexe mit den komponenten AlCl<sub>3</sub>, AlI<sub>3</sub> oder FeCl<sub>3</sub>, ihre häufigkeit und stabilität. Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 414, 151-159.
- [76 God] I.V. GODUN et al (1976). Thermal characteristics of interaction of aluminum, sodium and potassium chlorides under standard conditions. Izv. Vuzov. Non-ferrous Metals, 5, 143-145.
- [76 Mon] L.F. MONDOLFO (1976). Aluminum Alloys : Structure and Properties, Butterworths, London, 306. (Review)
- [77 Bar] I. BARIN, O. KNACKE et O. KUBASCHEWSKI (1977). Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag,

Berlin.

- [77 Fit-a] K. FITZNER et K.T. JACOB (1977). Journal of the Less-common Metals, 52, 279-291.
- [77 Fit-b] K. FITZNER, K.T. JACOB et C.B. ALCOCK (1977). Metallurgical Transactions B, 8B, 673.
- [77 God] I.V. GODUN, R.A. SANDLER et I.I. IVANOV (1977). Russian Journal of Physical Chemistry, 51, 760.
- [77 Ich] E. ICHISE, T. YAMAUCHI et T. MORI (1977). Tetsu-to-Hagane Journal, Iron and Steel Institute of Japan, 63(3), 417-424.
- [77 Sei] H.J. SEIFERT et G. THIEL (1977). Lösungskalorimetrische messungen an doppelchloriden des magnesiums. Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 436, 237-243.
- [78 Efi] A.I. EFIMOV, I.V. KRIVOUSOVA, O.V. LUGOVTSOVA et G.P. ZAGOLOVICH (1978). Phase diagram of the potassium chloride-sodium chloride-iron (III) chloride system (en russe). Vestnik Leningradskogo Universiteta. Fizika i Khimiya, 3, 72-75.
- [78 Lin] H. LINGA, K. MOTZFELDT et H.A. OYE (1978). Vapor pressures of molten alkali chloride-aluminum chloride mixtures. Berichte der Bunsen-Gesellschaft fuer Physikalische Chemie, 82, 568-576.
- [78 Sat] Y. SATO et E. TATSUHIKO (1978). Phase diagrams of  $\text{LiCl-AlCl}_3$  and  $\text{NaCl-AlCl}_3$  binary systems (en japonais). Nippon Kinzoku Gakkaishi, 42(9), 905-912.
- [78 Vio] J.T. VIOLA, L.A. KING, A.A. FANNIN Jr. et D.W. SEEGMILLER (1978). Journal of Chemical and Engineering Data, 23, 122-125.
- [79 Bre] P.B. BREKKE, J.H. VON BARNER et N.J. BJERRUM (1979). Chloro-complexes in molten salts. 6-Potentiometric and vapor pressure study of

- the system  $\text{KCl-AlCl}_3$  in the temperature range 275-350°C. Inorganic Chemistry, 18(5), 1372-1377.
- [79 Bur] B.P. BURYLEV et V. Ya. GERSHUNINA (1979). Thermodynamic properties of molten mixtures of iron dichloride with magnesium and calcium chlorides (en russe). Fiz. Khim. Elektrokhim. Rasplavl. Tverd. Elektrolitov, Tezisy Dokl. Vses. Konf. Fiz. Khim. Ionnykh Rasplavov Tverd. Elektrolitov, Akad. Nauk SSSR, Ural. Nauchn., Tsentr. Sverdlovsk, USSR, 1, 108-110.
- [79 Cha] Y.A. CHANG et D.C. HU (1979). On the Gibbs energy interaction parameters of oxygen and nitrogen in liquid alloys. Metallurgical Transactions B, 10B, 43-48.
- [79 Esi] Yu. O. ESIN, S.P. KOLESNIKOV, V.M. BAEV, M.G. VALISHEV, P.V. GEL'D, V.P. ZAIKO et M.A. RYSS (1979). Enthalpies of formation of liquid alloys of strontium and silicon. Russian Journal of Physical Chemistry, 53(6), 924.
- [79 Kva] H. KVANDE (1979). Thermodynamics of the System  $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ . Inst. for Uorganisk Kjemi, Norges Tekniske Hogskole, Trondheim, Norway.
- [79 Ves] Yu. I. VESNIN et S.P. ZAKOVRYASHIN (1979). Système binaire  $\text{KCl-NaCl}$  (en russe). Solid State Communications, 31, 635-639.
- [80 Den] L. DENIELOU, J-P. PETITET et C. TEQUI (1980). Etude calorimétrique de mélanges  $\text{MgCl}_2\text{-NaCl}$ . Revue générale thermique, 220, 303-309.
- [80 Rog] L.J. ROGERS (1980). The relative enthalpy to 573K and standard enthalpy of formation of sodium tetrachloroaluminate  $\text{NaAlCl}_4$ . Journal of Chemical Thermodynamics, 12, 51-56.
- [81 Bjo-a] A. BJORGUM, A. STERTEN, V.B. SORENSEN, J. THONSTAD et R.



- TUNOLD (1981). EMF measurements in the  $\text{NaCl-AlCl}_3$  system. I-Activity of  $\text{AlCl}_3$  in basic melts at temperatures close to the liquidus line. Electrochimica Acta, 26(4), 487-490.
- [81 Bjo-b] A. BJORGUM, A. STERTEN, J. THONSTAD et R. TUNOLD (1981). EMF measurements in the  $\text{NaCl-AlCl}_3$  system. II-The thermodynamics of liquid-gaseous equilibria in the basic range of the system. Electrochimica Acta, 26(4), 491-496.
- [81 Dew] E.W. DEWING (1981). Thermodynamics of the system  $\text{NaCl-AlCl}_3$ . Metallurgical Transactions B, 12B, 705-719.
- [81 Feh] R. FEHRMANN, J.H. VON BARNER, N.J. BJERRUM et O.F. NIELSEN (1981). Chloro-complexes in molten salts. 8-Potentiometric and raman spectroscopic study of the systems  $\text{NaCl-AlCl}_3$ ,  $\text{NaCl-AlCl}_3\text{-Na}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl-AlCl}_3\text{-SeCl}_4$  and  $\text{NaCl-AlCl}_3\text{-SeCl}_4\text{-Na}_2\text{O}$  at  $175^\circ\text{C}$ . Inorganic Chemistry, 20(6), 1712-1718.
- [81 Gui] C. GUILPIN et J. GARBARZ-OLIVIER (1981). Calcul du diagramme de fusion du mélange ternaire  $\text{AlCl}_3\text{-NaAlCl}_4\text{-KAlCl}_4$ . Thermochemica Acta, 48, 99-107.
- [81 Hat] T. HATTORI, K. IGARASHI et J. MOCHINAGA (1981). Enthalpies of fusion of intermediate compounds  $\text{KMgCl}_3$ ,  $\text{K}_2\text{MgCl}_4$ ,  $\text{K}_2\text{BaCl}_4$ ,  $\text{KCaCl}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SrCl}_4$ ,  $\text{K}_2\text{LaCl}_5$ ,  $\text{K}_3\text{PrCl}_6$ ,  $\text{K}_3\text{NdCl}_6$ ,  $\text{KGd}_3\text{Cl}_{10}$  and  $\text{KDy}_3\text{Cl}_{10}$ . Bulletin of the Chemical Society of Japan, 54(6), 1883-1884.
- [81 Ots] S. OTSUKA et Z. KOZUKA (1981). Thermodynamic study of oxygen in liquid elements of group Ib to VIb. Transactions of the Japanese Institute of Metals, 22(8), 558-566.
- [81 Pap] G.N. PAPATHEODOROU, J. MEISENHOLDER et R. LOUTFY (1981). Vapor complexes of Fe (II) chloride with aluminum chloride. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 43, 1056-1059.

- [81 Pet] V.A. PETROV, A.G. MORACHEVSKII, V.A. KOROVIN et L.D. PETROVA (1981). Thermodynamic characteristics of aluminum chloride in molten mixtures  $\text{AlCl}_3$ -NaCl,  $\text{AlCl}_3$ -KCl and  $\text{AlCl}_3$ -NaCl-KCl. Journal of Applied Chemistry of the USSR, 54(8), 1592-1593.
- [82 Den] L. DENIELOU, J-P. PETITET et C. TEQUI (1982). Enthalpy of  $\text{NaAlCl}_4$ ,  $\text{KAlCl}_4$  and their mixtures. Journal of Chemical and Engineering Data, 27, 129-132.
- [82 Fan] A.A. FANNIN Jr., L.A. KING, D.W. SEEGMILLER et H.A. OYE (1982). Densities and phase equilibria of aluminum chloride-sodium chloride melts. 2-Two-liquid-phase region. Journal of Chemical and Engineering Data, 27, 114-119.
- [82 Fit] K. FITZNER (1982). Thermochimica Acta, 52, 103-111.
- [82 Hju] H.A. HJULER, A. MAHAN, J.H. VON BARNER et N.J. BJERRUM (1982). Chloro-complexes in molten salts. 9-Potentiometric and vapor pressure study of the system  $\text{NaCl-AlCl}_3$  in the temperature range 175-300°C. Inorganic Chemistry, 21(1), 402-406.
- [82 Kub] O. KUBASCHEWSKI (1982). Iron-Binary Phase Diagrams, Springer-Verlag Berlin/Heidelberg and Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf.
- [82 Ore] A.I. OREKHOVA, N.P. PODLESNIAK, L.K. KUZNETSOVA, N.A. KRASSILNIKOVA et T.A. PUZANOVA (1982). Système ternaire  $\text{KCl-MgCl}_2\text{-NaCl}$  (en russe). Izvestiia Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Tsvetnaia Metallurgii, 4, 50-54.
- [82 Sig] G.K. SIGWORTH et T.A. ENGH (1982). Refining of liquid aluminum-a review of important chemical factors. Scandinavian Journal of Metallurgy, 11, 143-149.
- [83 Ko] H.C. KO, A. LANDSBERG et J.L. HENRY (1983). The vapor-liquid

- equilibria of the aluminum chloride-ferric chloride system. Metallurgical Transactions B, 14B, 301-303.
- [84 Age] Yu. A. AGEEV et S.A. ARCHUGOV (1984). Solubility of magnesium in some molten binary iron-base alloys. Russian Metallurgy, 3, 72-74.
- [84 Ber] R.W. BERG, H.A. HJULER et N.J. BJERRUM (1984). Phase diagram of the NaCl-AlCl<sub>3</sub> system near equimolar composition, with determination of the cryoscopic constant, the enthalpy of melting, and oxide contaminations. Inorganic Chemistry, 23, 557-565.
- [84 Pel] A.D. PELTON et M. BLANDER (1984). Computer-assisted Analysis of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of Slags. 2<sup>nd</sup> Int'l. Symposium on Metall. Slags and Fluxes, TMS-AIME, Warrendale, PA, 281-294.
- [85 Ber] R.W. BERG, H.A. HJULER et N.J. BJERRUM (1985). Cryoscopy in the KCl-AlCl<sub>3</sub> system. High-precision phase diagram near equimolar composition, with comments on oxide contaminations and effective chloride concentrations in tetrachloroaluminate melts. Inorganic Chemistry, 24, 4506-4511.
- [85 Cha] M.W. CHASE Jr., C.A. DAVIES, J.R. DOWNEY Jr., D.J. FRURIP, R.A. McDONALD et A.N. SYVERUD (1985). JANAF Thermochemical Tables, Third Edition, American Chemical Society and American Institute of Physics, New York.
- [85 Pel] A.D. PELTON, A. GABRIEL et J. SANGSTER (1985). Liquidus measurements and coupled thermodynamic-phase diagram analysis of the NaCl-KCl system. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I, 81, 1167-1172.
- [85 Sei] H.J. SEIFERT et J. UEBACH (1985). Thermodynamic and structural investigations of chlorides in the systems KCl/MgCl<sub>2</sub> and KCl/MnCl<sub>2</sub>.

Journal of Solid State Chemistry, 59, 86-94.

- [85 Tum] P.J. TUMIDAJSKI et S.N. FLENGAS (1985). Thermodynamic properties of the dilute solutions of silver chloride and aluminum trichloride in alkali chlorides by electromotive force measurements. Canadian Journal of Chemistry, 63, 1080-1088.
- [85 Wri] H.A. WRIEDT (1985). The Al-O (aluminum-oxygen) system. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 6(6), 548-553.
- [86 Kar] I. KARAKAYA et W.T. THOMPSON (1986). Thermodynamic properties of  $\text{MgCl}_2$ -NaCl melts from emf measurements. Journal of the Electrochemical Society, 133(4), 702-706.
- [86 Len] A. LENDVAI (1986). Phase diagram of the Al-Fe system up to 45 mass % iron. Journal of Materials Science Letters, 5(12), 1219-1220.
- [86 Mas] T.B. MASSALSKI, J.L. MURRAY, L.H. BENNETT et H. BAKER (1986). Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, Metals Park, OH, 112.
- [86 Mik] L.G. MIKHAILOVA, D.V. DROBOT et E.A. IVANOVA (1986). Phase equilibria in the aluminum chloride-iron (III) chloride system. Soviet Non-ferrous Metals Research, 5, 381-387.
- [86 Pel] A.D. PELTON et M. BLANDER (1986). Thermodynamic analysis of ordered liquid solutions by a modified quasichemical approach-Application to silicate slags. Metallurgical Transactions B, 17B, 805-815.
- [87 Des] P.D. DESAI (1987). Thermodynamic properties of selected binary aluminum alloy systems. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 16(1), 109-124.
- [87 Ein] M-A. EINARSRUD, H. JUSTNES, E. RYTTER et H.A. OYE (1987). Structure and stability of solid and molten complexes in the  $\text{MgCl}_2$ - $\text{AlCl}_3$  system. Polyhedron, 6(5), 975-986.

- [87 San-a] R.P. SANTANDREA, R.G. BEHRENS et M.A. KING (1987). Reaction chemistry and thermodynamics of the Ni-Al and Fe-Al systems. High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys, II (Proc. Conf.), Materials Research Society, Vol. 81, 467-472.
- [87 San-b] J. SANGSTER et A.D. PELTON (1987). Phase diagrams and thermodynamic properties of the 70 binary alkali halide systems having common ions. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 16(3), 509-561.
- [88 Wen] H. WENDT et T. VOLLHEIM (1988). Molecular thermodynamics of evaporation of salt melts containing aluminum chloride. III-FeCl<sub>3</sub>/AlCl<sub>3</sub> and FeCl<sub>2</sub>/AlCl<sub>3</sub> melts. Zeitschrift fuer Physikalische Chemie Neue Folge, 158, 51-68.
- [89 Hat] G. HATEM et T. OSTVOLD (1989). Enthalpies of mixing of KCl-AlCl<sub>3</sub> melts. Berichte der Bunsen-Gesellschaft fuer Physikalische Chemie, 93, 546-548.
- [89 Itk] V.P. ITKIN et C.B. ALCOCK (1989). The Si-Sr (silicon-strontium) system. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 10(6), 630-634.
- [90 Dew] E.W. DEWING (1990). Thermodynamics of the system NaF-AlF<sub>3</sub> : Part VI. Revision. Metallurgical Transactions B, 21B, 285-294.
- [90 Mis] A.K. MISRA (1990). Identification of thermodynamically stable ceramic reinforcement materials for iron aluminide matrices. Metallurgical Transactions A, 21A, 441-446.
- [91 Baz] A. BAZIN, O. SIDOROV et M.G. VALISHEV (1991). Partial enthalpies of solution of iron in an aluminum-iron melt. Russian Journal of Physical Chemistry, 65(11), 1643-1645.
- [91 Din] A.T. DINSDALE (1991). SGTE data for pure elements. CALPHAD, 15,

317-425.

- [91 Zai-a] A.I. ZAITSEV, M.A. ZEMCHENKO et B.M. MOGUTNOV (1991). Thermodynamic properties of  $\{(1-x) \text{ Si} + x \text{ Fe}\}(\text{l})$ . Journal of Chemical Thermodynamics, 23(10), 831-849.
- [91 Zai-b] A.I. ZAITSEV, M.A. ZEMCHENKO et B.M. MOGUTNOV (1991). Thermodynamic properties of iron silicides and phase equilibria in  $\{(1-x) \text{ Si} + x \text{ Fe}\}$ . Journal of Chemical Thermodynamics, 23(10), 933-940.
- [92 Gud] A.M. GUDYMENKO, D. KAPTAI et V.F. MAKOGON (1992). Estimation of thermodynamic properties of lithium, rubidium and cesium tetrachloroaluminates. English Ukrainian Chemistry Journal, 23-28.
- [92 Kon] R.J.M. KONINGS and A.S. BOOIJ (1992). High-temperature IR spectroscopy of the vapour over  $\text{AlCl}_3$  : the thermodynamic properties of  $\text{AlCl}_3(\text{g})$  and  $\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ . Journal of Chemical Thermodynamics, 24, 1181-1188.
- [92 Tay] J.R. TAYLOR, A.T. DINSDALE, M. HILLERT et M. SELLEBY (1992). A critical assessment of thermodynamic and phase diagram data for the Al-O system. CALPHAD, 16(2), 173-179.
- [93 Ber] D. BERUBE (1993). Optimisation thermodynamique des interactions chimiques dans le système Al-Mg-Si-C et applications aux composites à matrice d'aluminium. Mémoire de maîtrise, Ecole Polytechnique de Montréal, Canada.
- [93 Cha] P. CHARTRAND (1993). Modélisation du diagramme d'équilibre ternaire Al-Mg-Sr. Projet de fin d'études II, Ecole Polytechnique de Montréal, Canada.
- [93 Jac] N.S. JACOBSON et G.M. MEHROTRA (1993). Thermodynamics of iron-aluminum alloys at 1573K. Metallurgical Transactions B, 24B, 481-486.

- [93 Per] G.S. PERRY et H. FLETCHER (1993). The magnesium chloride-potassium chloride phase diagram. Journal of Phase Equilibria, 14(2), 172-178.
- [93 San] J. SANGSTER et A.D. PELTON (1993). The Al-K (aluminum-potassium) system. Journal of Phase Equilibria, 14(3), 366.
- [94 Dav] B.R. DAVIS (1994). A Thermodynamic Study of Magnesium Chloride-Alkali Chloride Electrolytes for Use in Magnesium Production. Thèse de doctorat, Queen's University, Kingston (Ontario), Canada.

**ANNEXE 1 : Principales phases solides pour les systèmes binaires  
Al-Mg, Al-Sr et Mg-Sr (source : [93 Cha])**

**1) Système binaire Al-Mg :**

\* *Al(cfc)* :

$$\Delta G_{Mg_{li} \rightarrow Mg_{cfc}}^{\circ} = 150 \text{ J/mol}$$

$$G_{cfc}^E = x_{Al} x_{Mg} (12000 - 10,72T) \text{ J/mol}$$

\* *Mg(hc)* :

Il s'agit d'une solution solide Henrienne de Al dans Mg :

$$RT \ln(\gamma_{Al}^{\circ}) = 12740 - 11,2T \text{ J/mol}$$

\*  *$\beta$  ( $Al_{45}Mg_{28}$ )* :

$Al_{45}Mg_{28} \approx \frac{45}{8} Al_8Mg_5$ . Les données thermodynamiques pour  $Al_8Mg_5$  sont les suivantes :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -3983,85 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 446,377 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 357,950 - 0,0723T - 2\,885\,286,4T^{-2} + 1,66 \times 10^{-4} T^2 \text{ J/(mol.K) pour } T \leq 724,3K$$

\*  *$\gamma$  ( $Al_{12}Mg_{17}$ )* :

Les données thermodynamiques pour  $Al_{12}Mg_{17}$  sont les suivantes :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -7250,00 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 1036,228 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 740,116 + 3,51 \times 10^{-3} T - 4\,327\,929,6T^{-2} + 2,49 \times 10^{-4} T^2 \text{ J/(mol.K)}$$



pour  $T \leq 733,6\text{K}$ .

Un modèle de défauts, similaire au modèle de Wagner-Schottky, a été utilisé :

$$g_{\text{Al}} = 18200 \text{ J/mol}$$

$$g_{\text{Mg}} = 30250 - 14T \text{ J/mol}$$

$g_{\text{Al}}$  et  $g_{\text{Mg}}$  désignent les enthalpies libres molaires de formation des défauts majoritaires des côtés riches en Al et en Mg respectivement.

\*  $R(\text{Al}_{20}\text{Mg}_{21})$  :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -7656,72 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 1743,682 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 1359,059 - 0,228T - 10\,459\,163,2T^{-2} + 6,02 \times 10^{-4} T^2 \text{ J/(mol.K)}$$

pour  $T \leq 678,3\text{K}$

## 2) Système binaire Al-Sr :

\*  $\text{Al}_4\text{Sr}$  :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -156050,10 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 124,820 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 147,720 - 0,0517T - 1\,442\,643,2T^{-2} + 8,30 \times 10^{-5} T^2 \text{ J/(mol.K)}$$

pour  $T \leq 1298,2\text{K}$

\*  $\text{Al}_2\text{Sr}$  :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -85342,48 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 103,735 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 74,469 - 0,0189T - 721\,321,6T^{-2} + 4,15 \times 10^{-5} T^2 \text{ J/(mol.K) pour } T \leq 1195,5\text{K}$$

\*  $Al_7Sr_8$  :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -289190,05 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 598,110 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 434,867 - 3,62 \times 10^{-3} T - 2\,524\,625,6 T^{-2} + 1,45 \times 10^{-4} T^2 \text{ J/(mol.K)}$$

pour  $T \leq 829,3\text{K}$

### 3) Système binaire Mg-Sr :

\*  $Mg_{17}Sr_2$  :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -37727,96 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 682,333 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 434,640 + 0,228T \text{ J/(mol.K) pour } T \leq 879,1\text{K}$$

\*  $Mg_{38}Sr_9$  :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -173187,95 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 1800,647 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 1012,720 + 0,573T \text{ J/(mol.K) pour } T \leq 893\text{K}$$

\*  $Mg_{23}Sr_6$  :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -117450,00 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 1117,369 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 625,240 + 0,354T \text{ J/(mol.K) pour } T \leq 893\text{K}$$

\*  $Mg_2Sr$  :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -21319,02 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 120,129 \text{ J}/(\text{mol.K})$$

$$C_p(T) = 64,994 + 0,0374T \text{ J}/(\text{mol.K}) \text{ pour } T \leq 953,2\text{K}$$

**ANNEXE 2 : Principales phases solides pour les systèmes binaires  
Al-C, Al-Si et Mg-Si (source : [93 Ber])**

**1) Système binaire Al-C :**

\*  $Al_4C_3$  :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -215685,00 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 88,969 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 222,929 - 9,25 \times 10^{-4}T - 3\,061\,200T^{-2} - 1360,35T^{-0.5} + 194\,748\,000T^{-3}$$

J/(mol.K) pour  $T \leq 3000K$

**2) Système binaire Al-Si :**

\* *Solution solide Henrienne de Si dans Al :*

$$RT \ln(\gamma_{Si}^{\circ}) = 45930 - 19,119T \text{ J/mol}$$

**3) Système binaire Mg-Si :**

\*  $Mg_2Si$  :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -80822,69 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 69,095 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 73,789 + 0,0145T + 1,62 \times 10^{-7}T^2 - 850\,151,4T^{-2} - 212,631T^{-1} \text{ J/(mol.K)}$$

pour  $T \leq 1375K$

### **ANNEXE 3 : Données thermodynamiques pour les éléments purs de la phase métallique liquide Al-C-Fe-K-Mg-Na-O-Si-Sr**

#### **1) Aluminium Al : (Source : [93 Cha])**

Nous avons ajouté un état solide (hypothétique) pour  $T \geq T_f^\circ = 933,4 \text{ K}$ .

\*  $Al(s)$  :

$$\Delta H_{298}^\circ = 0 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^\circ = 28,321 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 31,376 - 0,0164T - 360\,660,8T^{-2} + 2,08 \times 10^{-5}T^2 \text{ J/(mol.K) pour } T \leq 933,4\text{K}$$

$$C_p(T) = C_p(\text{liquide}) = 31,748 \text{ J/(mol.K) pour } 933,4\text{K} \leq T \leq 2767\text{K}$$

\*  $Al(l)$  :

$$\Delta H_{298}^\circ = 10711 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^\circ = 39,796 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = C_p(\text{solide}) = 31,376 - 0,0164T - 360\,660,8T^{-2} + 2,08 \times 10^{-5}T^2 \text{ J/(mol.K)}$$

pour  $T \leq 933,4\text{K}$

$$C_p(T) = 31,748 \text{ J/(mol.K) pour } 933,4\text{K} \leq T \leq 2767\text{K}$$

$$\Delta H_f^\circ = 10711 \text{ J/mol à } T = T_f^\circ = 933,45\text{K}.$$

## 2) Carbone C : (Source : [93 Ber])

\* *C(graphite)* :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 0 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 5,74 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 61,179 - 8,02 \times 10^{-3}T + 825\,569,97T^{-2} - 1024,01T^{-0,5} - 6\,604\,775,65T^{-3}$$

$$\text{J/(mol.K) pour } T \leq 1000\text{K}$$

$$C_p(T) = 24,439 + 4,35 \times 10^{-4}T - 3\,162\,680T^{-2} \text{ J/(mol.K) pour } 1000\text{K} \leq T \leq 6000\text{K}$$

\* *C(l) : (état hypothétique)*

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 102500 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 30,74 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = C_p(\text{graphite}) \text{ pour } T \leq 6000\text{K}$$

$$\Delta H_f^{\circ} = 102500 \text{ J/mol à } T = T_f^{\circ} = 4100\text{K}.$$

## 3) Fer Fe : (Source : [91 Din])

Il existe deux formes allotropes  $s_1(\text{bcc})$  et  $s_2(\text{fcc})$ . Les contributions magnétiques pour les phases solides ne sont pas indiquées dans les expressions suivantes.

\* *Fe( $s_1$ )* :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 9149,45 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 36,863 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 23,514 + 8,795 \times 10^{-3}T + 3,54 \times 10^{-7}T^2 - 154\,717T^{-2} \text{ J/(mol.K) pour } T \leq 1811\text{K}$$

$$C_p(T) = 46 \text{ J/(mol.K) pour } T \geq 1811\text{K}$$

\*  $Fe(s_2)$  :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 7973,03 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 35,902 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 24,664 + 7,515 \times 10^{-3} T + 3,54 \times 10^{-7} T^2 - 154 \, 717 T^{-2} \text{ J/(mol.K) pour } T \leq 1811 \text{ K}$$

$$C_p(T) = 46 \text{ J/(mol.K) pour } T \geq 1811 \text{ K}$$

\*  $Fe(l)$  :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 21189,62 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 43,422 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 23,514 + 8,795 \times 10^{-3} T + 3,54 \times 10^{-7} T^2 - 154 \, 717 T^{-2} + 1,54 \times 10^{-19} T^6 \text{ J/(mol.K)}$$

pour  $T \leq 1811 \text{ K}$

$$C_p(T) = 46 \text{ J/(mol.K) pour } 1811 \text{ K} \leq T \leq 6000 \text{ K}$$

#### 4) Potassium K : (Source : [85 Cha])

\*  $K(s)$  :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 0 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 64,67 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 2842,064 - 2,403T + 124 \, 736 \, 655 T^{-2} - 1 \, 043 \, 329,59 T^{-1} \text{ J/(mol.K)}$$

pour  $T \leq 400 \text{ K}$

$$C_p(T) = 44,376 - 0,0268T + 399 \, 395,71 T^{-2} + 1,52 \times 10^{-5} T^2 - 2842,26 T^{-1} \text{ J/(mol.K)}$$

pour  $400 \text{ K} \leq T \leq 1039,5 \text{ K}$

$$C_p(T) = 17,445 + 0,0109T + 1 \, 994 \, 620,59 T^{-2} \text{ J/(mol.K) pour } 1039,5 \text{ K} \leq T \leq 1500 \text{ K}$$

$$C_p(T) = 22 \text{ J/(mol.K) pour } T \geq 1500 \text{ K}$$

\*  $K(l)$  :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 2280,82 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 71,434 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 44,376 - 0,0268T + 399\,395,71T^{-2} + 1,52 \times 10^{-5} T^2 - 2842,26T^{-1} \text{ J/(mol.K)}$$

pour  $T \leq 1039,5K$

$$C_p(T) = 17,445 + 0,0109T + 1\,994\,620,59T^{-2} \text{ J/(mol.K) pour } 1039,5K \leq T \leq 1500K$$

$$C_p(T) = 22 \text{ J/(mol.K) pour } T \geq 1500K$$

$$\Delta H_f^{\circ} = 2334 \text{ J/mol à } T = T_f^{\circ} = 336,35K.$$

### 5) Magnésium Mg : (Source : [93 Cha])

Nous avons ajouté un état solide (hypothétique) pour  $T \geq T_f^{\circ} = 923K$ .

\*  $Mg(s)$  :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 0 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 32,677 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 21,389 + 0,0118T \text{ J/(mol.K) pour } T \leq 923K$$

$$C_p(T) = C_p(\text{liquide}) = 32,635 \text{ J/(mol.K) pour } 923K \leq T \leq 1363K$$

\*  $Mg(l)$  :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 8477 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 41,861 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = C_p(\text{solide}) = 21,389 + 0,0118T \text{ J/(mol.K) pour } T \leq 923K$$

$$C_p(T) = 32,635 \text{ J/(mol.K) pour } 923K \leq T \leq 1363K$$



$$\Delta H_f^\circ = 8477 \text{ J/mol à } T = T_f^\circ = 923\text{K} .$$

**6) Sodium Na : (Source : [85 Cha])**

\* *Na(s)* :

$$\Delta H_{298}^\circ = 0 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^\circ = 51,455 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = -83,612 + 0,193T + 16166,384T^{-1} \text{ J/(mol.K) pour } T \leq 371\text{K}$$

$$C_p(T) = 233,406 - 0,0299T - 11\,613\,021,5T^{-2} + 145\,943,73T^{-1} - 9625,817T^{-0,5} \text{ J/(mol.K)}$$

pour  $371\text{K} \leq T \leq 1000\text{K}$

$$C_p(T) = 21 \text{ J/(mol.K) pour } T \geq 1000\text{K}$$

\* *Na(l)* :

$$\Delta H_{298}^\circ = 2398,24 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^\circ = 57,841 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = -3,850 + 3,01 \times 10^{-3}T + 4,12 \times 10^{-6}T^2 - 7794,436T^{-1} + 1060,286T^{-0,5} \text{ J/(mol.K)}$$

pour  $T \leq 1600\text{K}$

$$C_p(T) = 21 \text{ J/(mol.K) pour } T \geq 1600\text{K}$$

$$\Delta H_f^\circ = 2602 \text{ J/mol à } T = T_f^\circ = 371\text{K} .$$

### 7) Oxygène O : (Source : [85 Cha])

Les données thermodynamiques pour  $\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$  sont les suivantes :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 0 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 102,519 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 13,462 + 8,49 \times 10^{-3}T + 114\,664,63T^{-2} - 3,38 \times 10^{-6}T^2 - 39,581T^{-0,5} \text{ J/(mol.K)}$$

pour  $T \leq 1000\text{K}$

$$C_p(T) = 44,841 - 7,24 \times 10^{-4}T - 9\,341\,342,95T^{-2} - 2063,269T^{-0,5} + 47901,98T^{-1}$$

J/(mol.K) pour  $1000\text{K} \leq T \leq 4000\text{K}$

$$C_p(T) = 124,587 - 592\,489\,210T^{-2} - 17467,835T^{-0,5} + 837\,396,12T^{-1} \text{ J/(mol.K)}$$

pour  $4000\text{K} \leq T \leq 6000\text{K}$

### 8) Silicium Si : (Source : [93 Ber])

Nous avons ajouté un état solide (hypothétique) pour  $T \geq T_f^{\circ} = 1685\text{K}$ .

\*  $Si(s)$  :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 0 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 18,82 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 22,809 + 3,87 \times 10^{-3}T - 352\,992,07T^{-2} \text{ J/(mol.K) pour } T \leq 1685\text{K}$$

$$C_p(T) = C_p(\text{liquide}) = 27,196 \text{ J/(mol.K) pour } 1685\text{K} \leq T \leq 4500\text{K}$$

\*  $Si(l)$  :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 50200 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 48,612 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = C_p(\text{solide}) = 22,809 + 3,87 \times 10^{-3}T - 352\,992,07T^{-2} \text{ J/(mol.K) pour } T \leq 1685\text{K}$$

$$C_p(T) = 27,196 \text{ J/(mol.K)} \text{ pour } 1685\text{K} \leq T \leq 4500\text{K}$$

$$\Delta H_f^\circ = 50200 \text{ J/mol à } T = T_f^\circ = 1685\text{K}.$$

### 9) Strontium Sr : (Source : [93 Cha])

Il existe deux formes allotropes  $s_1$ (alpha) et  $s_2$ (gamma).

\*  $Sr(s_1)$  :

$$\Delta H_{298}^\circ = 0 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^\circ = 52,30 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 22,217 + 0,0139T \text{ J/(mol.K)} \text{ pour } T \leq 829,3\text{K}$$

\*  $Sr(s_2)$  :

$$\Delta H_{298}^\circ = 2005,73 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^\circ = 56,175 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 12,678 + 0,0268T \text{ J/(mol.K)} \text{ pour } 829,3\text{K} \leq T \leq 1042,1\text{K}$$

\*  $Sr(l)$  :

$$\Delta H_{298}^\circ = 10029,91 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^\circ = 61,158 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 30,962 \text{ J/(mol.K)} \text{ pour } 1042,1\text{K} \leq T \leq 1650\text{K}$$

$$\Delta H_{s_1 \rightarrow s_2}^\circ = 798,14 \text{ J/mol à } T = 829,6\text{K}.$$

$$\Delta H_f^\circ = 8276,42 \text{ J/mol à } T = T_f^\circ = 1042,1\text{K}.$$

**ANNEXE 4 : Données thermodynamiques pour les composants purs du  
bain de sels fondus NaCl-KCl-AlCl<sub>3</sub>-MgCl<sub>2</sub>-FeCl<sub>2</sub>-FeCl<sub>3</sub>**

**1) Chlorure de sodium NaCl : (Source : [77 Bar])**

\* *NaCl(s)* :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -411119,84 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 72,132 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 45,940 + 0,0163T \text{ J/(mol.K) pour } T \leq 2000\text{K}$$

\* *NaCl(l)* :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -394956,03 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 76,076 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 77,764 - 7,53 \times 10^{-3}T \text{ J/(mol.K) pour } T \leq 1500\text{K}$$

$$C_p(T) = 66,944 \text{ J/(mol.K) pour } 1500\text{K} \leq T \leq 2000\text{K}$$

$$\Delta H_f^{\circ} = 28158,32 \text{ J/mol à } T = T_f^{\circ} = 1073,8\text{K} .$$

**2) Chlorure de potassium KCl : (Source : [77 Bar])**

\* *KCl(s)* :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -436684,08 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 82,550 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 40,016 + 0,0255T + 364\,844,8T^{-2} \text{ J/(mol.K) pour } T \leq 2500\text{K}$$

\*  $KCl(l)$  :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -421824,91 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 86,5225 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 73,597 \text{ J/(mol.K)} \text{ pour } T \leq 2500\text{K}$$

$$\Delta H_f^{\circ} = 26283,89 \text{ J/mol à } T = T_f^{\circ} = 1044\text{K} .$$

### 3) Chlorure d'aluminium $AlCl_3$ : (Source : [85 Cha])

\*  $AlCl_3(s)$  :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -705632 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 109,286 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 64,983 + 0,0879T - 3654,78T^{-2} + 42,004T^{-1} - 2,558T^{-0.5} \text{ J/(mol.K)}$$

pour  $T \leq 1200\text{K}$

$$C_p(T) = 80 \text{ J/(mol.K)} \text{ pour } T \geq 1200\text{K}$$

\*  $AlCl_3(l)$  :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -674810,43 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 172,897 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 125,52 \text{ J/(mol.K)} \text{ pour } T \leq 1500\text{K}$$

$$C_p(T) = 80 \text{ J/(mol.K)} \text{ pour } T \geq 1500\text{K}$$

$$\Delta H_f^{\circ} = 35350 \text{ J/mol à } T = T_f^{\circ} = 465,7\text{K} .$$

#### 4) Chlorure de magnésium $MgCl_2$ : (Source : [85 Cha])

\*  $MgCl_2(s)$  :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -641616 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 89,629 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 54,584 + 0,0214T - 1\,112\,119,22T^{-2} - 2,36 \times 10^{-6}T^2 + 399,177T^{-0.5} \text{ J/(mol.K)}$$

pour  $T \leq 2000K$

\*  $MgCl_2(l)$  :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -601680,12 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 129,236 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 193,409 - 0,362T - 3\,788\,503,94T^{-2} + 3,20 \times 10^{-4}T^2 \text{ J/(mol.K) pour } T \leq 660K$$

$$C_p(T) = 92,048 \text{ J/(mol.K) pour } 660K \leq T \leq 2500K$$

$$\Delta H_f^{\circ} = 43095 \text{ J/mol à } T = T_f^{\circ} = 987K.$$

#### 5) Chlorure ferreux $FeCl_2$ : (Source : [85 Cha])

\*  $FeCl_2(s)$  :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -341833 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = 117,947 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 82,803 + 6,80 \times 10^{-3}T - 107\,284,553T^{-2} - 2075,223T^{-1} \text{ J/(mol.K)}$$

pour  $T \leq 950K$

$$C_p(T) = 64,053 + 9\,333\,337,36T^{-2} - 66141,275T^{-1} + 2533,34T^{-0.5} \text{ J/(mol.K)}$$

pour  $950K \leq T \leq 2000K$

$$C_p(T) = 65 \text{ J/(mol.K) pour } T \geq 2000\text{K}$$

\*  $FeCl_2(l)$  :

$$\Delta H_{298}^\circ = -311330,87 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^\circ = 139,892 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 102,173 \text{ J/(mol.K) pour } T \leq 2000\text{K}$$

$$C_p(T) = 65 \text{ J/(mol.K) pour } T \geq 2000\text{K}$$

$$\Delta H_f^\circ = 43012 \text{ J/mol à } T = T_f^\circ = 950\text{K}.$$

#### 6) Chlorure ferrique $FeCl_3$ : (Source : [85 Cha])

\*  $FeCl_3(s)$  :

$$\Delta H_{298}^\circ = -399405 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^\circ = 142,336 \text{ J/(mol.K)}$$

$$C_p(T) = 3436,46 - 1,26T + 674 \text{ } 287,328T^{-1} - 90229,715T^{-0,5} \text{ J/(mol.K) pour } T \leq 577\text{K}$$

$$C_p(T) = -3322,509 + 0,711T + 174 \text{ } 928 \text{ } 794T^{-2} - 9,38 \times 10^{-5} T^2$$

$$-2 \text{ } 322 \text{ } 827,89T^{-1} + 157 \text{ } 711,714T^{-0,5} \text{ J/(mol.K) pour } 577\text{K} \leq T \leq 1500\text{K}$$

$$C_p(T) = 83 \text{ J/(mol.K) pour } T \geq 1500\text{K}$$

\*  $FeCl_3(l)$  :

$$\Delta H_{298}^\circ = -362717,84 \text{ J/mol}$$

$$S_{298}^\circ = 200,674 \text{ J/(mol.K)}$$

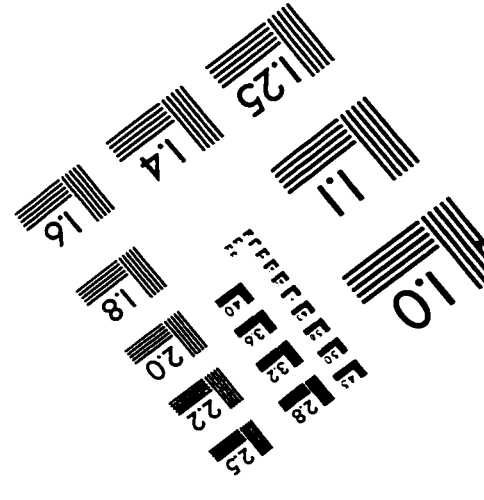
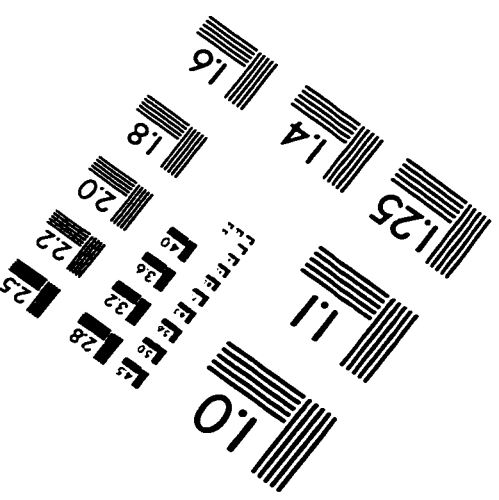
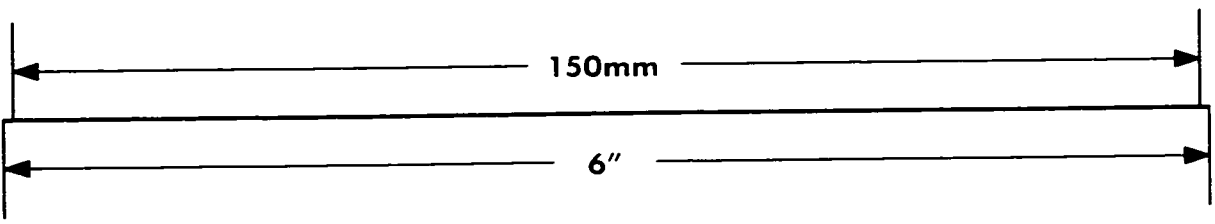
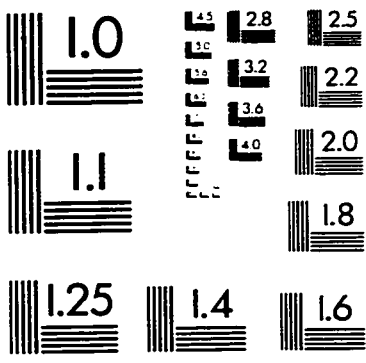
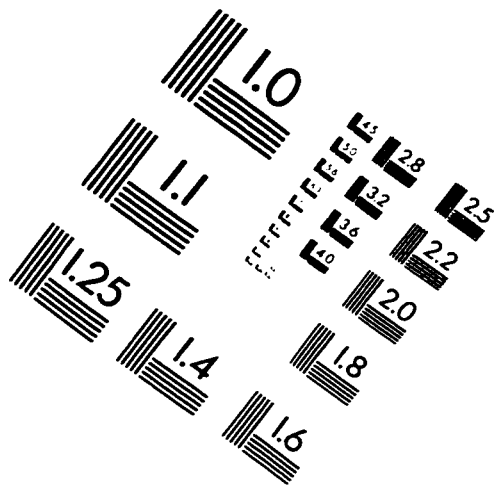
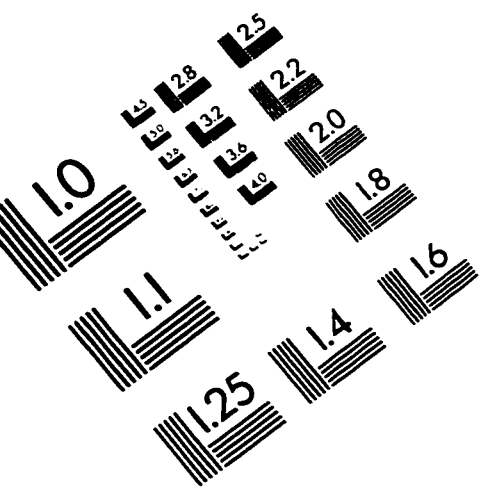
$$C_p(T) = 133,888 \text{ J/(mol.K) pour } T \leq 1500\text{K}$$

$$C_p(T) = 83 \text{ J/(mol.K) pour } T \geq 1500\text{K}$$

$$\Delta H_f^\circ = 43095 \text{ J/mol à } T = T_f^\circ = 577\text{K}.$$



IMAGE EVALUATION  
TEST TARGET (QA-3)



APPLIED IMAGE, Inc  
1653 East Main Street  
Rochester, NY 14609 USA  
Phone: 716/482-0300  
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved