

621

THÈSE

présentée

à l'Université Claude-Bernard - Lyon I

pour obtenir

le Diplôme de Docteur de Spécialité

3^{me} Cycle Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie Minérale

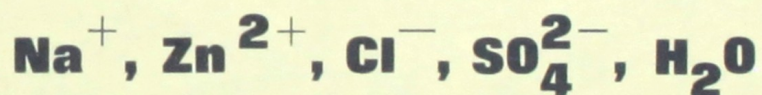
par

Michel BOUCHACOURT

Bou/327

CONTRIBUTION

A L'ETUDE DU SYSTEME QUATERNAIRE RECIPROQUE



Soutenue le 7 janvier 1976
devant la Commission d'Examen

MM. R. COHEN-ADAD	Président
J.-P. CUER	} Examineurs
R. DURAND	
J. PARIS	
M ^{lle} M.-T. SAUGIER	
M. F. THEVENOT	

THÈSE

présentée

à l'Université Claude-Bernard - Lyon I

pour obtenir

le Diplôme de Docteur de Spécialité

3^{me} Cycle Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie Minérale

par

Michel BOUCHACOURT

57443783

CONTRIBUTION

A L'ETUDE DU SYSTEME QUATERNAIRE RECIPROQUE



Soutenue le 7 janvier 1976
devant la Commission d'Examen

MM. R. COHEN-ADAD Président

J.-P. CUER

R. DURAND

J. PARIS

Examineurs

M^{lle} M.-T. SAUGIER

M. F. THEVENOT

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

Président : M. le Pr J. BOIDIN

Premier Vice-Président : M. le Pr R. TOURAINÉ

Deuxième Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant

Troisième Vice-Président : M. H. BONNET, Etudiant

Secrétaire Général de l'Université : M. J. RAMBAUD,
Administrateur Civil

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE (U.E.R.)

U.E.R. médicale GRANGE-BLANCHE : M. le Pr D. GERMAIN

U.E.R. médicale ALEXIS-CARREL : M. le Pr C. GIROD

U.E.R. médicale LYON-NORD : M. le Pr J.P. GARIN

U.E.R. médicale SUD-OUEST : M. le Pr J. ROBERT

U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques : M. le Pr L. ODDOUX

U.E.R. des Techniques de Réadaptation : M. A. MORGON, Maître de Conférence

U.E.R. de Biologie Humaine : M. le Pr J.C. CZYBA

U.E.R. d'Education Physique & Sportive : M. A. MILLON, Professeur d'E.P.S.

U.E.R. des Sciences Odontologiques : M. le Dr R. VINCENT

U.E.R. de Mathématiques : M. le Pr H. BUCHWALTER

U.E.R. de Physique : M. le Pr R. UZAN

U.E.R. de Chimie et Biochimie : M. le Pr J. HUET

U.E.R. des Sciences de la Nature : M. le Pr J. BRUN

U.E.R. de Sciences Physiologiques : M. R. FONTANGES, Maître de Conférences

U.E.R. de Physique Nucléaire : M. le Pr A. SARAZIN

U.E.R. de Mécanique : M. le Pr J. MATHIEU

OBSERVATOIRE DE LYON : M. le Pr J.H. BIGAY

I.U.T. 1 : M. le Pr B. POUYET

I.U.T. 2 : M. J. GALLET, Directeur E.N.S.A.M.

A Monsieur R. COHEN-ADAD
Professeur à l'Université Claude Bernard
LYON I

En hommage de profond respect
et de vive gratitude

A mes Parents,
A ma Femme,
A Maxime,

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Physico-Chimie minérale, associé au C.N.R.S. n° 116, de l'Université Claude Bernard Lyon I, sous la direction de Mademoiselle M. Th. SAUGIER. Qu'elle soit assurée de ma vive gratitude pour les conseils et l'aide efficace qu'elle m'a apportés.

Monsieur le Professeur R. COHEN-ADAD a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et a constamment suivi mes travaux. Il m'est très agréable de lui exprimer ici toute ma reconnaissance pour l'aide bienveillante et les encouragements qu'il a su me prodiguer tout au long de mes recherches.

Monsieur J. PARIS, Professeur à l'Université Claude Bernard Lyon I, a bien voulu examiner ce travail. Qu'il soit assuré de ma reconnaissance.

Je remercie tout particulièrement Monsieur R. DURAND, Directeur de la Division de Chimie minérale de la Société des Produits Chimiques Ugine-Kuhlmann, pour l'honneur qu'il m'a fait en participant au jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur J.P. CUER, Chef de Service au Centre de Recherches de Lyon et à Monsieur F. THEVENOT, Maître de Recherche à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, qui ont accepté d'examiner et de juger ce travail.

Je tiens à exprimer à tous les membres du laboratoire et, en particulier à mes camarades de travail, Henri DELALU et Richard TENU, mon amicale sympathie pour l'ambiance agréable qu'ils ont su créée et l'aide qu'ils m'ont apportée.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Physico-Chimie minérale, associé au C.N.R.S. n° 116, de l'Université Claude Bernard Lyon I, sous la direction de Mademoiselle M. Th. SAUGIER. Qu'elle soit assurée de ma vive gratitude pour les conseils et l'aide efficace qu'elle m'a apportés.

Monsieur le Professeur R. COHEN-ADAD a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et a constamment suivi mes travaux. Il m'est très agréable de lui exprimer ici toute ma reconnaissance pour l'aide bienveillante et les encouragements qu'il a su me prodiguer tout au long de mes recherches.

Monsieur J. PARIS, Professeur à l'Université Claude Bernard Lyon I, a bien voulu examiner ce travail. Qu'il soit assuré de ma reconnaissance.

Je remercie tout particulièrement Monsieur R. DURAND, Directeur de la Division de Chimie minérale de la Société des Produits Chimiques Ugine-Kuhlmann, pour l'honneur qu'il m'a fait en participant au jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur J.P. CUER, Chef de Service au Centre de Recherches de Lyon et à Monsieur F. THEVENOT, Maître de Recherche à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, qui ont accepté d'examiner et de juger ce travail.

Je tiens à exprimer à tous les membres du laboratoire et, en particulier à mes camarades de travail, Henri DELALU et Richard TENU, mon amicale sympathie pour l'ambiance agréable qu'ils ont su créer et l'aide qu'ils m'ont apportée.

S O M M A I R E

INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I</u> : GENERALITES, Etude d'un système quaternaire réciproque	5
I - Mode de représentation	6
II - Rappel	8
<u>CHAPITRE II</u> : PRODUITS UTILISES ET DOSAGES	23
I - Produits utilisés	24
II - Dosages	24
<u>CHAPITRE III</u> : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	27
I - Mesures de solubilité	28
a. Méthode conductimétrique	28
b. Méthode des ensembles et Méthode des restes	35
II - Etude radiocristallographique des phases solides	39
<u>CHAPITRE IV</u> : RESULTATS EXPERIMENTAUX	41
I - Données bibliographiques	42
a. Les systèmes binaires	42
b. Les systèmes ternaires	42
c. Le système quaternaire	50
II - Résultats expérimentaux	52
1. Les systèmes binaires : solubilité à 27°C	52
2. Les systèmes ternaires	53
3. Etude de l'isotherme 27°C du système quaternaire réciproque Na ⁺ , Zn ²⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , H ₂ O	63

CHAPITRE V : COUPES ISOPLETHIQUES ET CHEMINEMENTS

a - Généralités	96
b - Choix d'un mélange initial M	96
c - Coupe isopléthique $X = Y$	98
d - Application à l'étude de cheminements	99

CONCLUSION

110

ANNEXE

I N T R O D U C T I O N

Ce travail, effectué dans le cadre d'une convention avec la D.G.R.S.T., a été motivé par l'étude d'un procédé économique de préparation du chlorure de zinc à partir de matières premières très variées.

Le principe de base est le suivant.

La matière première est attaquée par de l'acide sulfurique. A la solution de sulfate de zinc ainsi obtenue est ajouté du chlorure de sodium ; le zinc est alors séparé du milieu, sous forme de $ZnCl_2$, par extraction liquide-liquide.

Un tel procédé nécessite une connaissance préalable du quaternaire réciproque Na^+ , Zn^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , H_2O en vue de définir des cheminements et de préciser l'évolution du système au cours de la transposition de $ZnSO_4$ en chlorure et de l'extraction de $ZnCl_2$.

Ce travail avait fait l'objet d'une étude en 1970 de V.G. SCHEVCHUCK et A.S. MOSHINSKII à 25 et 75°C (1,2) mais les résultats de ces auteurs sont trop fragmentaires pour être exploitables. C'est la raison pour laquelle nous avons repris l'étude.

Dans la première partie de ce mémoire sont présentées des généralités sur le mode de représentation du système quaternaire et les principes d'étude de cheminements.

Les produits utilisés ainsi que les méthodes de dosage sont décrits dans un deuxième chapitre.

Le chapitre III rassemble les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail.

L'étude bibliographique et les résultats expérimentaux sont groupés dans le chapitre IV.

Dans le chapitre V est présentée l'étude des différents cheminements en vue de définir le procédé d'extraction le plus rationnel.

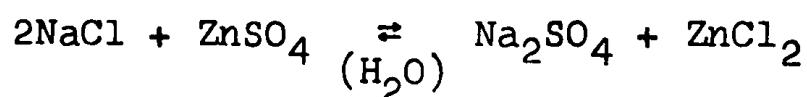
C H A P I T R E I

GENERALITES : ETUDE D'UN SYSTEME QUATERNAIRE RECIPROQUE

I - MODE DE REPRESENTATION

Le système étudié comporte deux anions Cl^- , SO_4^{2-} , deux cations Na^+ , Zn^{2+} et l'eau. C'est donc un système quaternaire réciproque pour lequel le mode de représentation le plus commode des équilibres isothermes isobares est obtenu en utilisant comme repère un prisme droit à base carrée [représentation de JANECKE (3), (figure 1)].

* Une abscisse X et une ordonnée Y indiquent le pourcentage relatif des ions pris dans les proportions de l'équation de double décomposition :



$$\text{soit : } X = \frac{200 (\text{SO}_4^{2-})}{P} \qquad Y = \frac{100 (\text{Na}^+)}{P}$$

$$\text{avec : } (\text{Na}^+) + 2(\text{Zn}^{2+}) = (\text{Cl}^-) + 2(\text{SO}_4^{2-}) = P$$

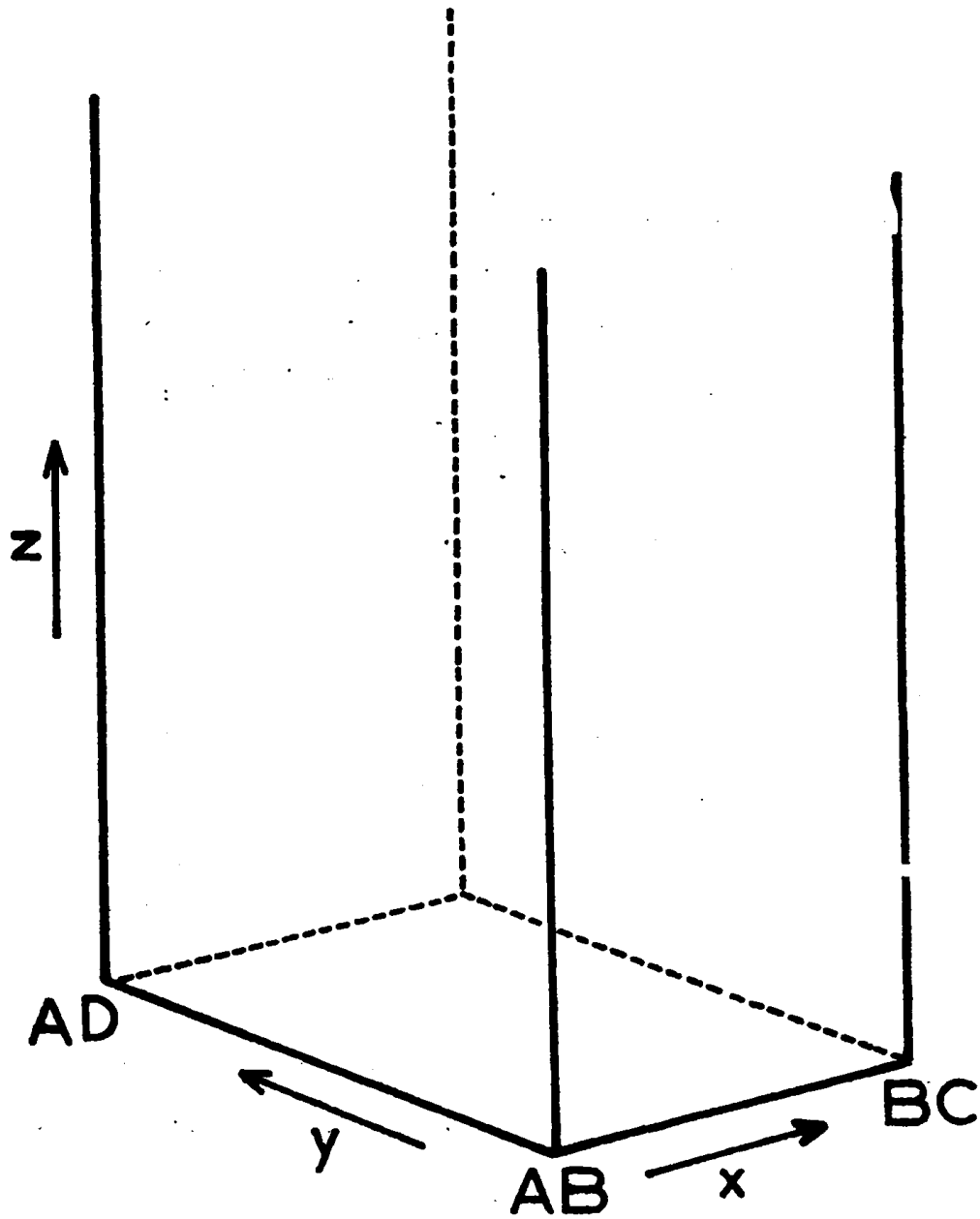
* Une cote Z correspondant aux nombres de moles d'eau ajoutées à 200 équivalents-gramme de sel. L'eau est, de ce fait, un constituant particulier du système :

$$Z = \frac{200 n_{\text{H}_2\text{O}}}{P}$$

Dans les relations précédentes (Na^+) , (Zn^{2+}) , (Cl^-) , (SO_4^{2-}) représentent des nombres d'ions-gramme.

Les parois verticales du prisme correspondent aux coupes isothermes isobares des systèmes ternaires limites dans la représentation de JANECKE.

Cependant, pour décrire ces isothermes, nous avons utilisé le mode de représentation classique où le repère est



Mode de représentation d'un système quaternaire réciproque :
Prisme de JANECKE

un triangle rectangle isocèle dont le sommet de l'angle droit correspond à l'eau pure. Les compositions en sels sont exprimées en pourcentages pondéraux.

II - RAPPEL

a/ Règle du levier généralisé :

Dans un système quelconque, les points représentatifs M et A_i , correspondant respectivement aux compositions du mélange global et des différentes phases en équilibre, sont liés par la relation vectorielle suivante :

$$[1] \quad \sum_i a_i \cdot \vec{OA}_i = \sum_i a_i \cdot \vec{OM}$$

Elle traduit la conservation de la masse ou du nombre de moles.

O est une origine quelconque dans le repère considéré.

Le point M est le barycentre des points A_i affectés de coefficients a_i dont la nature dépend du mode de représentation utilisé. En particulier, si les coordonnées expriment des compositions pondérales, les a_i représentent les masses des phases.

b/ Conséquences : séparation du système en phases.

Le nombre de phases qu'il est possible d'obtenir est donné par la règle des phases :

$$V = C + 2 - \varphi$$

Pour les équilibres isothermes isobares d'un quaternaire :

$$\varphi \leq 4$$

* Si le nombre de phases est égal à 1, la composition du mélange est celle de la phase ;

* Si $\varphi = 2$, la relation [1] devient :

$$a_1 \vec{MA}_1 + a_2 \vec{MA}_2 = 0$$

Les points représentatifs des phases (1) et (2) sont alignés avec le point M (règle du levier)(figure 2). Le rapport MA_1/MA_2 donne les proportions relatives (exprimées suivant le cas en masses, en nombre de moles ou en nombre d'équivalents électrochimiques).

* Si $\varphi = 3$, la relation [1] s'écrit :

$$a_1 \vec{MA}_1 + a_2 \vec{MA}_2 + a_3 \vec{MA}_3 = 0$$

Les points M, A_1 , A_2 et A_3 sont dans le même plan et M est situé à l'intérieur du triangle $A_1A_2A_3$ (figure 3). Les proportions des différentes phases sont définies par les rapports des aires des triangles MA_1A_2 , MA_2A_3 et MA_3A_1 :

$$a_1/\text{aire } MA_2A_3 = a_2/\text{aire } MA_3A_1 = a_3/\text{aire } MA_1A_2$$

* Si $\varphi = 4$, la relation devient :

$$a_1 \vec{MA}_1 + a_2 \vec{MA}_2 + a_3 \vec{MA}_3 + a_4 \vec{MA}_4 = 0$$

M est à l'intérieur du tétraèdre $A_1A_2A_3A_4$ (figure 4). Les proportions des différentes phases sont exprimées par les rapports des volumes des tétraèdres $MA_1A_2A_3$, $MA_2A_3A_4$, $MA_3A_4A_1$, $MA_4A_1A_2$:

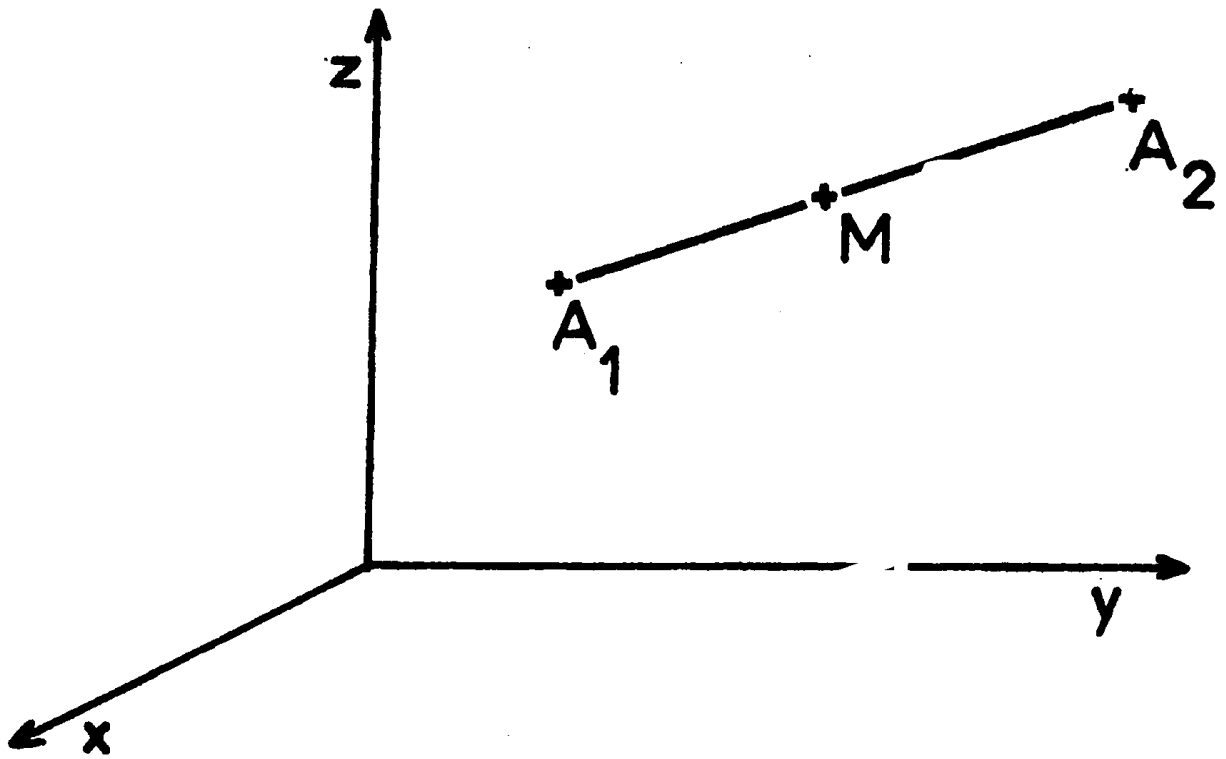
$$a_1/\text{vol } MA_2A_3A_4 = a_2/\text{vol } MA_3A_4A_1 = \\ a_3/\text{vol } MA_4A_1A_2 = a_4/\text{vol } MA_1A_2A_3$$

c/ Evolution du système au cours d'une transformation : cheminement

Le cheminement est une représentation graphique, sur le diagramme, d'une transformation.

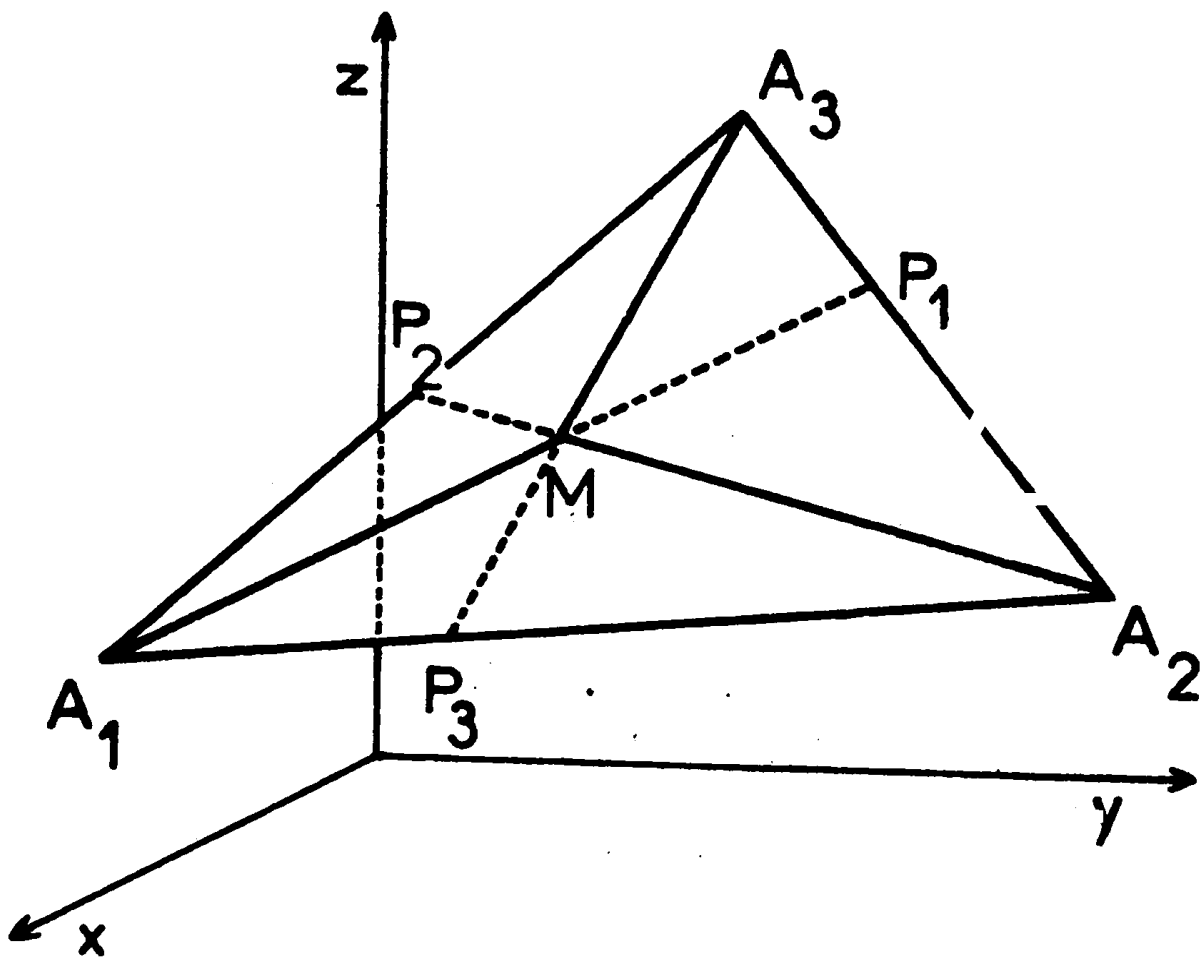
Il permet de définir, au cours de l'évolution du système, la nature des phases en équilibre, leur composition et leurs masses relatives.

Le diagramme Na^+ , Zn^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , H_2O a été établi en vue d'étudier les conditions d'extraction de $ZnCl_2$ par échange liquide = liquide ; les cheminements utiles correspondent donc essentiellement à une modification de la composition globale



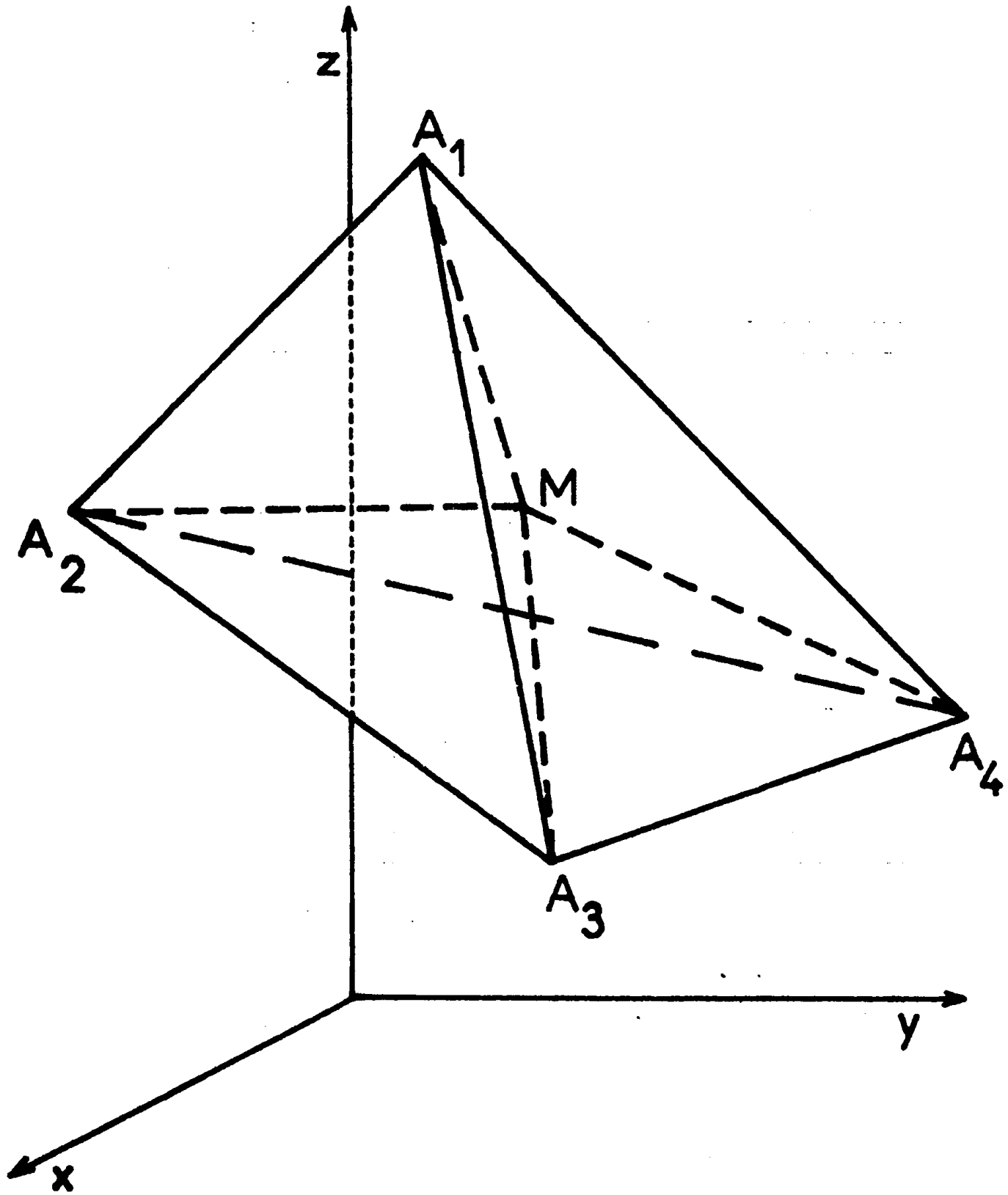
Séparation d'un mélange en deux phases

- Figure 2 -



Séparation d'un mélange en trois phases

- Figure 3 -



Séparation d'un mélange en quatre phases

liée à l'extraction de $ZnCl_2$ dans des conditions isothermes isobares.

Examinons le problème général de l'extraction d'une espèce chimique de composition $A(x_1, y_1, z_1)$.

Appelons (x_0, y_0, z_0) les coordonnées du mélange de départ et x_1, y_1, z_1 celles du composé extrait de la solution (sel ou eau).

c.1/ Déplacement du point représentatif M (x y z) de la composition globale du mélange (figure 5)

Les coordonnées des points A, M_0 et M sont liées par la relation :

$$\frac{x - x_0}{x_1 - x_0} = \frac{y - y_0}{y_1 - y_0} = \frac{z - z_0}{z_1 - z_0} = \frac{P_1}{P} = \frac{P_0 - P}{P}$$

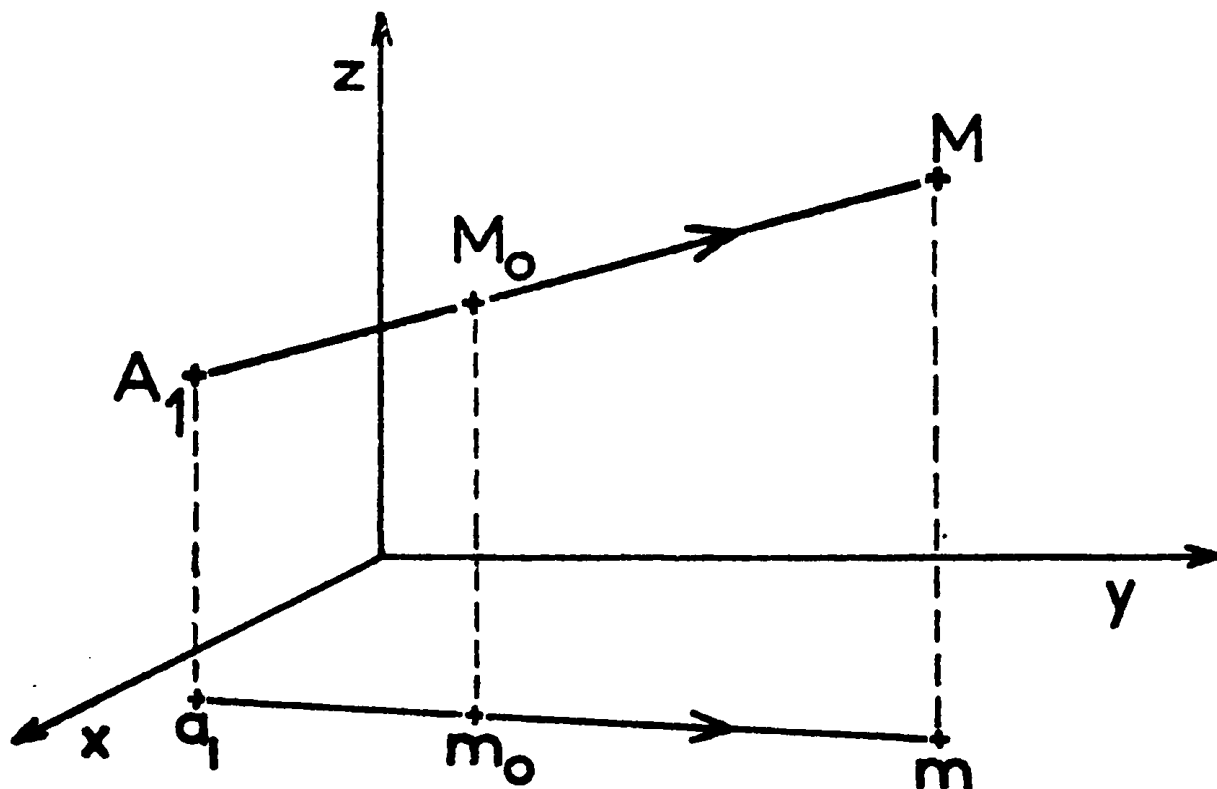
où P_0 est le nombre d'équivalents-gramme de mélange M_0 ,
P celui du mélange M

$P_1 = P_0 - P$ représente le nombre d'équivalents-gramme de composé A extraits de la solution.

c.2/ Composition des phases en équilibre

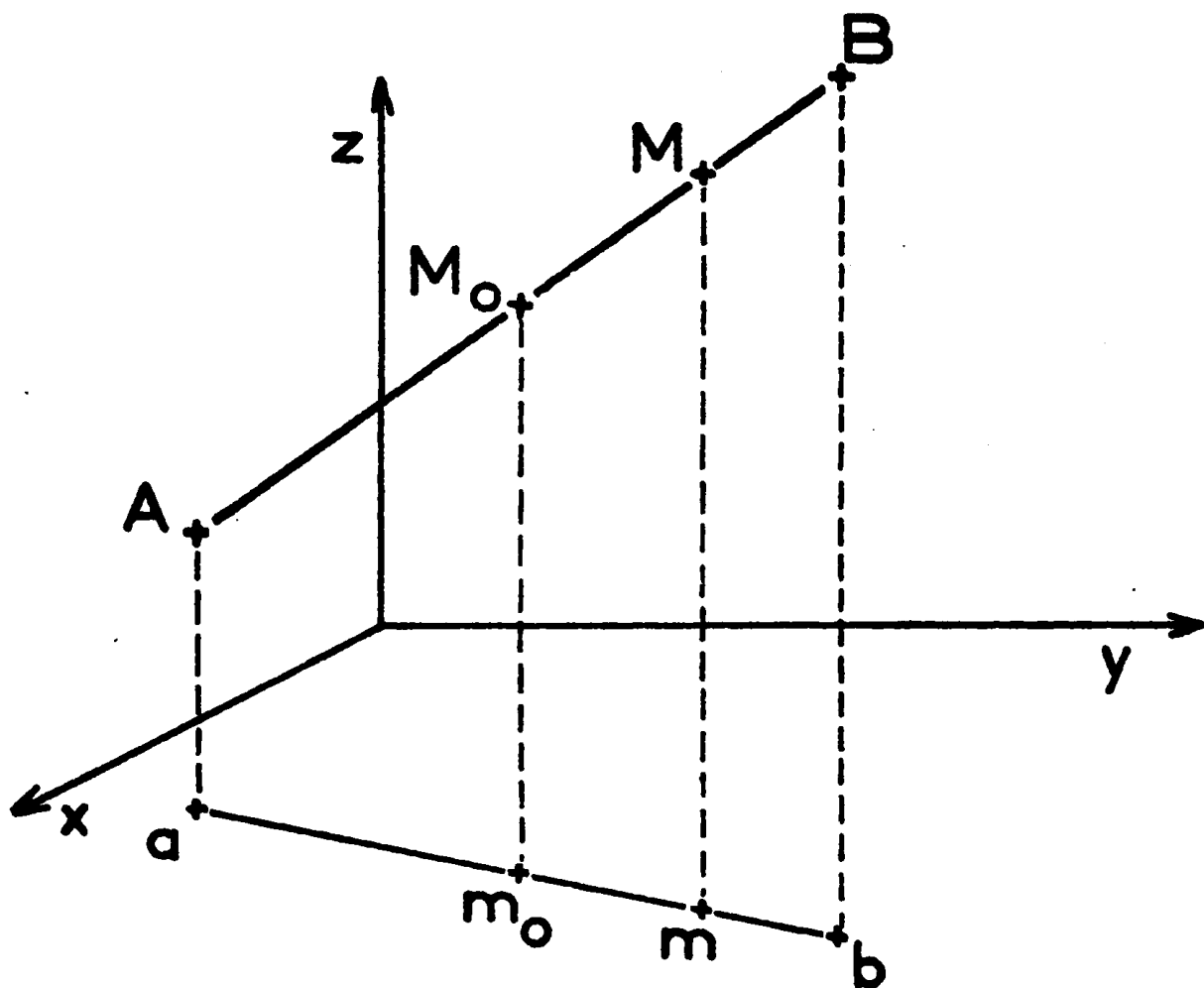
* M est dans le domaine d'équilibre à une seule phase :
Les variables x,y,z et P définissent la composition et la quantité de la phase considérée.

- * M est dans un domaine d'équilibre à deux phases :
 - si l'une des phases est constituée par le composé extrait (figure 6), le point représentatif de la composition de l'autre phase B est aligné avec A et M. Les proportions relatives de A et de B sont définies par le rapport MB/MA .
 - dans le cas général, les points représentatifs des deux phases en équilibre sont alignés avec M et décrivent une nappe du cône engendrée par une droite de conjugaison s'appuyant sur le segment M_0M (figure 7).



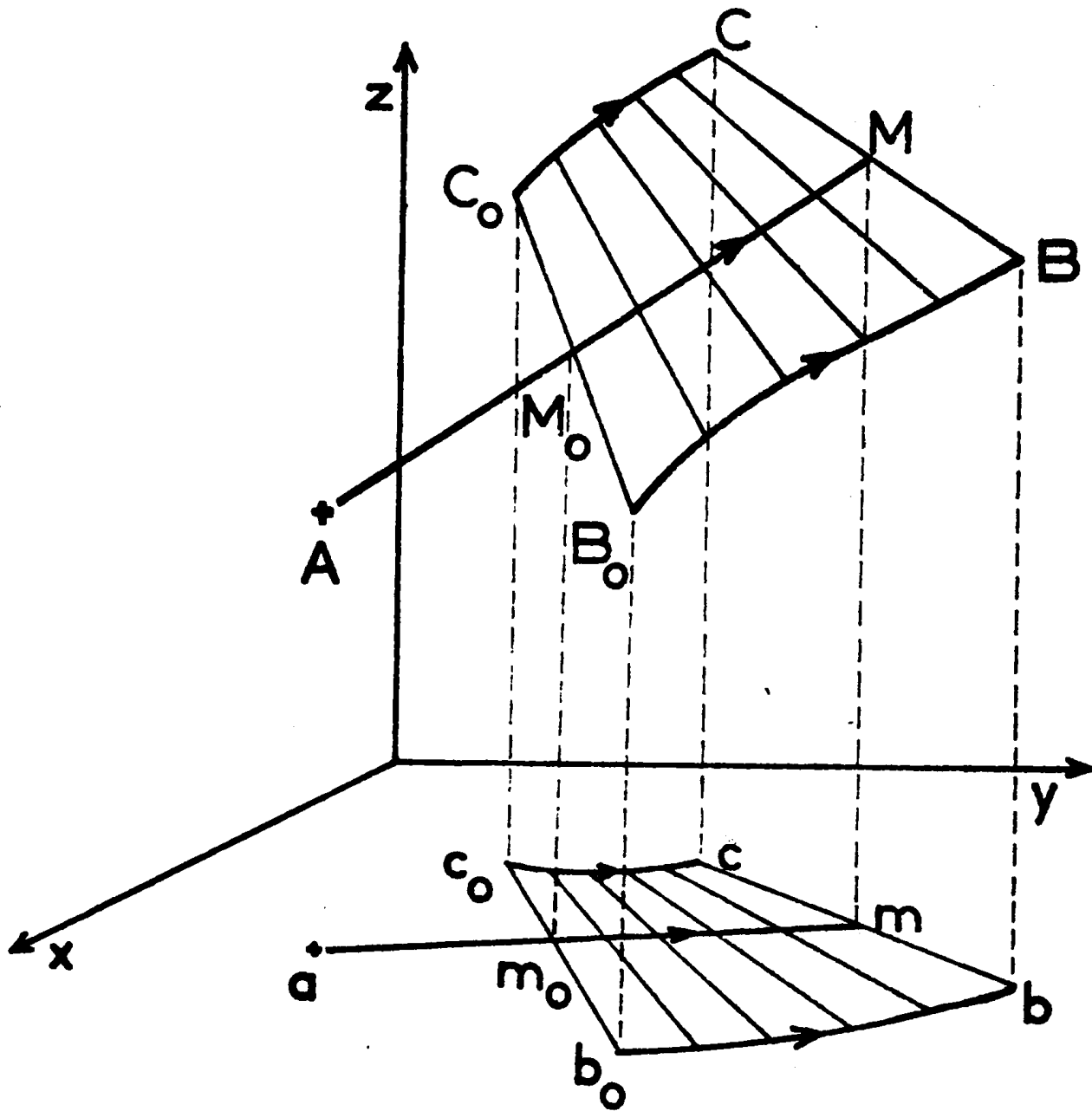
Evolution du mélange global au cours de l'extraction de A_1

- Figure 5 -



Evolution du système ; cas d'un équilibre à deux phases :
l'une des phases est le composé extrait

- Figure 6 -



Evolution du système
cas général d'un équilibre à deux phases

. si l'une des phases en équilibre est un composé défini, le conoïde se réduit au plan M_0MB . La courbe C_0C est à l'intersection du plan et de la nappe de cristallisation de B (figure 8).

* M est dans un domaine d'équilibre à trois phases : le point M est le barycentre des points représentatifs des trois phases.

Un cas particulier important est celui où deux des phases en équilibre sont des composés définis (figure 9).

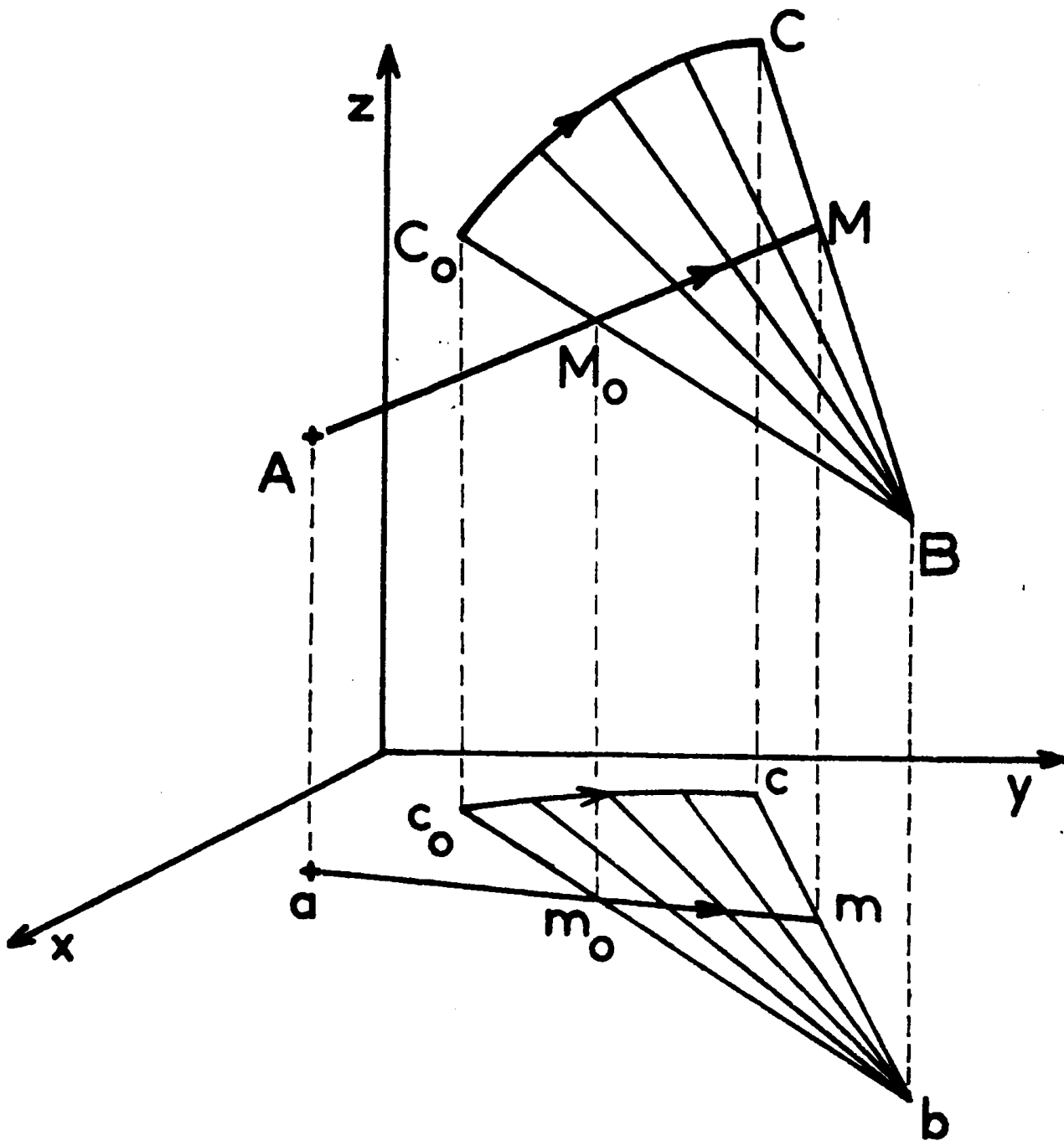
* M est dans le domaine d'équilibre à quatre phases B, C, D, E (figure 10) :

les compositions des phases en équilibre sont constantes tant que le point M est intérieur au tétraèdre BCDE. A partir du point M_2 , on retrouve un équilibre à trois phases.

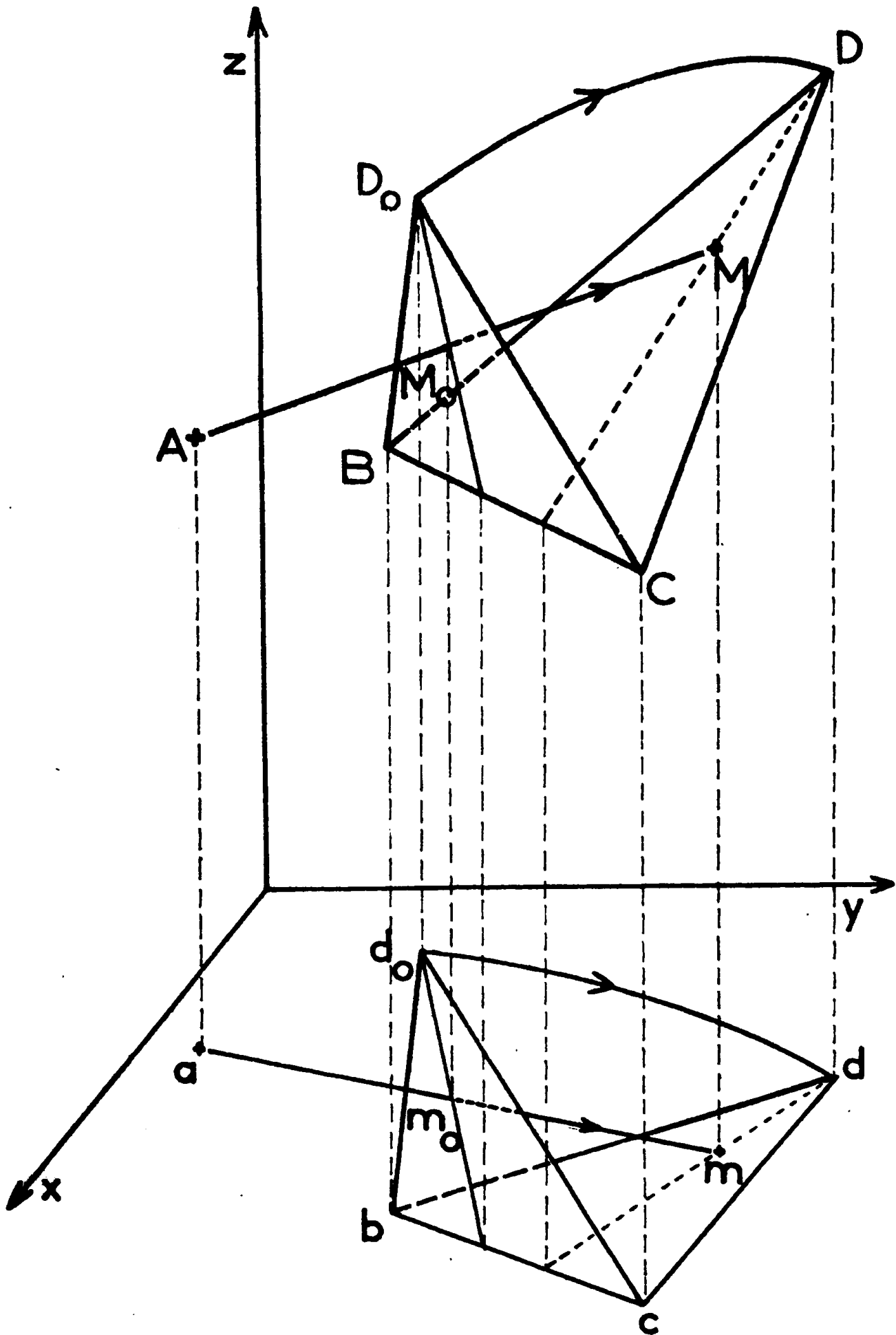
La figure correspond au cas particulier où B, C et E sont des composés définis tandis que D est un liquide.

Suivant l'orientation relative du tétraèdre et de la droite AM_0 , la phase qui disparaîtra pourra être un composé défini (cas de la figure précédente) ou le liquide (figure 11).

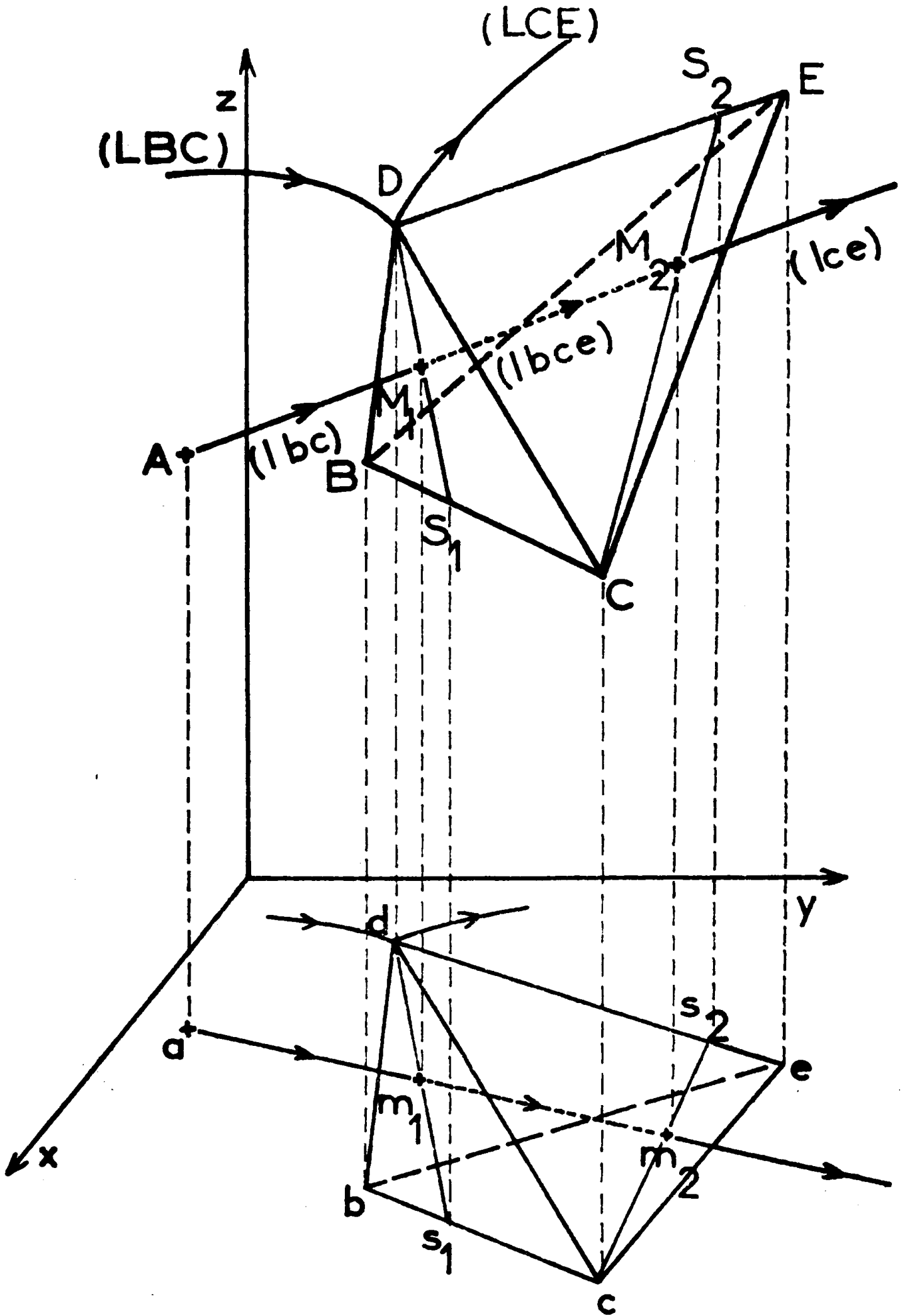
Dans le cas particulier où le composé extrait est l'eau (évaporation), la droite AM_0 devient une verticale (figures 12 et 13).



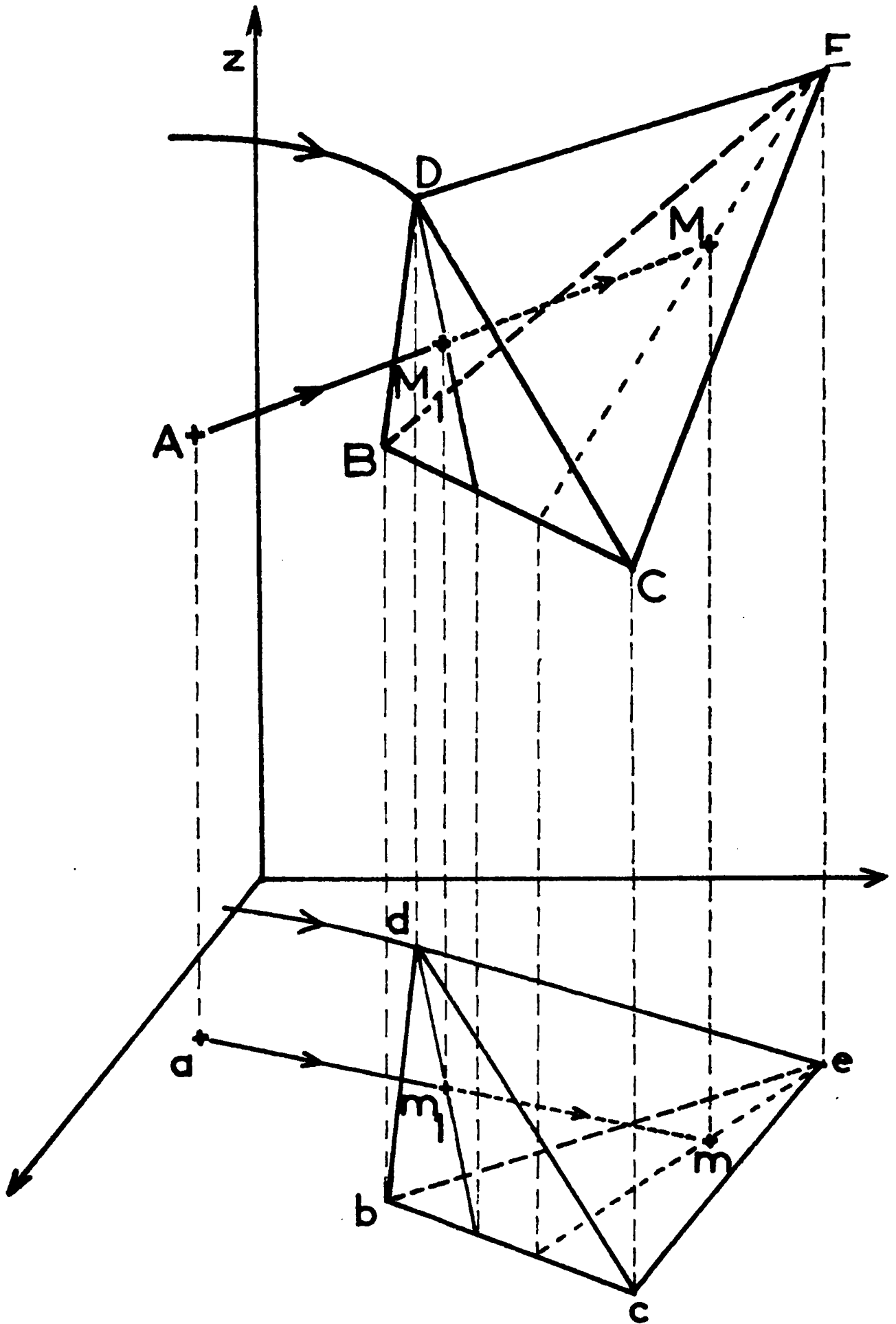
Evolution du système :
cas d'équilibre à deux phases :
l'une des phases est un composé défini



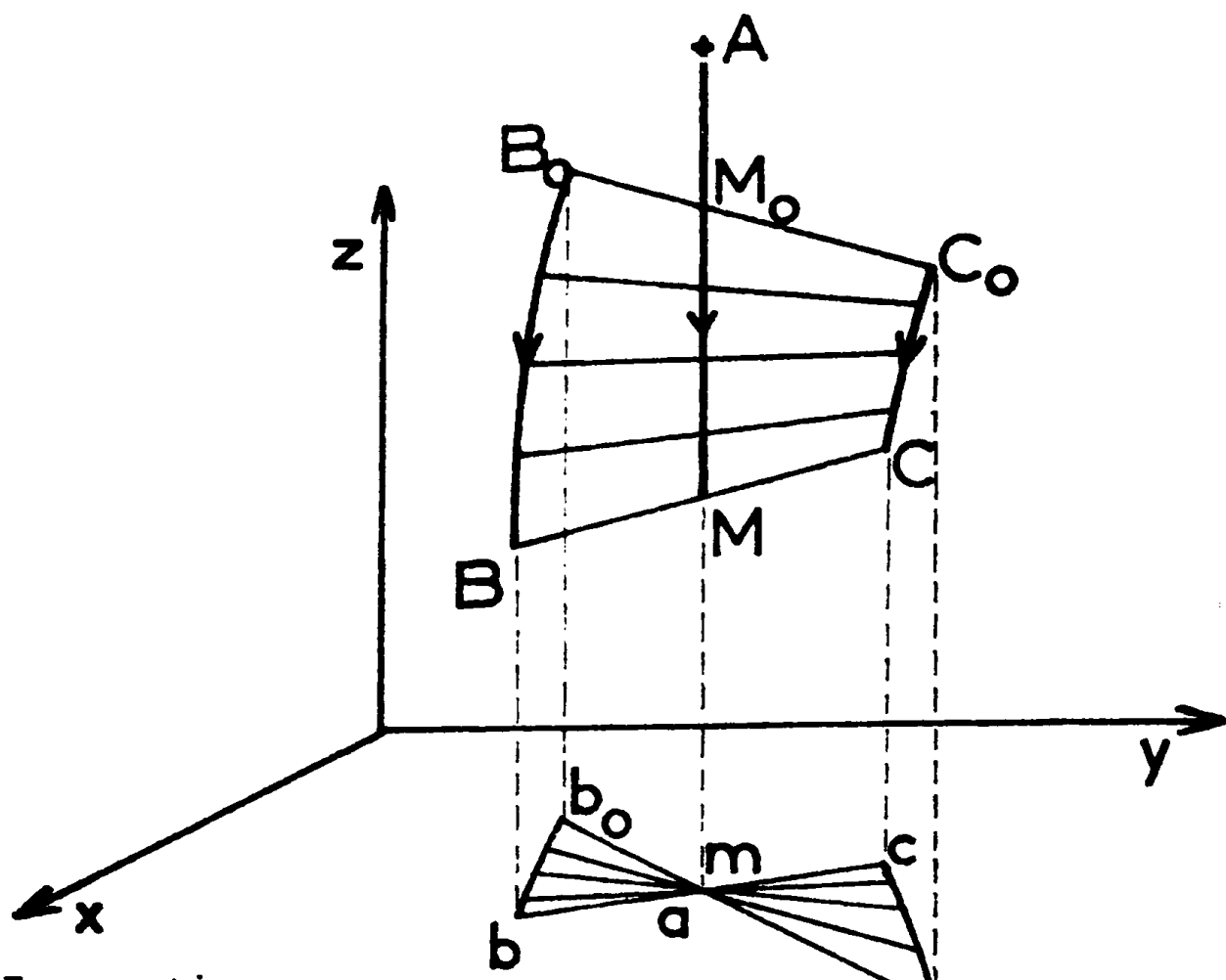
Evolution du système :
cas d'un équilibre à trois phases
dont deux sont des composés définis



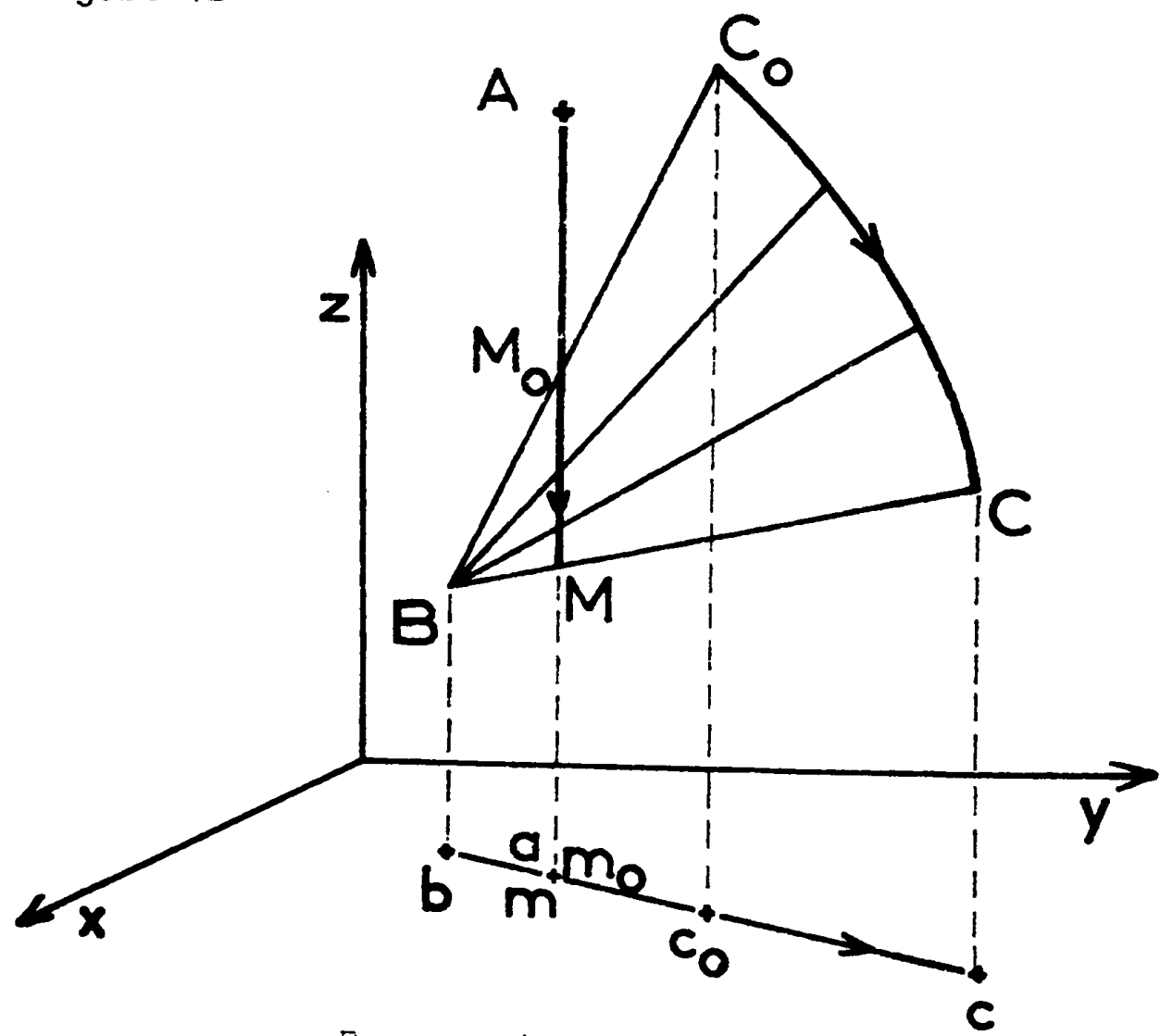
Evolution du système
cas d'un équilibre à quatre phases
un composé défini disparaît



Evolution du système
cas d'un équilibre à quatre phases
le liquide disparaît



Evaporation
cas général d'un équilibre à deux phases
- Figure 12 -



Evaporation
équilibre à deux phases (dont une stoechiométrique)
- Figure 13 -

C H A P I T R E II

PRODUITS UTILISES ET DOSAGES

I - PRODUITS UTILISES

Ce sont essentiellement :

- le chlorure de sodium anhydre,
- le sulfate de sodium anhydre,
- le sulfate de zinc heptahydraté,
- le chlorure de zinc anhydre.

Nous avons employé indifféremment les produits MERCK pour analyses et les produits PROLABO RP.

* Le chlorure de sodium a été maintenu deux à trois heures dans une étuve à 300°C puis placé en atmosphère sèche (4).

* le sulfate de zinc heptahydraté étant légèrement efflorescent à température ambiante (5), nous avons contrôlé systématiquement le titre en eau de ce sel avant son utilisation.

* Etant donné le caractère fortement hygroscopique du chlorure de zinc (6), les mélanges ont toujours été réalisés en boîte à gants sous courant d'azote sec.

* L'eau utilisée a, dans tous les cas, été permutée par passage sur une colonne échangeuse d'ions puis bidistillée. Sa résistivité est d'environ 4 megohms par cm à 18°C.

II - DOSAGES

Pour déterminer le titre des solutions, nous avons dosé les anions totaux, le chlorure et le zinc.

La composition de la solution s'en déduit grâce aux relations traduisant la conservation de la masse et l'électro-neutralité :

- masse totale = masse des sels + masse d'eau
- $(\text{Na}^+) + (\text{Zn}^{2+})/2 = (\text{Cl}^-) + (\text{SO}_4^{2-})/2$

Dosage des ions chlorure (7)

Les ions Cl^- ont été dosés par précipitation à l'aide d'une solution étalon de nitrate d'argent M/10. On suit la précipitation par mesure de la variation du potentiel d'une électrode d'argent en fonction du volume de réactif ajouté.

L'électrode de référence (électrode au calomel) est séparée du récipient de dosage par un pont rempli d'une solution saturée de nitrate de potassium, ce qui empêche la diffusion des ions chlorure de l'électrode vers la solution.

Dosage des ions zinc (8)

Les ions zinc sont dosés en milieu tamponné (pH 9-10) par une solution d'E.D.T.A. (éthylène diamine tétracétique : sel disodique) M/10. L'indicateur utilisé est le noir ériochrome T.

Dosage des anions (9)

Les ions zinc et sodium sont fixés sur une résine AMBERLITE IR 120 et les sels sont convertis dans les acides correspondants.

Ceux-ci sont alors dosés par de la soude M/10 en utilisant le rouge de méthyle comme indicateur coloré.

C H A P I T R E III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - MESURE DE SOLUBILITE

Les techniques expérimentales d'étude d'un tel système reposent sur deux types de méthodes :

- méthode synthétique :

On suit l'évolution d'une propriété caractéristique du système lorsqu'on agit sur un des facteurs d'équilibre.

- méthode analytique :

On détermine par dosage la composition des phases lorsque le système est en équilibre.

a/ Méthode conductimétrique

a.1. Principe

C'est une méthode synthétique ; une solution saturée est écartée de son état d'équilibre par addition d'une petite quantité d'eau. La conductivité de la solution est mesurée lorsque l'équilibre est rétabli.

L'opération est renouvelée jusqu'à ce que tout le précipité salin soit dissous.

La courbe résistance-volume de réactif présente une brisure au moment où la saturation cesse.

Au cours de ces mesures, la nature des phases en équilibre reste indéterminée mais la composition du mélange global peut être calculée à partir de la masse du mélange de départ, de sa composition et de la quantité d'eau ajoutée.

Il est à noter qu'au cours de l'étude conductimétrique de la solution, l'observation simultanée de la disparition du dernier cristal est importante : elle permet d'éviter une mauvaise interprétation. En effet, la courbe exprimant la résistance en fonction du volume d'eau ajouté présente, en général, plusieurs brisures

correspondant aux changements de phases successifs (figure 19). L'accident correspondant à la disparition du dernier cristal est le seul qui puisse être exploité pour l'établissement du diagramme. Le cheminement du point solution au cours d'une mesure conductimétrique est développé en annexe.

Pour procéder de façon systématique, nous avons établi des coupes isopléthiques du liquidus en étudiant des mélanges successifs appartenant à un plan perpendiculaire à la base du prisme de JANECKE (figure 14). Un choix judicieux de différentes coupes permet de définir les domaines de cristallisation des différents sels.

a.2. Dispositif expérimental

L'appareillage comprend (figure 15) :

* un tube laboratoire placé dans une jaquette thermostatique soigneusement calorifugée par de la laine de verre, une fenêtre étant aménagée pour l'observation du mélange.

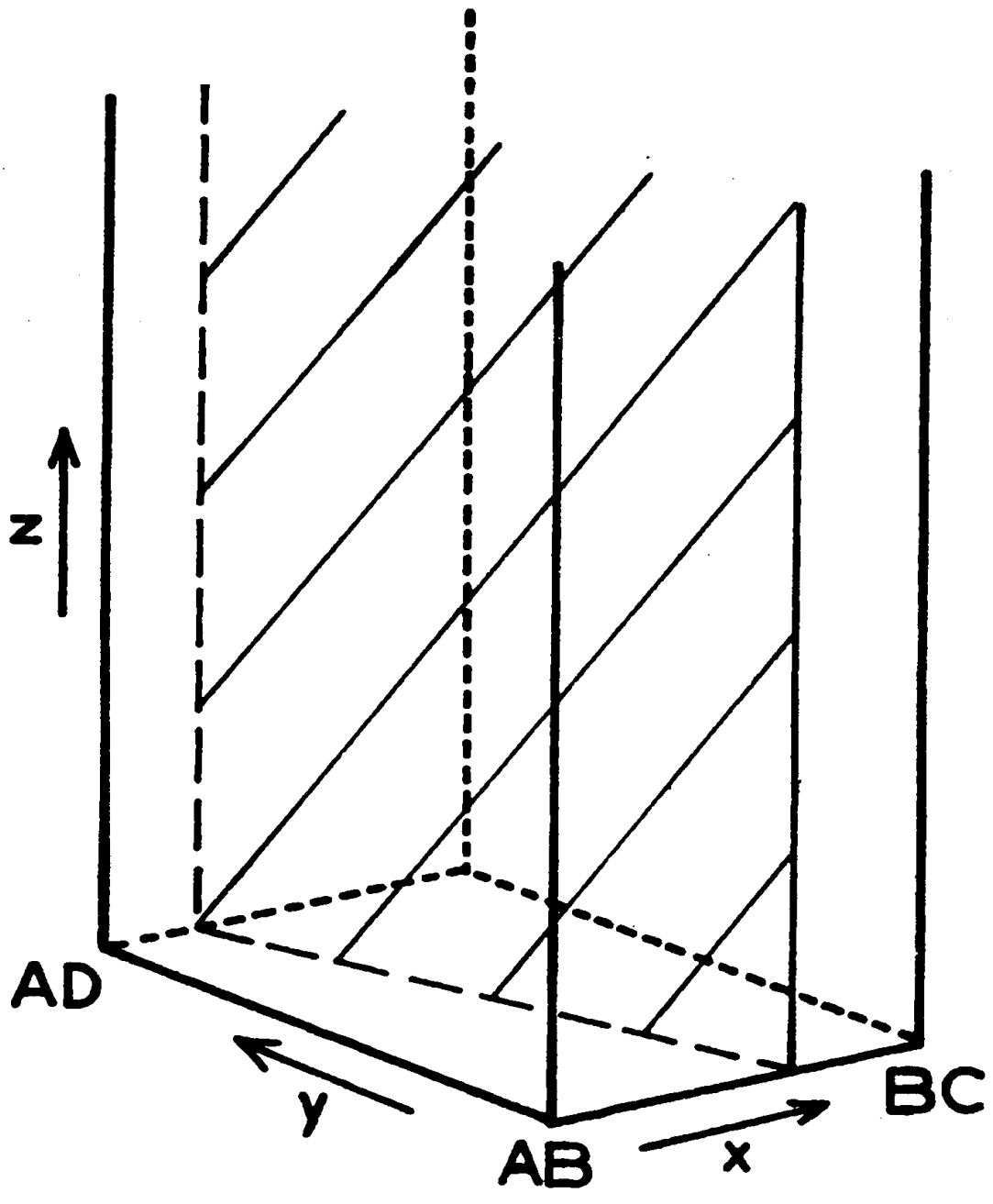
L'étanchéité du tube laboratoire est assurée par un bouchon versilic comportant des passages destinés à recevoir :

- . un thermomètre,
- . l'arrivée du solvant,
- . la liaison avec la cellule de mesure.

* un filtre en verre fritté permettant de séparer la solution saturée de ses cristaux lors de la mesure.

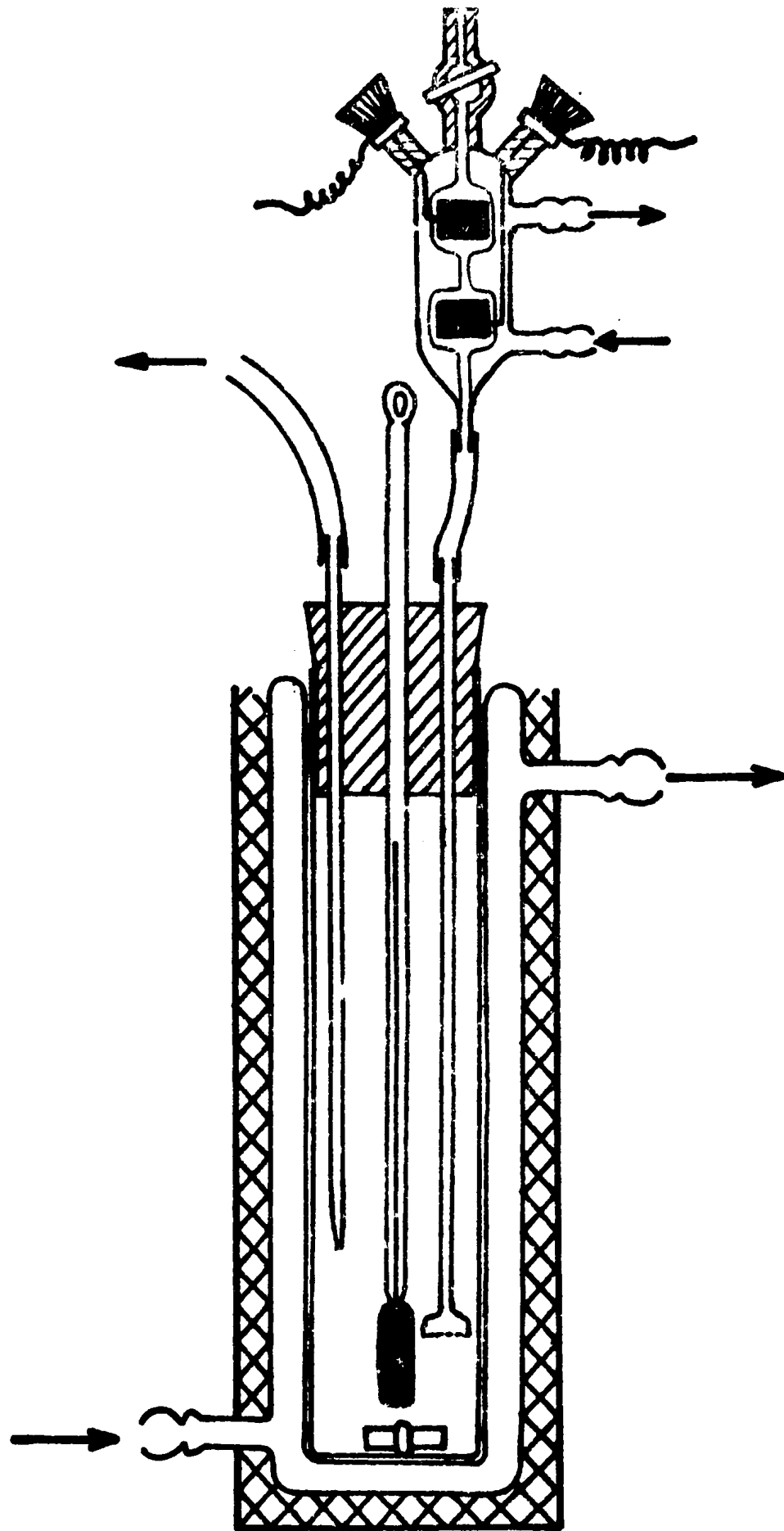
La circulation d'eau à 27°C ($\pm 0,05^{\circ}\text{C}$) assure l'équilibre thermique du tube laboratoire et de la cellule de mesure. Il importe que les variations de température soient très faibles (de l'ordre de $0,05^{\circ}\text{C}$) si l'on veut effectuer les mesures de résistance avec une sensibilité suffisante ($\pm 0,1 \Omega$ pour 500Ω mesurés).

L'addition de quantités connues d'eau est effectuée à l'aide d'une burette automatique TACUSSEL, type Electro-Burap.



Coupe isopléthique

Burette



Ensemble de mesure des conductivités

Le pont de mesure de type KOHLRAUSCH construit au laboratoire (figure 16) est constitué de boîtes de résistance ASSOPRECI AOIP associées à une boîte AOIP RD6 qui permet de fixer le rapport R_1/R_2 . Il est alimenté à la fréquence de 1000 Hertz par un générateur BF (General Radio 1311 A). Le pont est équilibré en impédance à l'aide d'une capacité variable (F) mise en parallèle sur une de ses branches. Les fils sont blindés et le blindage est mis à la terre.

Sur le circuit central du pont, un transformateur écran est placé en amont d'un amplificateur sélectif accordé sur 1000 Hertz. Le signal correspondant est perçu au moyen d'écouteurs.

La cellule de mesures est de type Metrohm E.A. 660 à double paroi. Sa constante, 100 cm^{-1} , est choisie de façon que la résistance mesurée au pont soit de l'ordre de 500 à 1000 Ω pour les solutions étudiées.

Dans ces conditions, les valeurs des résistances mesurées sont reproductibles à $\pm 0,1 \Omega$.

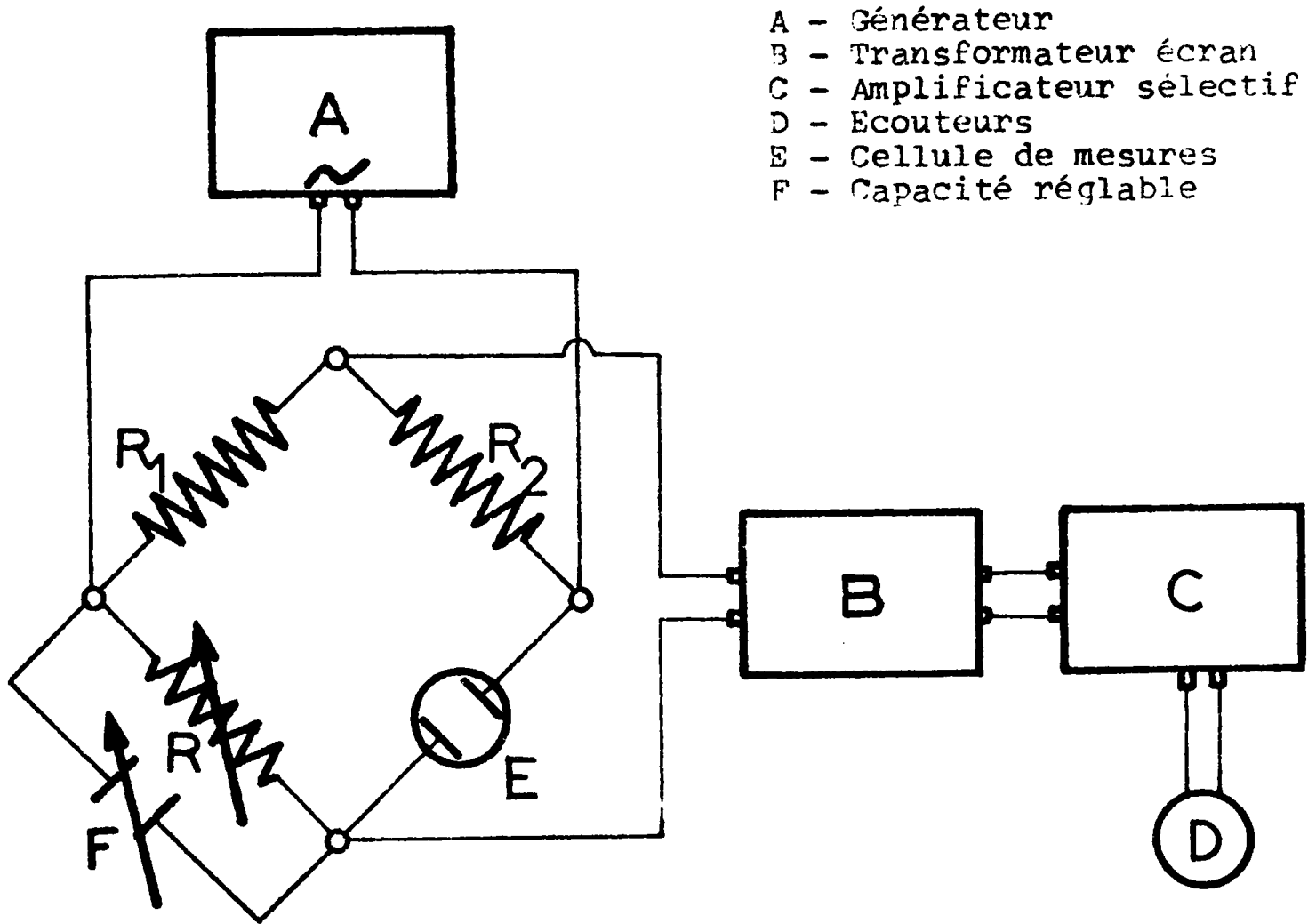
a.3. Conduite d'une mesure

Un mélange de composition définie est préparé par pesée des constituants. Le choix des proportions relatives en sel et en eau est fixé de façon que la solution de départ soit saturée. La mise en équilibre étant réalisée, on aspire un peu de solution dans la cellule et on mesure la conductibilité électrique.

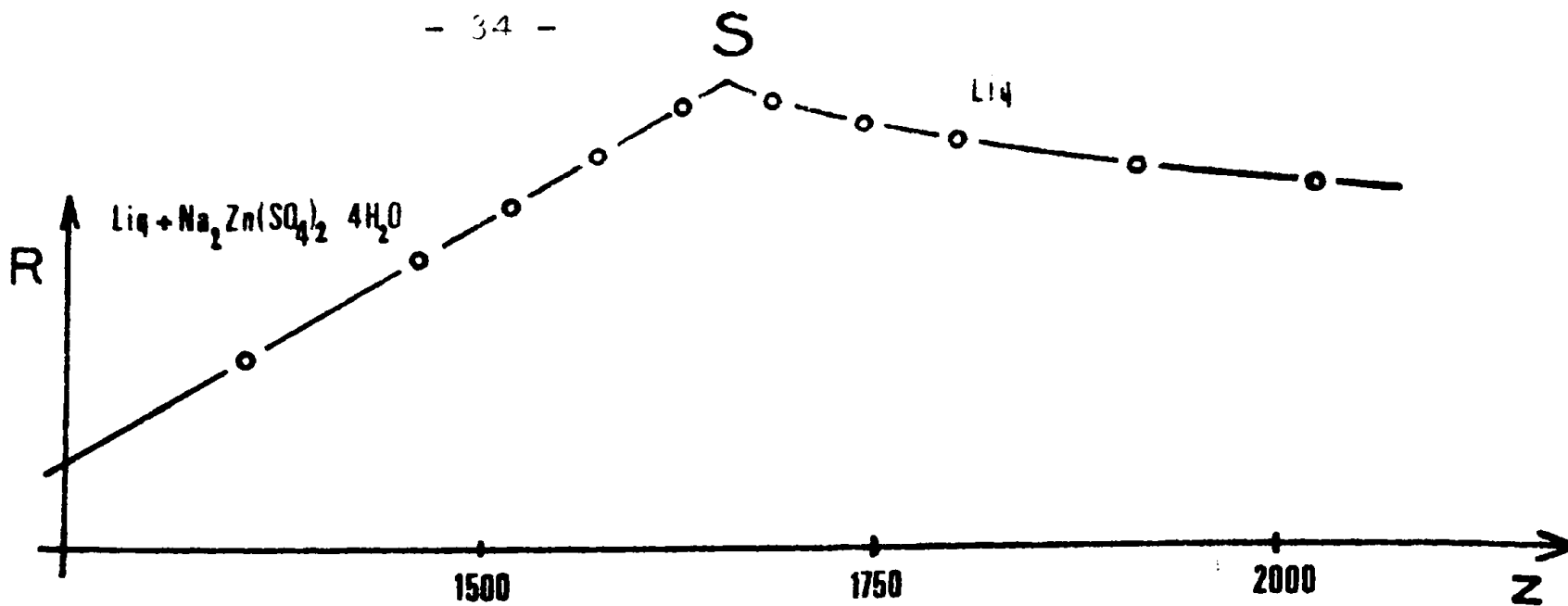
On laisse le liquide s'écouler. L'équilibre est contrôlé en recommençant plusieurs fois la mesure.

Des exemples de courbes exprimant la résistance en fonction du volume d'eau ajouté sont donnés dans les figures 17, 18 et 19.

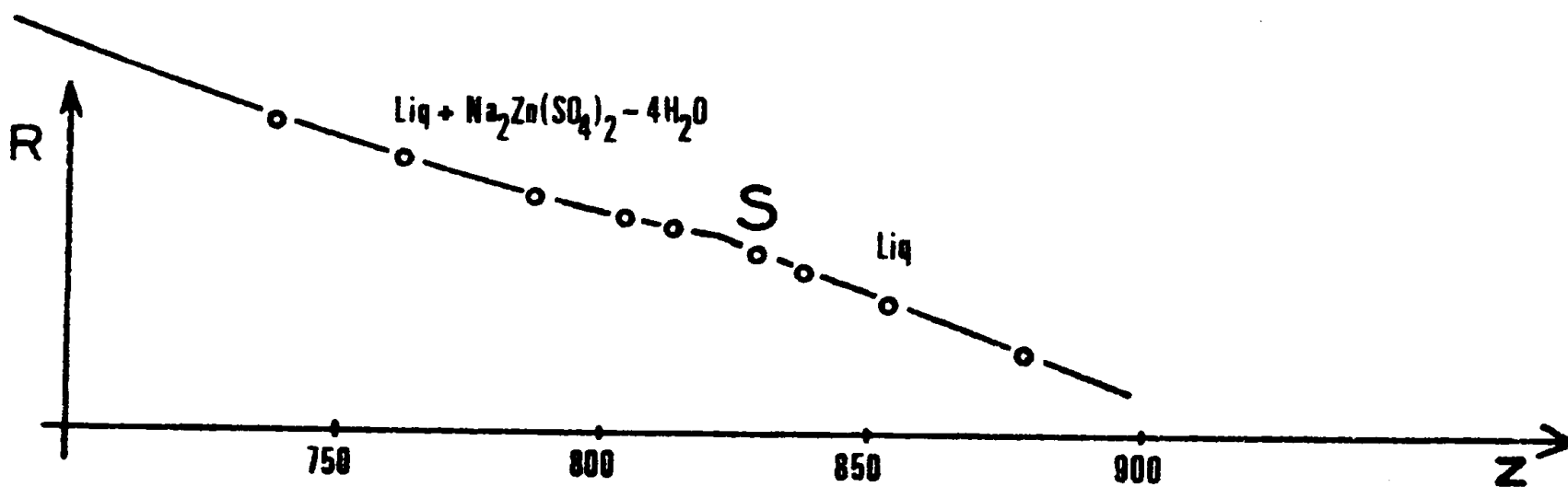
La solubilité S correspond au passage de deux phases (un liquide et un solide) à une seule phase (un liquide).



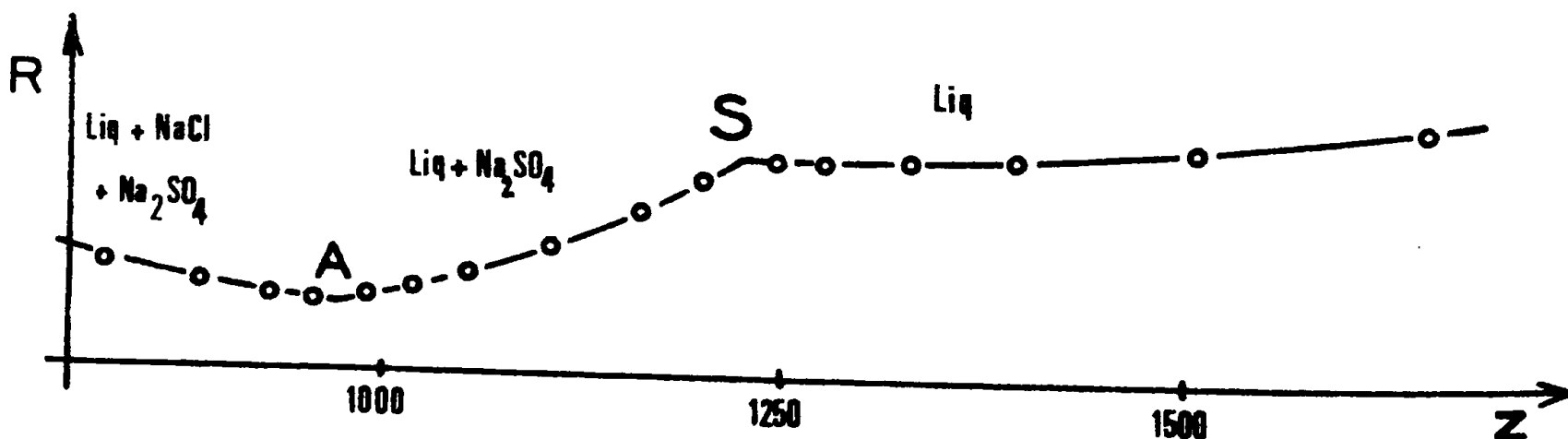
Pont de mesures conductimétriques



Courbe résistance / volume eau ajouté pour $X = 50$, $Y = 50$
- Figure 17 -



Courbe résistance / volume eau ajouté pour $X = 10$, $Y = 10$
- Figure 18 -



Courbe résistance / volume eau ajouté pour $X = 20$, $Y = 80$
- Figure 19 -

Le point A relatif à la figure 19 correspond au passage de trois phases (un liquide et deux solides) à deux phases (un liquide et un solide).

b/ Méthodes des ensembles et méthode des restes

La méthode précédente permet de définir aisément le liquidus du système et les lignes monovariantes. Cependant, elle ne donne aucune indication sur la composition du solide en équilibre avec les différentes solutions saturées.

En outre, la mesure de la conductivité est quelquefois difficile. Dans certains cas, la brisure définissant la limite de saturation est peu apparente et difficile à déterminer avec précision.

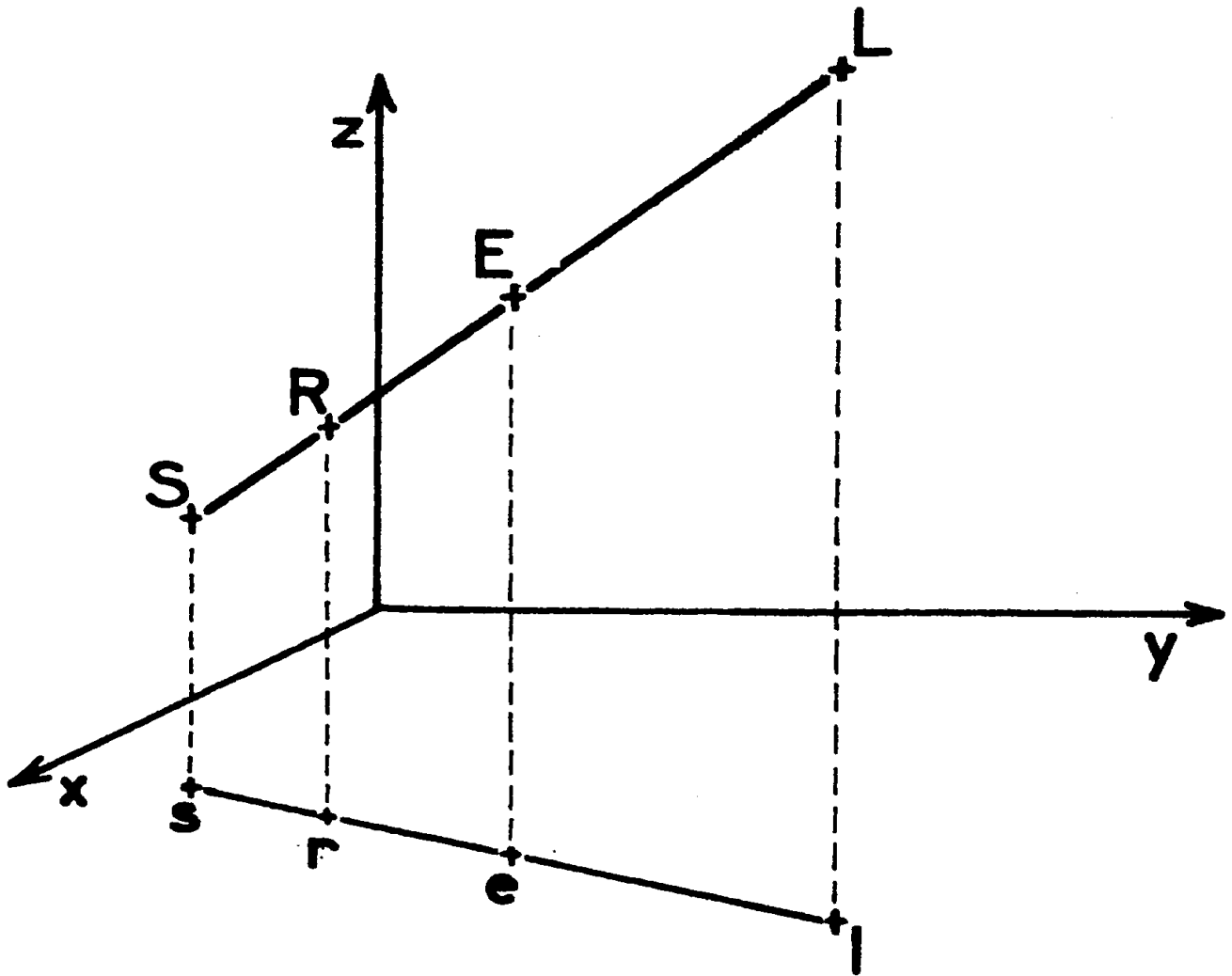
Dans le domaine riche en chlorure de zinc, la viscosité de la solution est très importante. L'aspiration de la solution nécessite un vide poussé ce qui provoque un dégazage ; l'apparition de bulles entre les plaques de la cellule empêche toute mesure.

Pour remédier à ces inconvénients, nous avons mis en oeuvre une méthode complémentaire qui permet d'identifier les différentes phases solides en présence dans le système quaternaire tout en donnant la composition de la solution saturée.

b.1. Principe

Un mélange de composition convenablement choisie (point ensemble E) est maintenu à une température constante où solide et liquide sont mis en équilibre. Lorsque celui-ci est réalisé, la solution saturée (point solution L) est analysée ainsi que le résidu imprégné d'eau mère (point reste R).

Sur le diagramme d'équilibre, le point solution, L, le point ensemble, E, et le point reste, R, sont alignés avec le point représentatif du solide. (figure 20).



- Figure 20 -

Si les points obtenus pour une série de mélanges correspondent au domaine de cristallisation d'une espèce stoechiométrique, les droites convergent au point représentatif de la composition de l'espèce chimique.

Dans la méthode des ensembles de CHRETIEN (10), la composition de la phase solide est déterminée à partir du point solution et du point ensemble.

Dans la méthode des restes de SCHREINEMAKERS (11), on utilise les points solution et reste.

Dans le présent mémoire, nous avons employé conjointement ces deux méthodes.

b.2. Dispositif expérimental

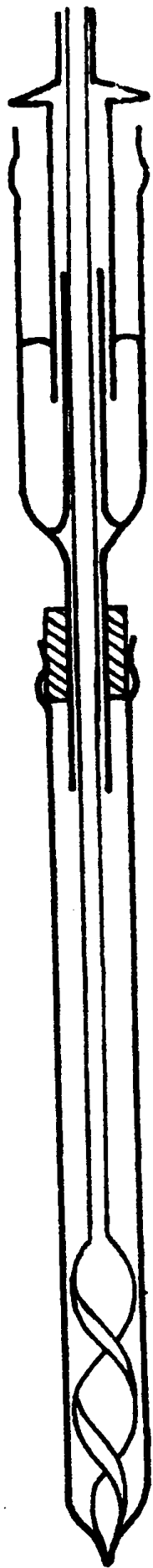
Il comprend essentiellement le thermostat et le tube laboratoire. Cette appareillage, classique au laboratoire, a été déjà décrit dans des publications antérieures (12).

Tube laboratoire :

Le tube laboratoire (figure 21) est en verre pyrex et muni d'un agitateur hélicoïdal. Les vitesses de rotation sont importantes et permettent, grâce à un brassage énergique du mélange, de réduire la durée de mise en équilibre. Afin d'éviter une variation de concentration du point ensemble, un joint de mercure isole de l'atmosphère le contenu du tube laboratoire.

Thermostat :

Nous avons utilisé un thermostat SECASI, type MAXITHERMS, à circulation qui assure une stabilité de 0,05°C autour de la température de réglage.



Mesures de solubilité :
Tube laboratoire

Dispositif de prélèvement :

Les solutions saturées sont prélevées à l'aide de pipettes munies d'embouts filtrants en verre fritté amovible.

b.3. Conduite des mesures

Les mélanges sont préparés directement dans le tube par pesée des constituants.

Le tube laboratoire contenant le mélange à étudier est placé dans le thermostat et le mélange agité jusqu'à obtention de l'équilibre (entre 1 et 3 jours). Après décantation, la solution saturée et le résidu sont séparés puis dosés.

II - ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DES PHASES SOLIDES

Les spectres de Rayons X des différentes espèces qui se manifestent dans le système sont connus et catalogués dans les fiches ASTM.

Dans ces conditions, le spectre de Rayons X permet une identification rapide et facile des phases solides dans la plupart des cas.

L'appareillage utilisé est classique. Il se compose d'un ensemble de diffractométrie PHILIPS, type PW 1010, équipé soit d'une chambre DEBYE-SCHERRER, soit d'un goniomètre PHILIPS, type 1050/25, muni d'un compteur GEIGER MULLER PW 1063 et d'une baie de comptage PW 1051.

L'examen radiocristallographique est effectué sur des cristaux essorés mais ni lavés ni séchés de façon à éviter une dénaturation éventuelle.

La méthode est complémentaire de celle des ensembles et des restes.

C H A P I T R E I V

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

a/ Les systèmes binaires

Les systèmes binaires $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ont fait l'objet de nombreuses études, compilées dans le LINKE (13). Seules les solubilités à 25 et 27°C, nécessaires à l'étude en cours, ont été relevées dans le tableau I.

TABLEAU I

Etude bibliographique des solubilités des différents sels à 25°C et 27°C

Système	T°C	Solution saturée		Phases solides en équilibre
		g de sel pour 100 g de solution saturée	teneur en eau Z	
$\text{NaCl-H}_2\text{O}$ (13)	25	26,43	1806	NaCl
	27	26,456 *	1804 *	"
$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (14)	25	21,75	2816	$\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$
	27	24,36 *	2448	"
$\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (15)(16)	25	36,67	1548	$\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$
	27	37,2 *	1513 *	"
$\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ (17)	25	80,15 *	187 *	$\text{ZnCl}_2, 1,5\text{H}_2\text{O}$
	27	81,1 *	176 *	$\text{ZnCl}_2, 1\text{H}_2\text{O}$

* Valeurs interpolées

b/ Les systèmes ternaires

Si les systèmes ternaires $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ont fait l'objet de nombreuses études, par contre les systèmes $\text{ZnSO}_4\text{-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ sont moins connus.

* Système NaCl-Na₂SO₄-H₂O

La première étude date de 1902 ; elle est due à SEIDELL (18) qui a établi plusieurs isothermes entre 10 et 35°C.

CHRETIEN (19) a repris ce travail en 1926 et 1929 entre 0 et 109°C.

Puis, en 1949, PEL'SH (20) a déterminé de degré en degré les compositions des solutions invariantes dans l'intervalle 0-35°C.

Dans les figures 22a et 24 sont représentées les isothermes établies à 25 et 27°C par SEIDELL et PEL'SH (tableaux II et III).

A ces deux températures, les phases solides NaCl, Na₂SO₄ et Na₂SO₄, 10H₂O se manifestent.

Les coordonnées des points caractéristiques (en coordonnées de JANECKE) à 27°C sont :

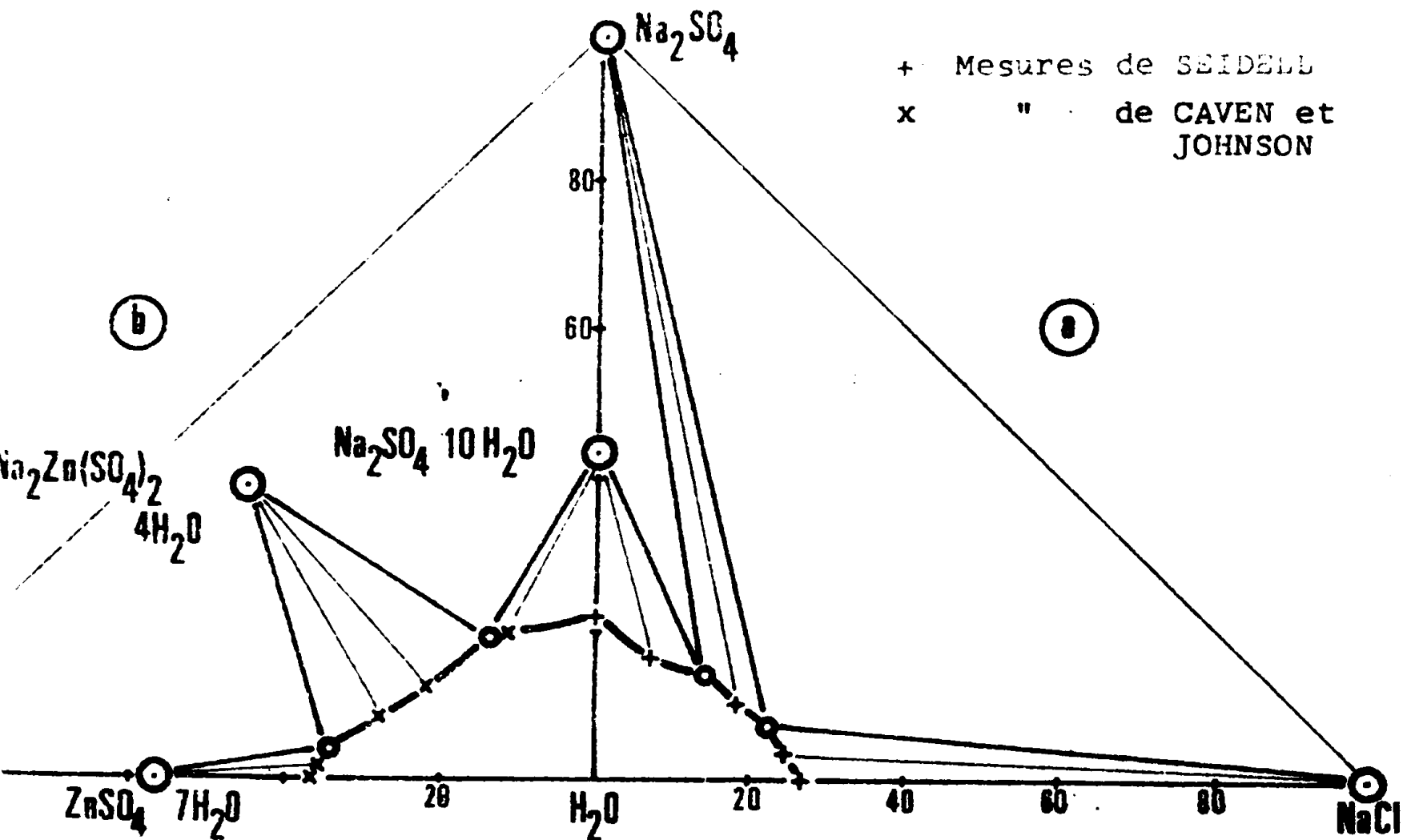
X = 19,4	Y = 100,0	Z = 1600	(équilibre : Liq + NaCl + Na ₂ SO ₄)
X = 58,2	Y = 100,0	Z = 1766	(équilibre : Liq + Na ₂ SO ₄ + Na ₂ SO ₄ , 10H ₂ O)

* Système ternaire Na₂SO₄-ZnSO₄-H₂O

Ce système a été étudié par CAVEN et JOHNSTON en 1928 (21), A. BENRATH et H. BENRATH en 1929 (22), puis A. BENRATH en 1930 (23).

Dès 1905, KOPPEL et GUMPERY (24) ont déterminé la composition des solutions invariantes de ce système entre 0 et 40°C, à 25°C (figure 22b, tableau IV). On observe trois phases solides :

- le sulfate de sodium décahydraté (sel de Glauber)
- le sel double : Na₂Zn(SO₄)₂, 4H₂O
- le sulfate de zinc heptahydraté.

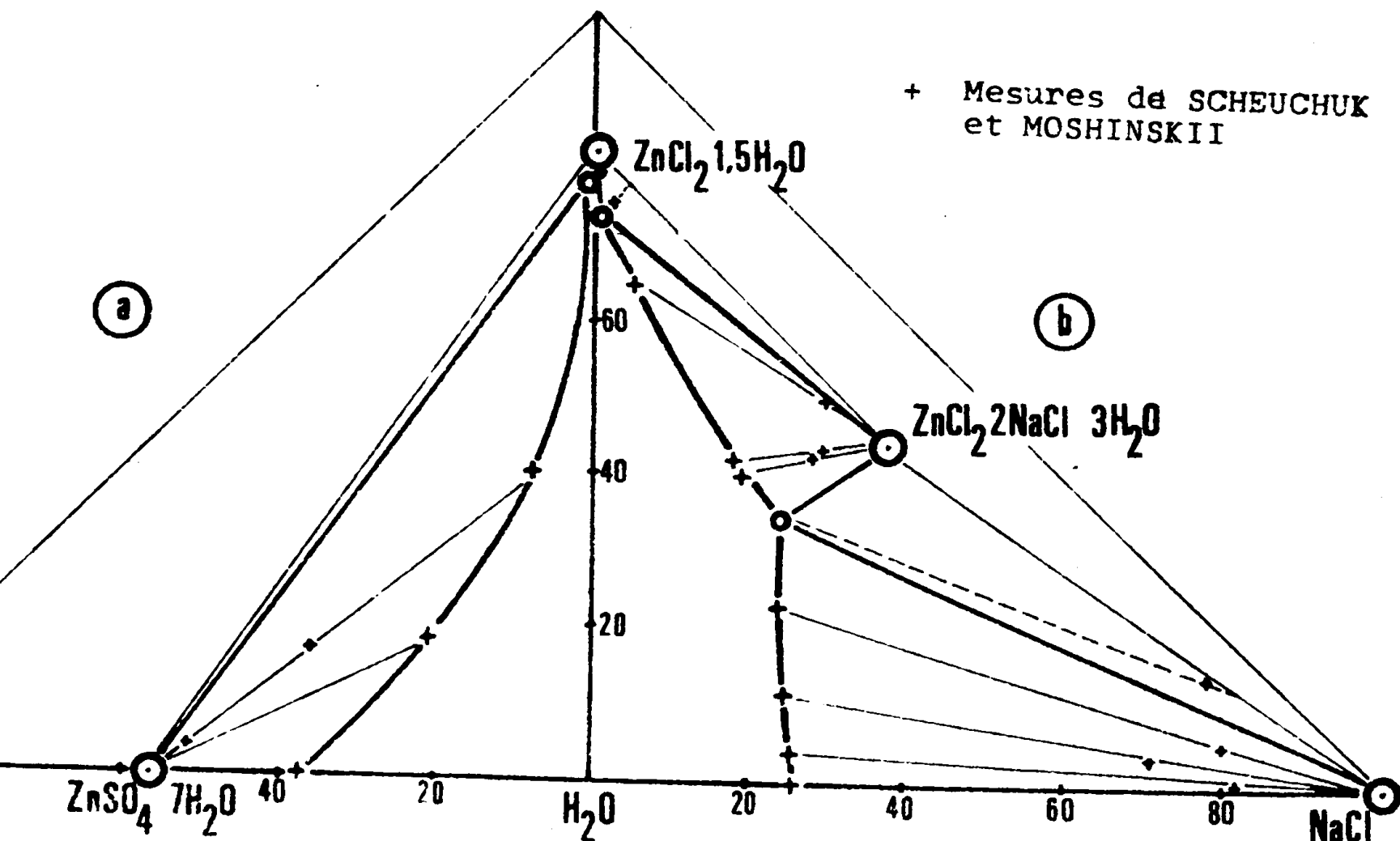


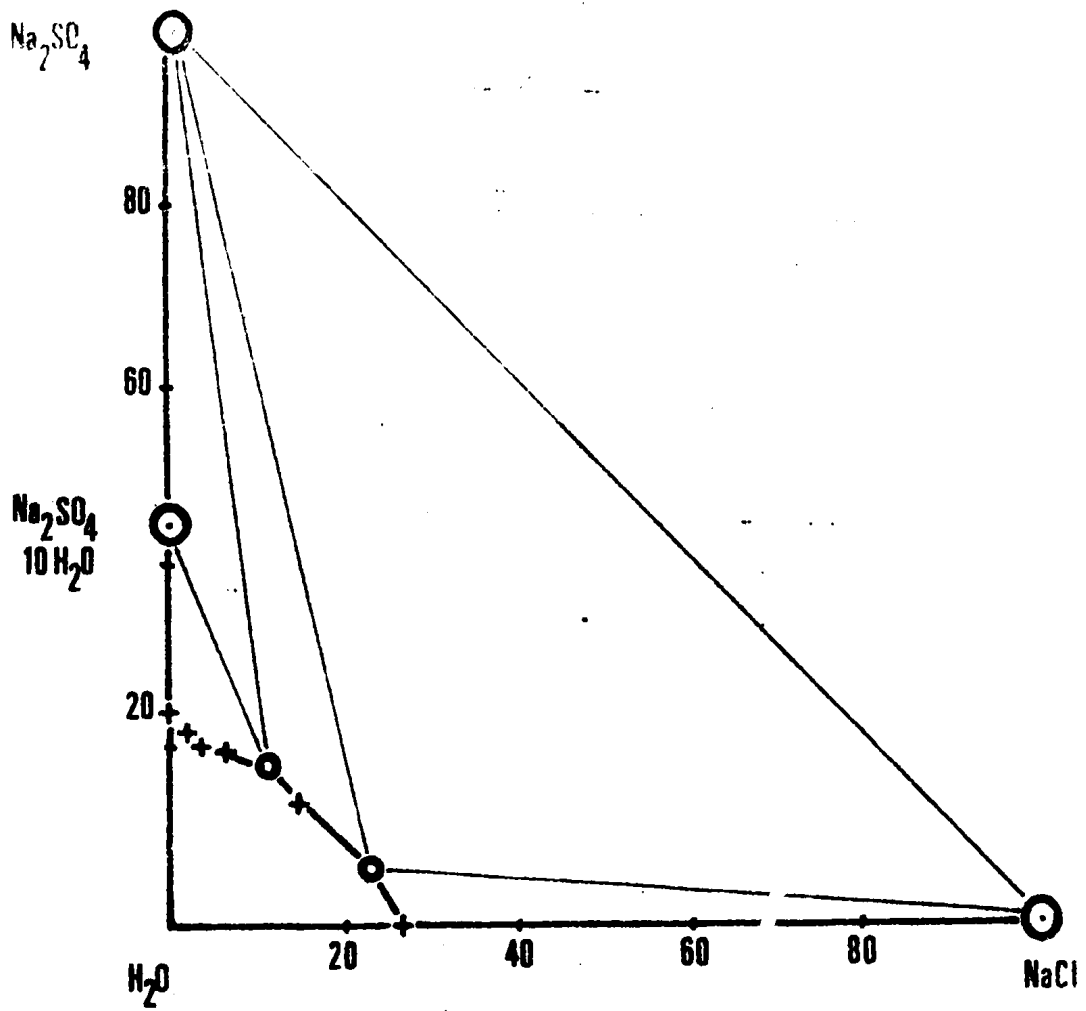
Isotherme 25°C des systèmes ternaires

a. $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$

b. $\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$

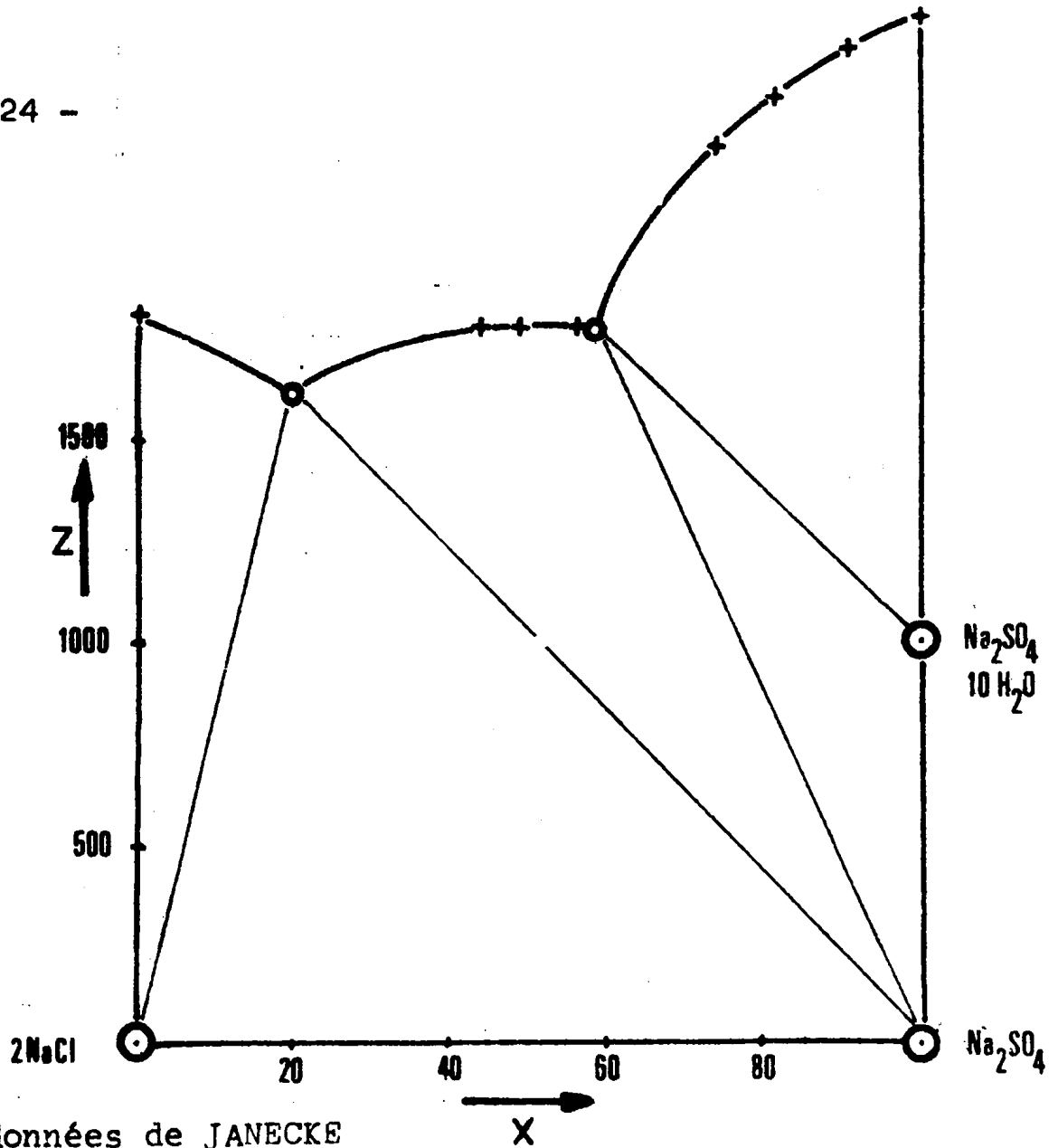
- Figure 22 -





(1) Pourcentage pondéral

- Figure 24 -



(2) Coordonnées de JANECKE

Systeme ternaire NaCl-Na₂SO₄-H₂O
Isotherme 27°C

TABLEAU II

Systeme ternaire NaCl-Na₂SO₄-H₂O
Isotherme 25°C (18)

Solution			saturée			Phases solides en équilibre
Composition pondérale			Coordonnées de JANECKE			
NaCl	Na ₂ SO ₄	H ₂ O	X	Y	Z	
26,36	0,00	73,64	0,0	100,0	1813	NaCl
25,08	2,45	72,47	7,4	100,0	1735	"
24,07	4,74	71,19	13,9	100,0	1651	"
23,10	6,89	70,01	19,7	100,0	1579	NaCl + Na ₂ SO ₄
22,77	6,98	70,25	20,1	100,0	1598	Na ₂ SO ₄
22,02	7,08	70,90	20,9	100,0	1652	"
19,07	9,08	71,85	28,2	100,0	1756	"
16,65	11,67	71,68	36,6	100,0	1771	"
13,68	14,82	71,50	47,1	100,0	1793	Na ₂ SO ₄ + Na ₂ SO ₄ , 10H ₂ O
11,68	14,50	73,82	50,5	100,0	2028	Na ₂ SO ₄ , 10H ₂ O
10,09	14,75	75,16	54,6	100,0	2194	"
7,54	16,30	76,16	64,0	100,0	2358	"
4,45	18,69	76,86	77,6	100,0	2515	"
2,28	20,53	77,18	88,1	100,0	2612	"

TABLEAU III

Systeme ternaire NaCl-Na₂SO₄-H₂O
Isotherme 27°C (18,20)

Solution			saturée			Phases solides en équilibre
Composition pondérale			Coordonnées de JANECKE			
NaCl	Na ₂ SO ₄	H ₂ O	X	Y	Z	
22,98	6,71	70,31	19,4	100,0	1601	NaCl + Na ₂ SO ₄
22,79	6,72	70,49	19,5	100,0	1615	Na ₂ SO ₄
14,83	13,77	71,40	43,3	100,0	1771	"
14,05	14,39	71,56	45,7	100,0	1793	"
13,48	15,25	71,27	48,2	100,0	1777	"
11,41	17,61	70,94	55,9	100,0	1777	"
10,86	18,39	70,75	58,2	100,0	1766	Na ₂ SO ₄ + Na ₂ SO ₄ , 10H ₂ O
5,90	19,43	74,67	73,0	100,0	2213	Na ₂ SO ₄ , 10H ₂ O
3,99	20,51	75,49	80,9	100,0	2347	" "
2,02	21,87	76,11	89,9	100,0	2467	" "
0,00	23,72	76,28	100,0	100,0	2536	" "

TABLEAU IV

Système ternaire $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$
 Isotherme 25°C (21)

Solution			saturée			Phases solides en équilibre
Composition pondérale			Coordonnées de JANECKE			
ZnSO ₄	Na ₂ SO ₄	H ₂ O	X	Y	Z	
0,00	21,88	78,12	100,0	100,0	2815	Na ₂ SO ₄ , 10H ₂ O
6,38	20,90	72,73	100,0	78,8	2162	"
13,24	19,84	66,92	100,0	63,0	1676	Na ₂ SO ₄ , 10H ₂ O + Na ₂ Zn(SO ₄) ₂ , 4H ₂ O
21,26	12,45	66,29	100,0	40,0	1678	Na ₂ Zn(SO ₄) ₂ , 4H ₂ O
27,72	7,96	64,33	100,0	24,6	1568	"
29,90	6,71	63,39	100,0	20,3	1514	"
31,84	5,69	62,47	100,0	16,9	1461	"
34,14	4,78	61,08	100,0	13,73	1383	Na ₂ Zn(SO ₄) ₂ , 4H ₂ O + ZnSO ₄ , 7H ₂ O
35,31	2,26	62,43	100,0	6,8	1477	ZnSO ₄ , 7H ₂ O
36,22	0,0	63,78	100,0	0,0	1578	"

* Système ternaire $ZnSO_4-ZnCl_2-H_2O$

Deux isothermes de ce système ont été établies par V.G. SCHEVCHUK et A.S. MOSHINSKII, l'une à 25°C (25), l'autre à 75°C (26).

A 25°C, les deux domaines de cristallisation observés sont relatifs à $ZnSO_4, 7H_2O$ et $ZnCl_2, 1,5H_2O$ (figure 23a; Tableau V).

La courbe de solubilité du sulfate de zinc heptahydraté est très étendue.

TABLEAU V

Système ternaire $ZnCl_2-ZnSO_4-H_2O$
Isotherme 25°C (25)

Solution saturée			Phases solides en équilibre			
Composition pondérale			Coordonnées de JANECKE			
ZnCl ₂	ZnSO ₄	H ₂ O	X	Y	Z	
-	36,49	63,51	100,0	0,0	1562,3	ZnSO ₄ , 7H ₂ O
18,38	20,02	61,60	47,89	0,0	1320,7	"
40,00	7,33	52,67	13,40	0,0	862,6	"
79,70	traces	20,30	traces	0,0	192,6	ZnSO ₄ , 7H ₂ O + ZnCl ₂ , 1,5H ₂ O
79,78	-	20,22	-	0,0	191,72	ZnCl ₂ , 1,5H ₂ O

* Système ternaire ZnCl₂-NaCl-H₂O

V.G. SCHEVCHUK et A.S. MOSHINSKII ont étudié ce système à 25 et 75°C (25,26).

L'isotherme 25°C est représentée dans la figure 23b et le tableau VI.

Les phases solides observées sont :

- le chlorure de sodium
- le sel double Na₂ZnCl₄, 3H₂O
- le chlorure de zinc sesquihydraté ZnCl₂, 1,5H₂O.

TABLEAU VI

Système ternaire NaCl-ZnCl₂-H₂O
Isotherme 25°C (25)

Solution			saturée			Phases solides en équilibre
Composition pondérale NaCl	ZnCl ₂	H ₂ O	Coordonnées de JANECKE			
			X	Y	Z	
26,40		73,60	0,0	100,0	1808,5	NaCl
25,86	3,82	70,32	0,0	88,73	1571,3	"
25,17	11,45	63,38	00,0	71,33	1175,4	"
23,87	22,91	53,22	0,0	54,85	793,45	"
24,23	34,78	40,99	0,0	44,82	491,94	NaCl + ZnCl ₂ , 3NaCl, 3H ₂ O
20,21	40,72	39,07	0,0	36,65	459,74	ZnCl ₂ , 3NaCl, 3H ₂ O
18,59	42,19	39,22	0,0	33,93	464,58	"
5,58	65,14	29,28	0,0	9,07	309,15	"
0,15	74,55	25,30	0,0	0,24	256,12	ZnCl ₂ , 3NaCl, 3H ₂ O + ZnCl ₂ , 1,5H ₂ O
-	80,12	19,88	0,0	-	187,70	ZnCl ₂ , 1,5H ₂ O

* Système quaternaire $\text{Na}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}$

Une étude à 25 et 75°C a été réalisée par V.G. SCHEVCHUK et A.S. MOSHINSKII (27,28). Ces auteurs ont délimité à 25°C les domaines de cristallisation de sept composés (figure 25).

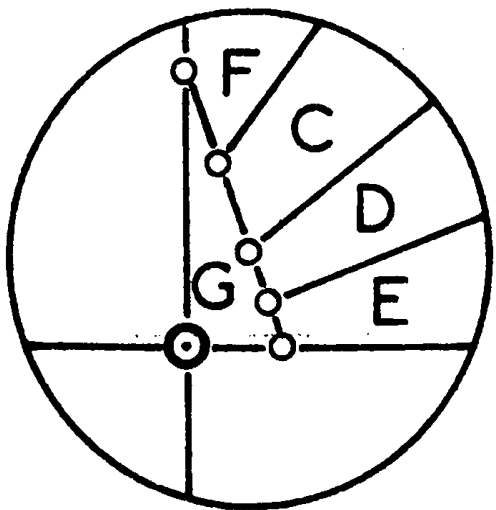
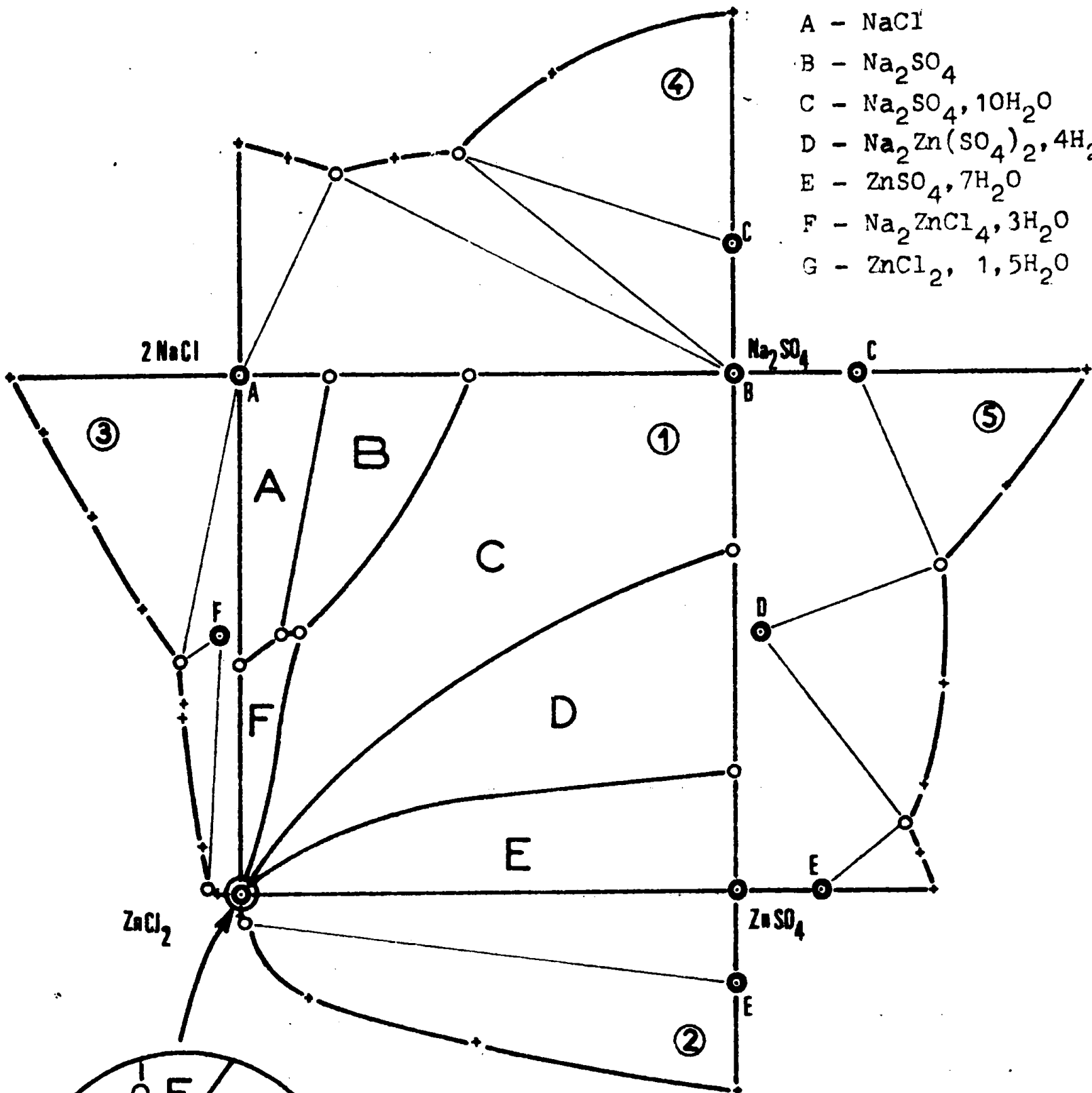
- chlorure de sodium
- sulfate de sodium anhydre
- sulfate de sodium décahydraté ($\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$)
- le sel double $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$
- le sulfate de zinc heptahydraté ($\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$)
- le chlorure de zinc sesquihydraté ($\text{ZnCl}_2, 1,5\text{H}_2\text{O}$)
- le sel double $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$.

Leurs résultats, rassemblés dans le tableau VII, ne concernent que les points invariants. Les points intermédiaires n'ont pas été publiés.

TABLEAU VII

Système quaternaire $\text{Na}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}$
Isotherme 25°C

Composition de la phase liquide			Phases solides en équilibre
X	Y	Z	
46,66	100,00	1774,1	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$
12,37	50,96	596,63	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{ZnCl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$
17,98	100,00	1613,1	$\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
-	44,82	491,94	$\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{ZnCl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$
8,65	50,47	411,51	$\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{ZnCl}_4, 3\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
-	0,24	256,12	$\text{ZnCl}_2, 1,5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{ZnCl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$
-	0,26	257,06	$\text{ZnCl}_2, 1,5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{ZnCl}_4, 3\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$
100,00	23,94	1385,4	$\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$
-	-	193,02	$\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O} + \text{ZnCl}_2, 1,5\text{H}_2\text{O}$
-	-	192,68	$\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O} + \text{ZnCl}_2, 1,5\text{H}_2\text{O}$
-	-	190,30	$\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O} + \text{ZnCl}_2, 1,5\text{H}_2\text{O}$
100,00	66,88	1557,3	$\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$



- | | | | |
|---|---|---|-------------------------|
| ① | ② | ③ | SCHEVCHUCK & MOSHINSKII |
| | | ④ | SEIDELL |
| | | ⑤ | CAVEN & JOHNSTON |

Système quaternaire réciproque Na⁺, Zn²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, H₂O
 Isotherme 25°C

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'étude de l'isotherme 27°C du système quaternaire réciproque $\text{Na}^+, \text{Zn}^{++}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}$ nécessitait la connaissance :

- de la composition des phases en équilibre à 27°C pour les systèmes binaires $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$,
- et des systèmes ternaires limites $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4\text{-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$. Parmi ceux-ci, seul le système $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ avait fait l'objet d'une étude à cette température.

Nous avons donc étudié successivement les solubilités à 27°C des systèmes binaires, les isothermes 27°C des ternaires limites et du système quaternaire.

Les différentes phases solides qui se manifestent ont été identifiées soit par analyse radiocristallographique, soit par mesure de solubilité (méthodes des ensembles et des restes).

1°) - Systèmes binaires : solubilité à 27°C

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

Systèmes binaires : composition des phases à 27°C

Systèmes	Solution saturée					Phases solides en équilibre
	Composition pondérale		Coordonnées de JANECKE			
	% sel	% eau	X	Y	Z	
$\text{NaCl-H}_2\text{O}$	26,52	73,48	0,0	100,0	1798	NaCl
$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	24,33	75,67	100,0	100,0	2453	$\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$
$\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	36,90	63,10	100,0	0,0	1532	$\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$
$\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	80,13	19,87	0,0	0,0	188	$\text{ZnCl}_2, 1,5\text{H}_2\text{O}$

Les résultats obtenus sont cohérents avec ceux de la bibliographie, sauf pour le système $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$; l'hydrate en équilibre avec la solution saturée est le chlorure de zinc sesquihydraté $\text{ZnCl}_2, 1,5\text{H}_2\text{O}$ (degré d'hydratation contrôlé par thermogravimétrie), alors que MYLIUS et DIETZ (17) indiquent le monohydrate.

2°) - Systemes ternaires

a - $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IX et la figure 26.

Les différentes phases solides qui se manifestent sont :

- le chlorure de sodium anhydre : NaCl
- le sulfate de sodium anhydre : Na_2SO_4
- le sulfate de sodium décahydraté : $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$

Les points invariants ont pour coordonnées :

$$\begin{array}{llll} X = 18,8 & Y = 100,0 & Z = 1605 & (\text{Liq} + \text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4) \\ X = 61,4 & Y = 100,0 & Z = 1737 & (\text{Liq} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}) \end{array}$$

b - $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau X et la figure 27.

On observe trois domaines de cristallisation ; ils sont relatifs :

- au sulfate de sodium décahydraté, $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$
- au sel double $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$
- et au sulfate de zinc heptahydraté : $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$

Les points invariants ont pour coordonnées :

$$\begin{array}{llll} X = 100,0 & Y = 71,2 & Z = 1598 & (\text{Liq} + \text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}) \\ X = 100,0 & Y = 11,6 & Z = 1345 & (\text{Liq} + \text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}). \end{array}$$

TABLEAU IX

Système ternaire NaCl-Na₂SO₄-H₂O : Isotherme 27°C

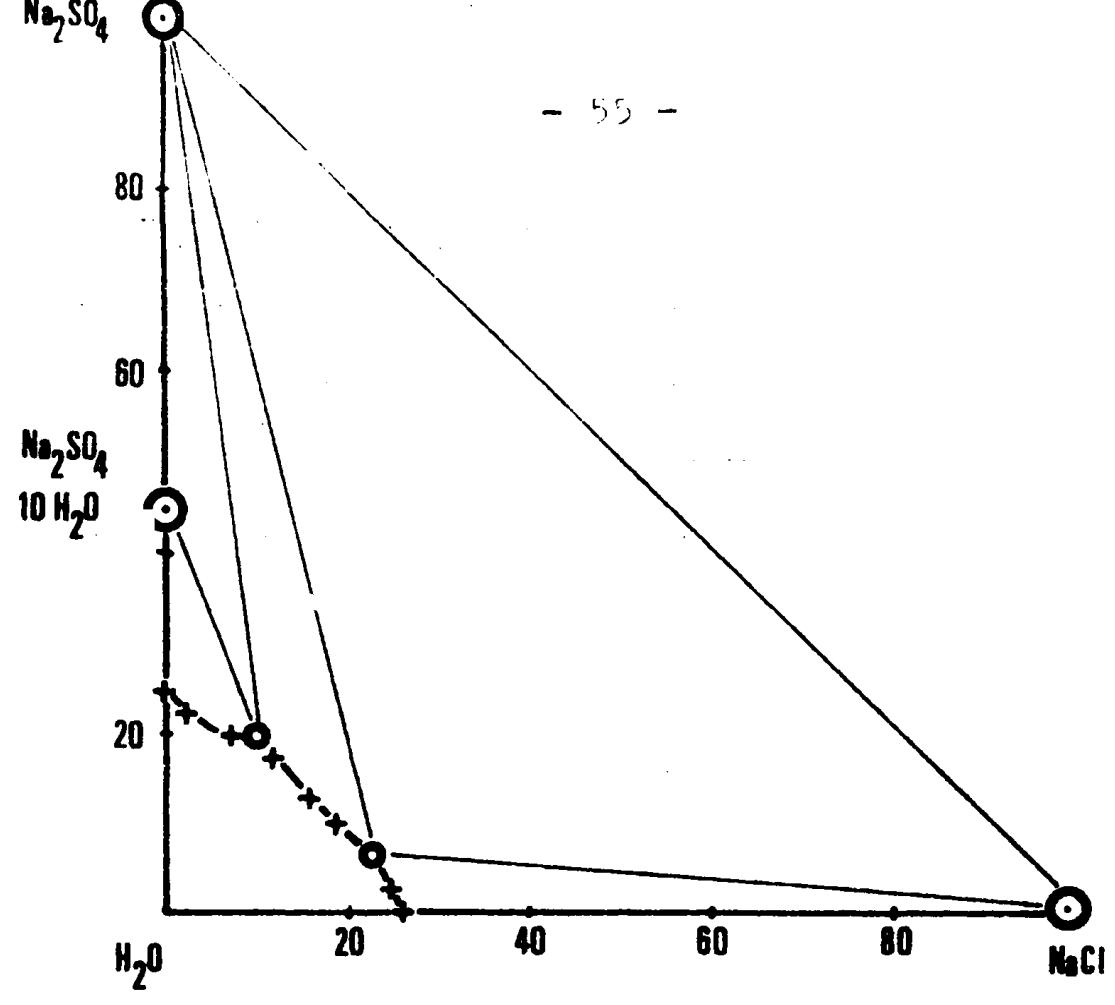
Solution Pourcentage pondéral			saturée Coordonnées de JANECKE			Phases solides en équilibre
NaCl	Na ₂ SO ₄	H ₂ O	X	Y	Z	
26,52	0	73,48	0,0	100,0	1798	NaCl
25,02	2,66	72,32	8,0	100,0	1724	"
23,56	5,46	70,98	16,0	100,0	1641	"
23,11	6,50	70,39	18,8	100,0	1605	NaCl + Na ₂ SO ₄
21,81	7,46	70,73	22,0	100,0	1641	Na ₂ SO ₄
18,99	9,88	71,12	30,0	100,0	1701	"
15,90	12,85	71,25	39,9	100,0	1746	"
10,73	17,36	71,91	54,9	100,0	1768	"
10,48	19,05	70,46	59,9	100,0	1747	"
10,13	19,59	70,28	61,4	100,0	1737	Na ₂ SO ₄ +Na ₂ SO ₄ , 10H ₂ O
9,90	19,76	70,52	61,9	100,0	1758	Na ₂ SO ₄ , 10H ₂ O
6,90	19,55	73,55	70,0	100,0	2075	" "
2,10	22,67	75,24	89,9	100,0	2352	" "
0	24,33	75,67	100,0	100,0	2452	" "

$$X = \frac{200 (\text{SO}_4^{2-})}{P}$$

$$Y = \frac{100 (\text{Na}^+)}{P}$$

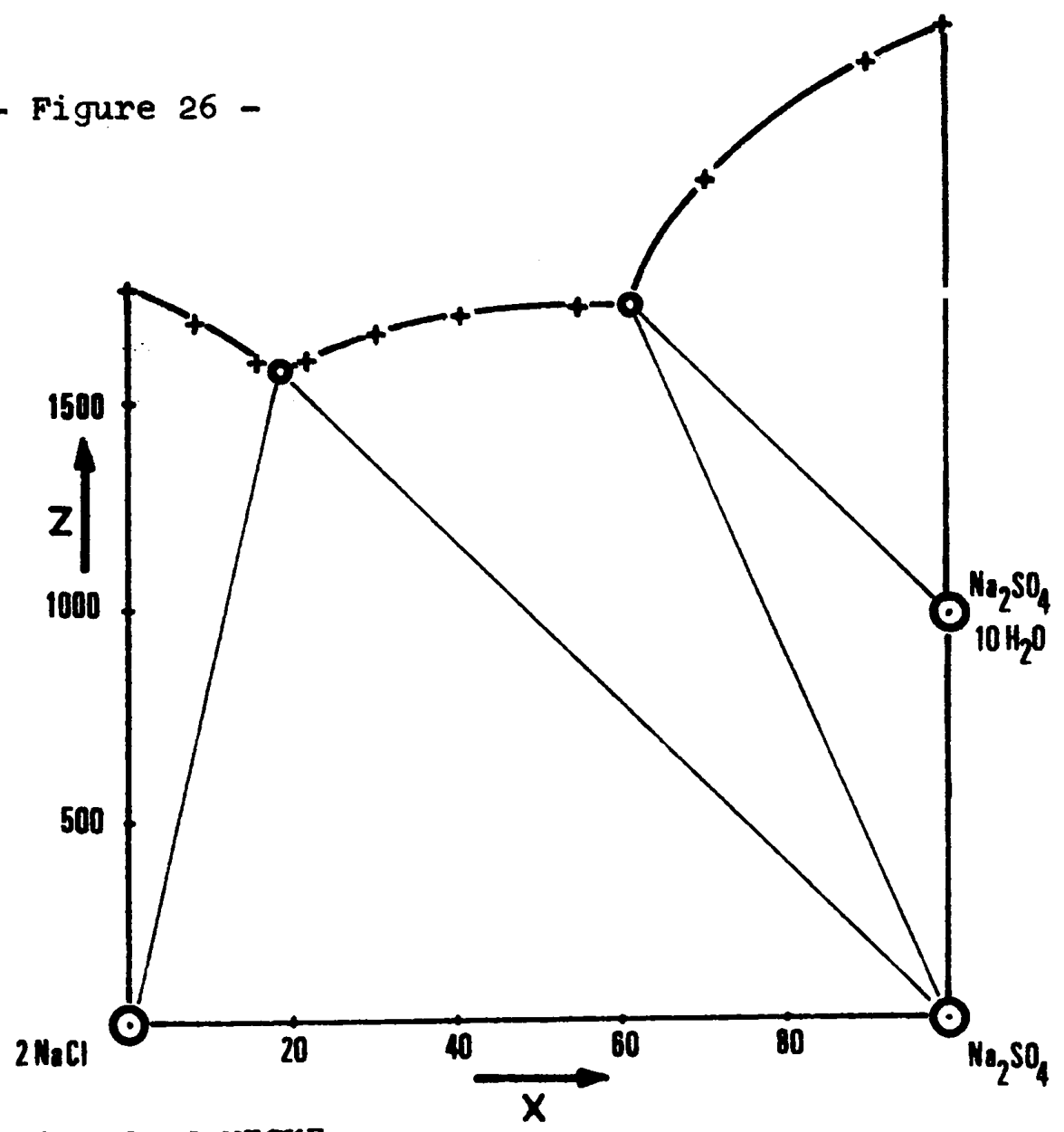
$$Z = \frac{200 n\text{H}_2\text{O}}{P}$$

$$P = (\text{Na}^+) + 2(\text{Zn}^{2+}) = (\text{Cl}^-) + 2(\text{SO}_4^{2-})$$



1 Composition pondérale

- Figure 26 -



2 Coordonnées de JANECKE
 Système ternaire NaCl, Na₂SO₄, H₂O
 Isotherme 27°C

TABLEAU X

Système ternaire Na₂SO₄-ZnSO₄-H₂O : Isotherme 27°C

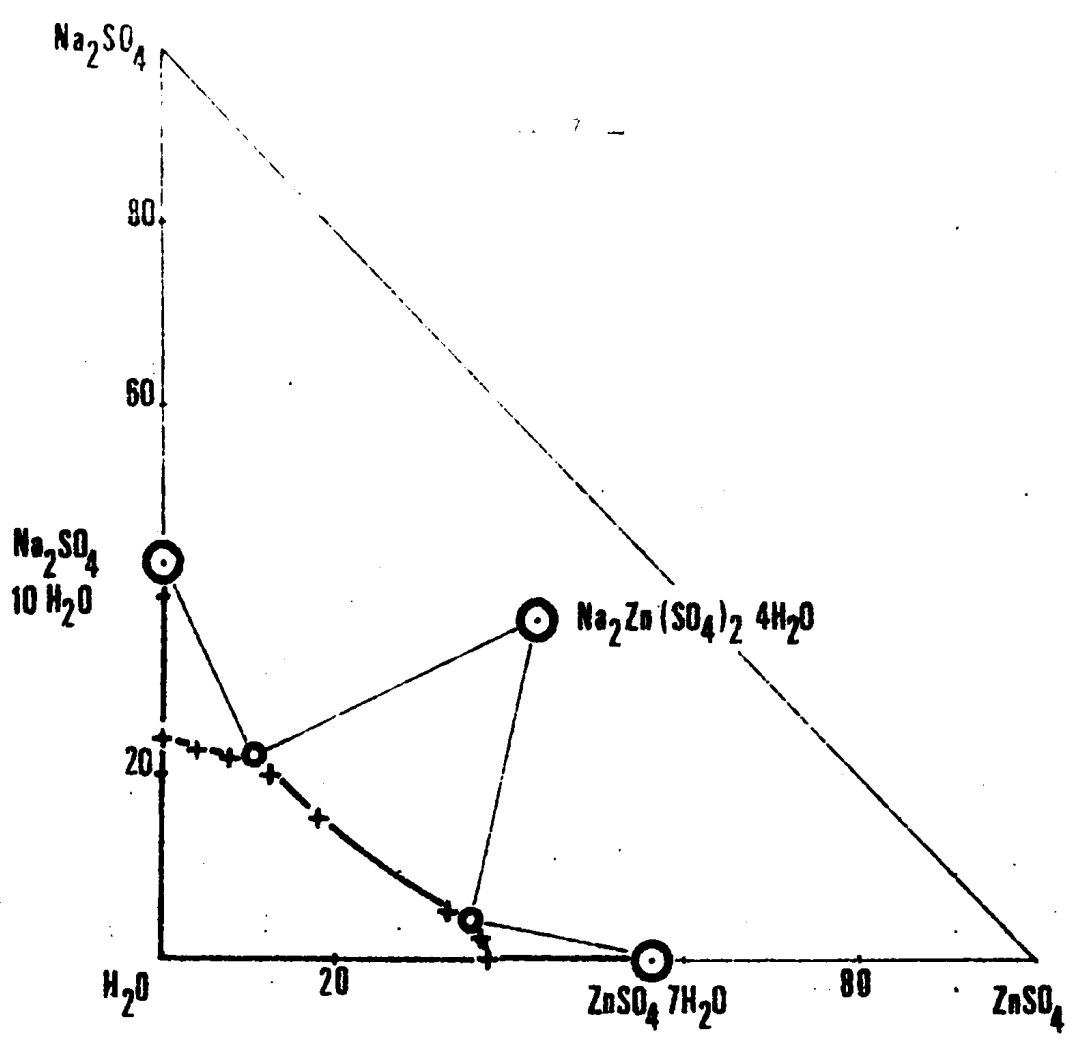
Solution			saturée			Phases solides en équilibre
Pourcentage pondéral			Coordonnées de JANECKE			
Na ₂ SO ₄	ZnSO ₄	H ₂ O	X	Y	Z	
24,33	0	75,67	100,0	100,0	2452	Na ₂ SO ₄ , 10H ₂ O
23,17	4,69	72,14	100,0	85,0	2083	" "
22,96	8,72	68,32	100,0	75,0	1758	" "
23,10	10,23	66,68	100,0	72,0	1637	" "
23,23	10,68	66,10	100,0	71,2	1597	Na ₂ SO ₄ , 10H ₂ O + Na ₂ Zn(SO ₄) ₂ , 4H ₂ O
21,63	11,59	66,78	100,0	68,0	1656	Na ₂ Zn(SO ₄) ₂ , 4H ₂ O
15,58	17,70	66,73	100,0	50,0	1688	" "
5,25	33,60	61,15	100,0	17,1	1385	" "
4,10	35,54	60,35	100,0	11,6	1345	Na ₂ Zn(SO ₄) ₂ , 4H ₂ O + ZnSO ₄ , 7H ₂ O
2,78	35,93	61,29	100,0	8,1	1404	ZnSO ₄ , 7H ₂ O
0,0	36,90	63,10	100,0	0,0	1532	"

$$X = \frac{200 (\text{SO}_4^{2-})}{P}$$

$$Y = \frac{100 (\text{Na}^+)}{P}$$

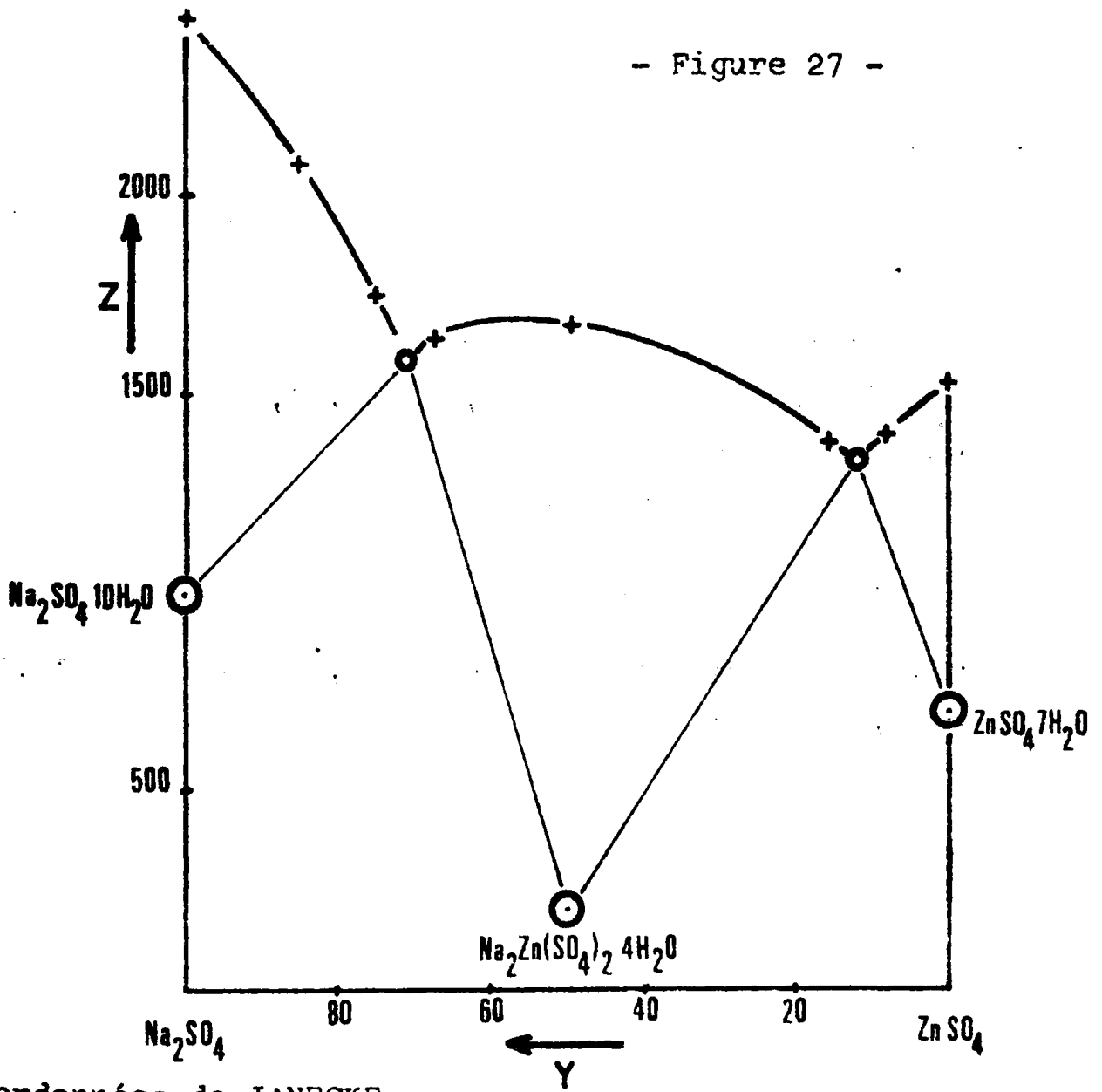
$$Z = \frac{200 n\text{H}_2\text{O}}{P}$$

$$P = (\text{Na}^+) + 2(\text{Zn}^{2+}) = (\text{Cl}^-) + 2(\text{SO}_4^{2-})$$



1 Pourcentage pondéral

- Figure 27 -



2 Coordonnées de JANECKE

Système ternaire Na_2SO_4 , $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Isotherme 27°C

c - ZnSO₄-ZnCl₂-H₂O

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XI et la figure 28.

Quatre phases solides se manifestent. Il s'agit, respectivement :

- du sulfate de zinc heptahydraté, ZnSO₄, 7H₂O
- du sulfate de zinc hexahydraté, ZnSO₄, 6H₂O
- du sulfate de zinc monohydraté, ZnSO₄, 1H₂O
- du chlorure de zinc sesquihydraté, ZnCl₂, 1,5H₂O

Les points invariants ont pour coordonnées :

X = 15,0	Y = 0,0	Z = 933	(Liq + ZnSO ₄ , 7H ₂ O + ZnSO ₄ , 6H ₂ O)
X = 8,7	Y = 0,0	Z = 700	(Liq + ZnSO ₄ , 6H ₂ O + ZnSO ₄ , 1H ₂ O)
X = 0,3	Y = 0,0	Z = 274	(Liq + ZnSO ₄ , 1H ₂ O + ZnCl ₂ , 1,5H ₂ O)

A l'exception de quatre points, les résultats ont été obtenus par application des méthodes des ensembles et des restes.

d - ZnCl₂-NaCl-H₂O

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XII et la figure 29.

Les phases solides observées sont :

- le chlorure de zinc sesquihydraté, ZnCl₂, 1,5H₂O
- le sel double Na₂ZnCl₄, 3H₂O
- le chlorure de sodium anhydre, NaCl.

Les points invariants ont pour coordonnées :

X = 0,0	Y = traces	Z = 193	(Liq + ZnCl ₂ , ^{1,5} H ₂ O + Na ₂ ZnCl ₄ , 3H ₂ O)
X = 0,0	Y = 42,5	Z = 447	(Liq + Na ₂ ZnCl ₄ , 3H ₂ O + NaCl)

TABEAU XI

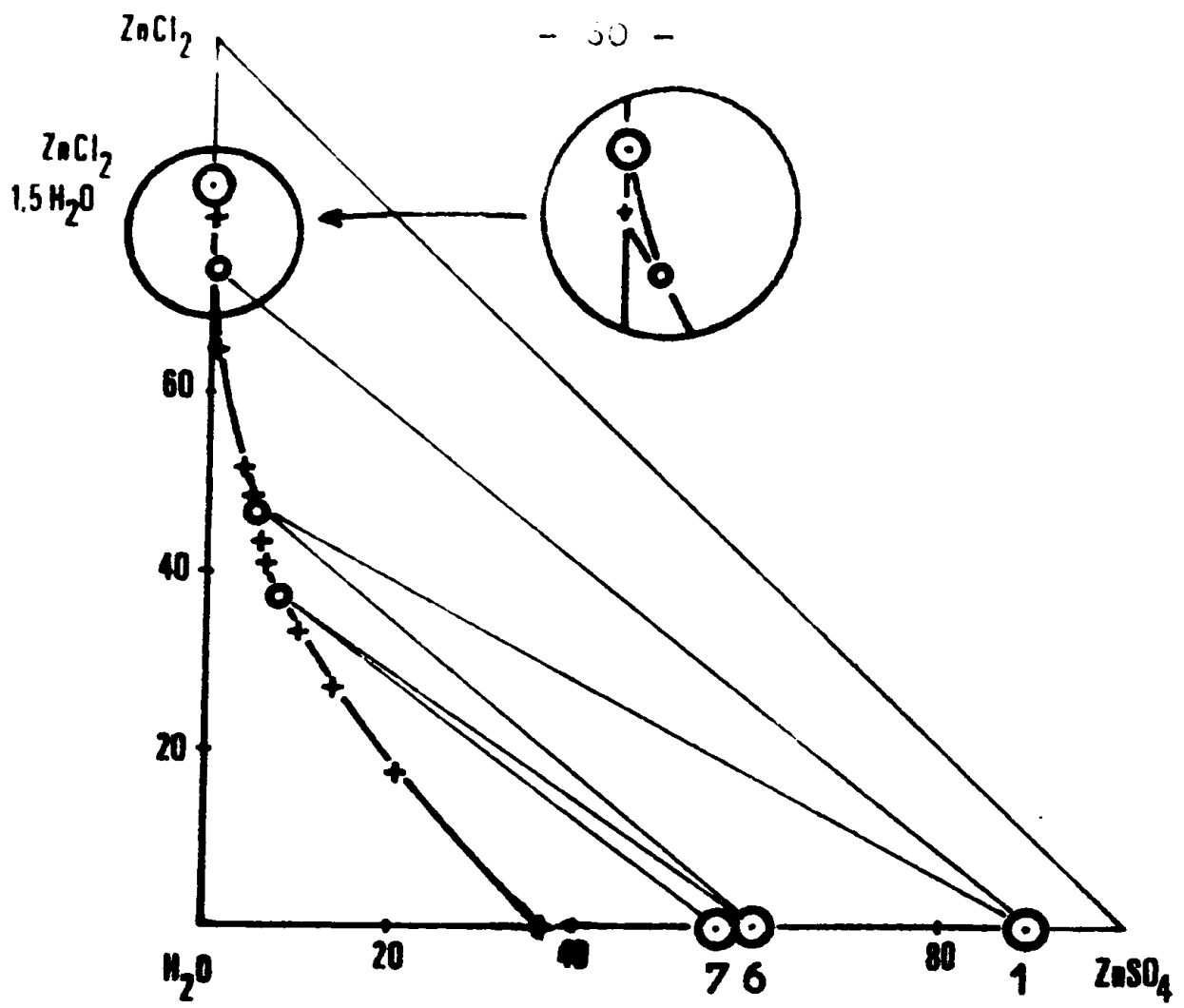
Isotherme 27°C du système ternaire $ZnSO_4, ZnCl_2-H_2O$

* Méthode des ensembles et des restes

Solution saturée		Ensemble			Reste			Phases solides en équilibre			
Composition pondérale $ZnSO_4$	Composition pondérale $ZnCl_2$	Coordonnées de JANECKE			X	Y	Z				
		X	Y	Z							
0,0	80,13	0,0	0,0	188	0,0	0,0	151	0,0	0,0	161	$ZnCl_2, 1, 5H_2O$
0,26	73,18	26,56	0,3	274	4,0	0,0	252	7,8	0,0	237	$ZnCl_2, 1, 5H_2O + ZnSO_4, 1H_2O$
0,05	64,45	35,50	0,1	416	4,4	0,0	386	5,4	0,0	404	$ZnSO_4, 1H_2O$
4,26	51,44	44,30	6,5	609	10,0	0,0	580	30,0	0,0	481	"
5,29	47,04	47,67	8,7	700	25,0	0,0	648	65,0	0,0	588	$ZnSO_4, 1H_2O + ZnSO_4, 6H_2O$
5,02	45,72	49,26	8,5	746	25,0	0,0	696	46,9	0,0	688	$ZnSO_4, 5H_2O$
6,04	41,21	52,75	11,0	862	20,0	0,0	832	64,1	0,0	741	"
7,85	37,80	54,35	14,9	926	50,0	0,0	772	73,0	0,0	784	$ZnSO_4, 6H_2O + ZnSO_4, 7H_2O$
7,86	37,59	54,55	15,0	933	50,0	0,0	827	72,3	0,0	810	"
8,19	37,06	54,75	15,7	942	50,0	0,0	875	74,2	0,0	862	"
10,35	33,69	55,96	20,6	998	50,0	0,0	1000				
13,85	27,21	58,94	30,1	1146							

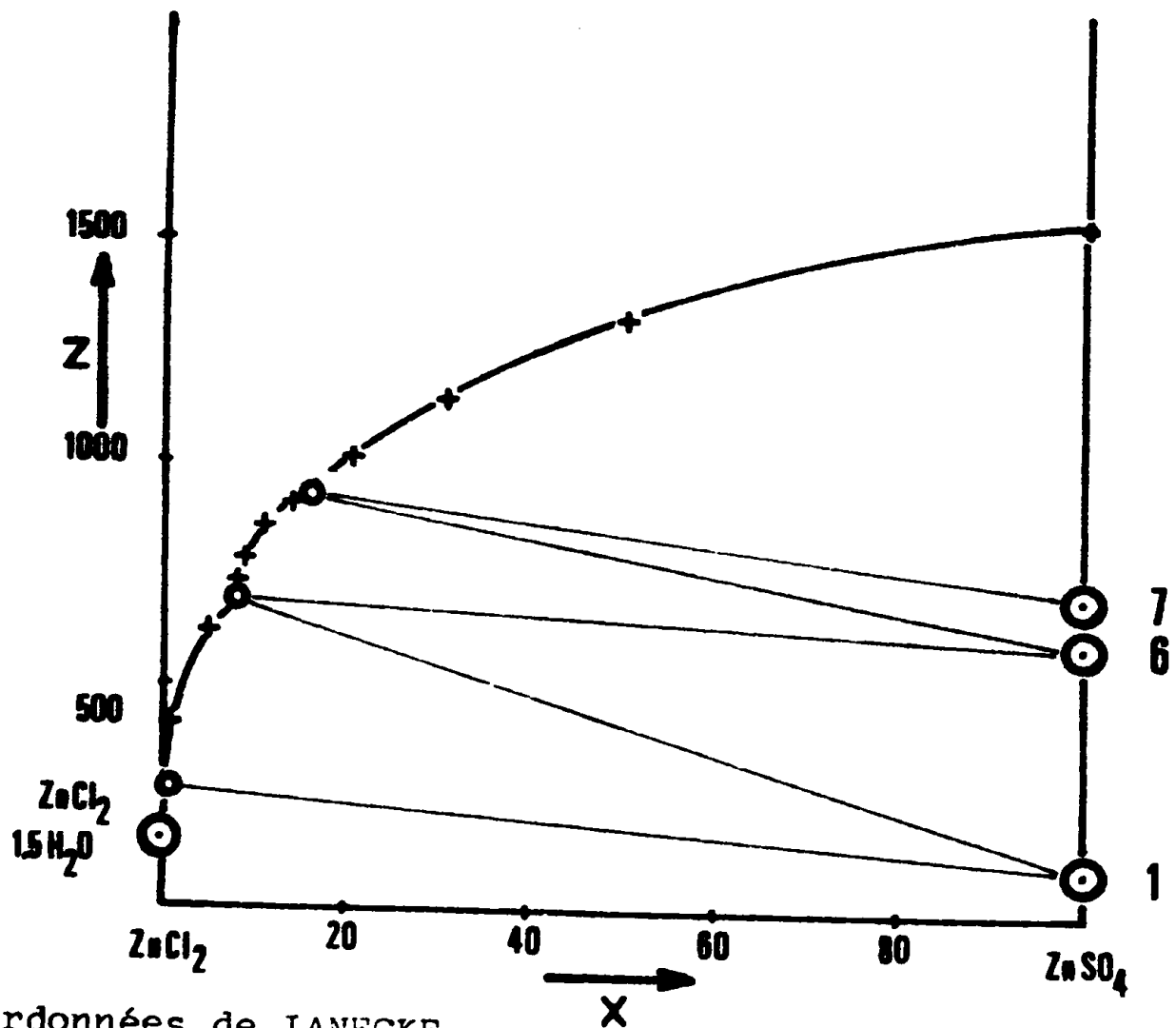
* Méthode conductimétrique

solution saturée		Phases solides en équilibre				
Composition pondérale $ZnSO_4$	Composition pondérale $ZnCl_2$	Coordonnées de JANECKE				
		X	Y	Z		
36,90	0,0	63,10	100,0	0,0	1532	$ZnSO_4, 7H_2O$
20,80	17,56	61,64	50,0	0,0	1328	"
5,76	43,79	50,45	100,0	0,0	785	$ZnSO_4, 5H_2O$



1 Pourcentage pondéral

- Figure 28 -



2 Coordonnées de JANECKE

Système ternaire $\text{ZnSO}_4, \text{ZnCl}_2, \text{H}_2\text{O}$
Isotherme 27°C

TABLEAU XII

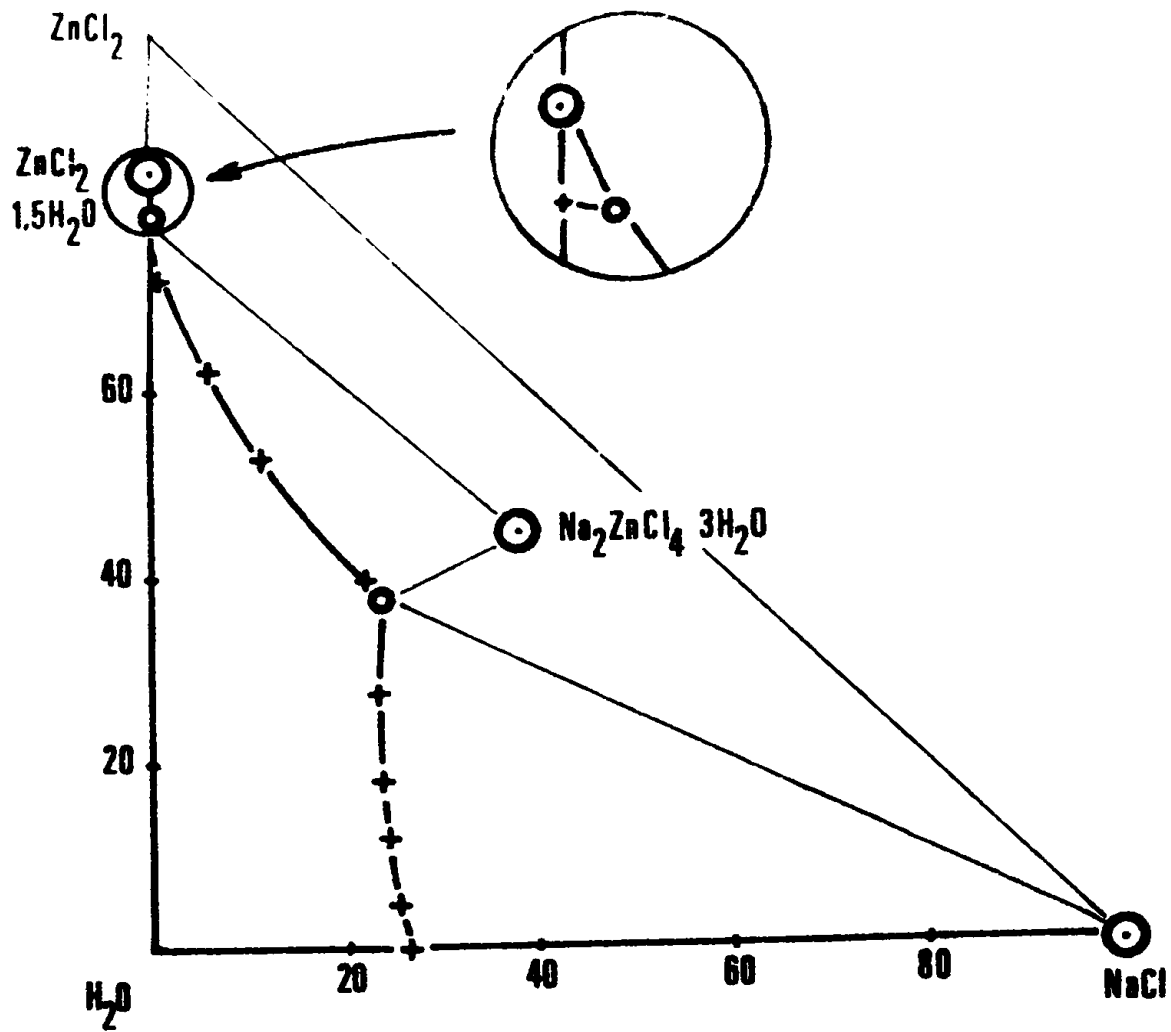
Isotherme 27°C du système ternaire $ZnCl_2-NaCl-H_2O$

* Méthodes des ensembles et des restes

Solution saturée		Ensemble			Reste			Phases solides en équilibre		
composition pondérale $ZnCl_2$ $NaCl$ H_2O	Coordonnées de JANECKE			X	Y	Z	X		Y	Z
80,13 0,0 19,87	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	100,0	$ZnCl_2, 1,5H_2O$
79,58 0,06 20,36	0,0	traces	100	0,0	2,0	98,0	0,0	2,2	97,8	$ZnCl_2, 1,5H_2O + Na_2ZnCl_4, 3H_2O$
72,66 0,33 27,01	0,0	3,5	96,5	0,0	10,0	90,0	0,0	20,2	79,8	$Na_2ZnCl_4, 3H_2O$

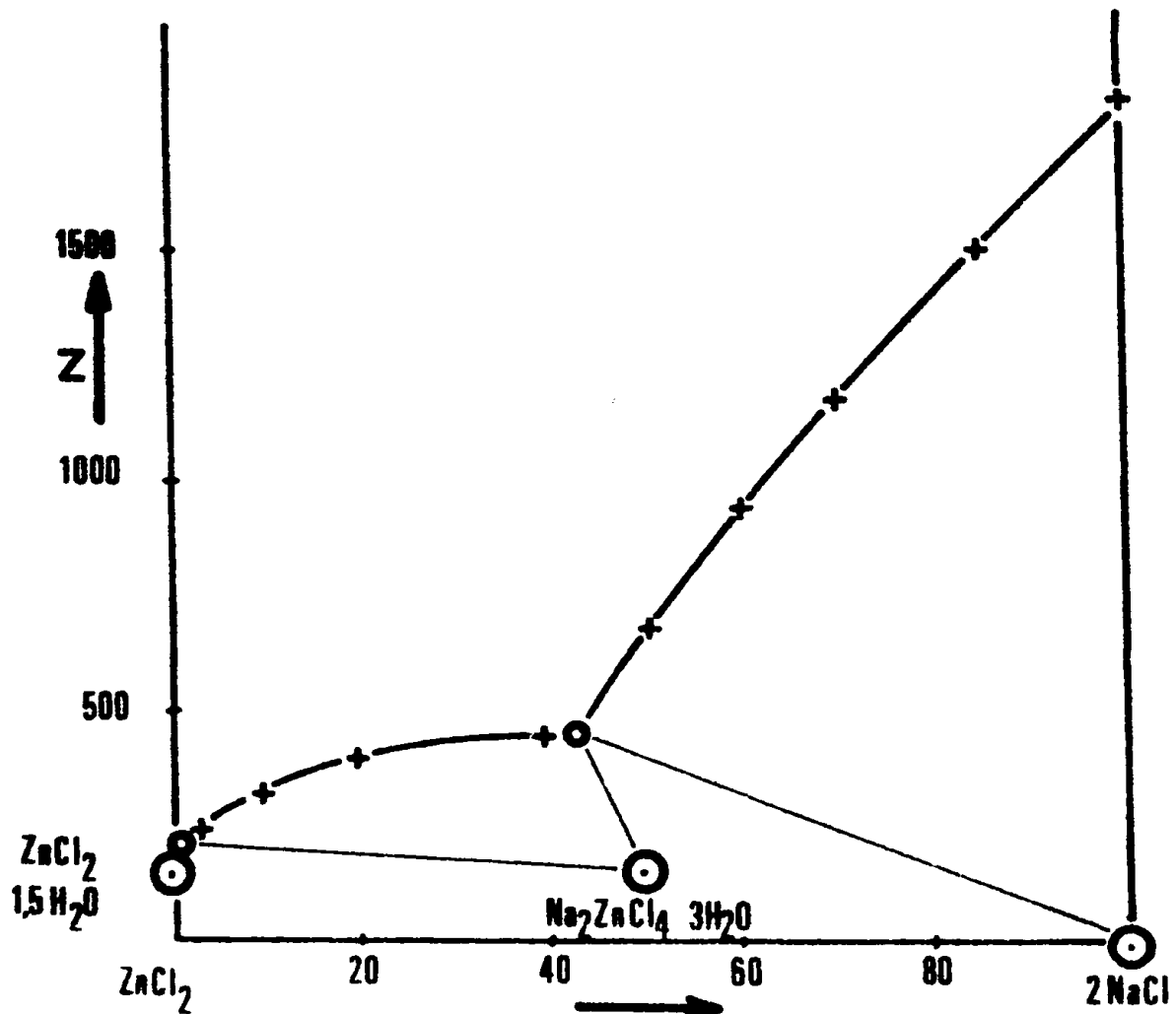
* Méthode conductimétrique

Solution saturée		Ensemble			Reste			Phases solides en équilibre		
composition pondérale $ZnCl_2$ $NaCl$ H_2O	Coordonnées de JANECKE			X	Y	Z	X		Y	Z
0,0 26,52 73,48	0,0	100,0	100,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	100,0	NaCl
5,29 25,66 69,05	0,0	85,0	115,0	0,0	2,0	98,0	0,0	2,2	97,8	"
12,30 24,56 63,14	0,0	70,0	130,0	0,0	10,0	90,0	0,0	20,2	79,8	"
18,49 23,77 57,74	0,0	60,0	140,0	0,0	20,0	80,0	0,0	20,2	79,8	"
27,27 23,37 49,36	0,0	50,0	150,0	0,0	30,0	70,0	0,0	20,2	79,8	"
37,37 23,32 38,61	0,0	42,5	157,5	0,0	40,0	60,0	0,0	20,2	79,8	NaCl + $Na_2ZnCl_4, 3H_2O$
39,25 22,40 38,35	0,0	40,0	160,0	0,0	40,0	60,0	0,0	20,2	79,8	$Na_2ZnCl_4, 3H_2O$
53,28 11,35 35,36	0,0	20,0	180,0	0,0	20,0	80,0	0,0	20,2	79,8	"
52,89 9,06 31,22	0,0	10,0	190,0	0,0	10,0	90,0	0,0	20,2	79,8	"



1 Pourcentage pondéral

- Figure 29 -



2 Coordonnées de JANECKE

Système ternaire ZnCl_2 , NaCl , H_2O
Isotherme 27°C

3°) - Etude de l'isotherme 27°C du système quaternaire réciproque $\text{Na}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}$

Pour procéder, de façon systématique nous avons étudié des coupes isopléthiques correspondant à différentes valeurs de X et de Y.

3.1. Détermination des coupes isopléthiques par conductimétrie

* X + Y = 100 (tableau XIII, figure 30)

Cette coupe traverse les nappes de liquidus de quatre phases solides : NaCl , Na_2SO_4 , le sel double $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$.

Les points caractéristiques d'équilibre à deux phases solides ont pour coordonnées :

X = 13,2	Y = 86,4	Z = 1370	(Liq + NaCl + Na_2SO_4)
X = 30,9	Y = 69,1	Z = 1281	(Liq + Na_2SO_4 + $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$)
X = 89,5	Y = 10,5	Z = 1342	(Liq + $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$)

* X . Y (tableau XIV, figure 31)

On observe quatre domaines relatifs à $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$, au sel double $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$, à $\text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ et à $\text{ZnCl}_2, 1,5\text{H}_2\text{O}$.

Le point correspondant à l'équilibre à trois phases : liquide, $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ est X = 82,2, Y = 82,2, Z = 1587.

Le domaine riche en chlorure de zinc a été déterminé par les méthodes des ensembles et des restes. Les mélanges correspondant à des valeurs de X et Y inférieures à 8 ne figurent pas sur la coupe. Nous avons tracé cette partie en pointillé.

Pour déterminer la solubilité du sulfate de sodium décahydraté au voisinage du point monovariant, nous avons ajouté à un mélange M (90,90,1800) une solution N (50,50,2000) et établi comme précédemment la courbe résistance, volume de réactif.

TABLEAU XIII

Système quaternaire $\text{Na}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}$: Isotherme 27°C

Coupe isopléthique $X+Y=100$

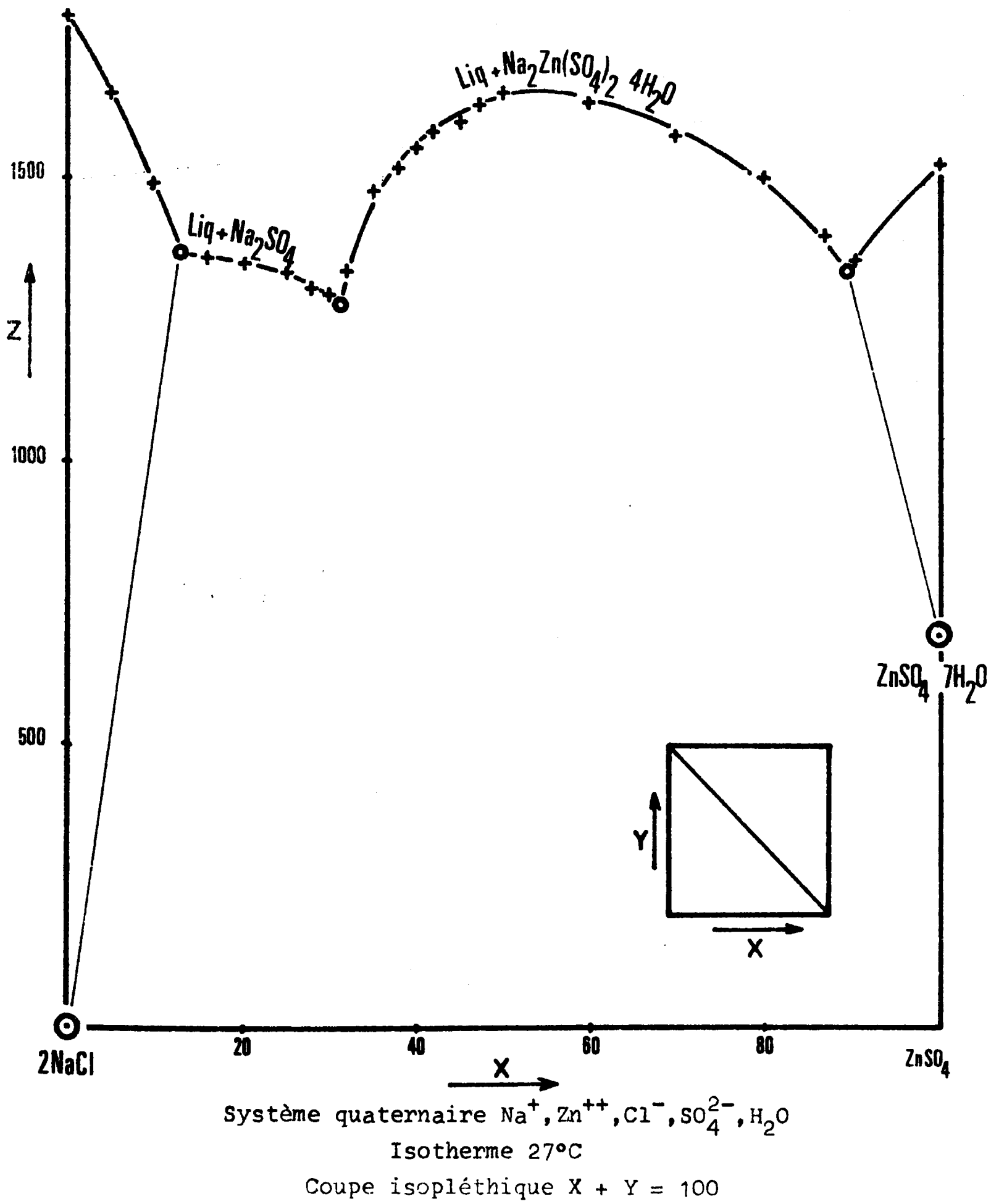
Solution saturée			Phases solides en équilibre
X	Y	Z	
100,0	100,0	1798	NaCl
5,0	95,0	1661	"
10,1	89,9	1502	"
13,2	86,4	1370	NaCl + Na_2SO_4
5,8	84,2	1366	Na_2SO_4
20,1	79,9	1355	"
25,0	75,0	1340	"
28,0	72,0	1306	"
30,1	70,0	1301	"
30,9	69,1	1280	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
32,0	68,0	1345	$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
35,0	65,0	1489	"
38,0	62,0	1527	"
40,0	60,0	1565	"
42,0	58,0	1594	"
45,0	55,0	1602	"
47,0	53,0	1639	"
49,9	50,1	1662	"
59,9	40,1	1642	"
70,1	29,9	1588	"
79,9	20,1	1520	"
87,4	12,6	1410	"
89,5	10,5	1342	$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
89,9	10,1	1354	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
100,0	0,0	1532	"

$$X = \frac{200 (\text{SO}_4^{2-})}{P}$$

$$Y = \frac{100 (\text{Na}^+)}{P}$$

$$Z = \frac{200 n_{\text{H}_2\text{O}}}{P}$$

$$P = (\text{Na}^+) + 2(\text{Zn}^{2+}) = (\text{Cl}^-) + 2(\text{SO}_4^{2-})$$



- Figure 30 -

TABLEAU XIV.

Système quaternaire $\text{Na}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}$: Isotherme 27°C
 Coupe isopléthique $X=Y$

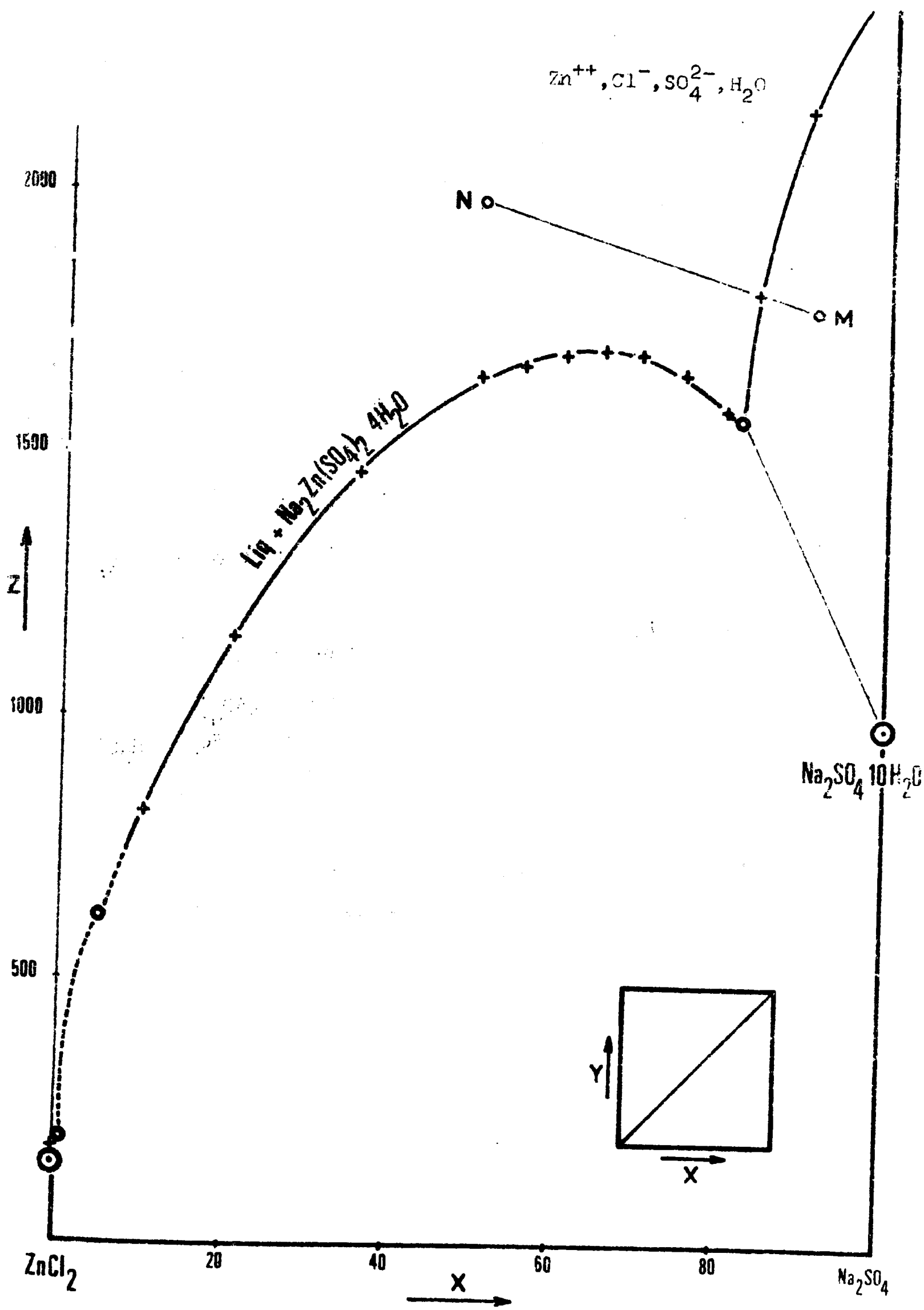
Solution saturée			Phases solides en équilibre
X	Y	Z	
0,0	0,0	187	$\text{ZnCl}_2, 1,5\text{H}_2\text{O}$
10,0	10,0	828	$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$
20,0	20,0	1155	"
35,0	35,0	1471	"
49,9	50,1	1662	"
55,0	55,0	1684	"
60,0	60,1	1700	"
64,6	64,8	1723	"
70,0	70,0	1713	"
75,0	75,1	1676	"
79,9	80,0	1617	"
82,2	82,2	1587	$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$
83,6	83,9	1833	$\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$
89,9	90,0	2184	"
100,0	100,0	2452	"

$$X = \frac{200 (\text{SO}_4^{2-})}{P}$$

$$Y = \frac{100 (\text{Na}^+)}{P}$$

$$Z = \frac{200 n_{\text{H}_2\text{O}}}{P}$$

$$P = (\text{Na}^+) + 2(\text{Zn}^{2+}) = (\text{Cl}^-) + 2(\text{SO}_4^{2-})$$



- Figure 31 -

* $2X + Y = 100$ (tableau XV, figure 32)

Quatre domaines de cristallisation se manifestent ; ce sont ceux de : NaCl , Na_2SO_4 , du sel double $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$.

Les points caractéristiques ont pour coordonnées :

X = 10,8	Y = 78,4	Z = 1225	(Liq + NaCl + Na_2SO_4)
X = 18,4	Y = 62,9	Z = 1142	(Liq + Na_2SO_4 + $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$)
X = 45,8	Y = 7,8	Z = 1132	(Liq + $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$)

* $X/2 + Y = 100$ (tableau XVI, figure 33)

Elle présente trois domaines d'équilibre liquide solide relatifs à NaCl , Na_2SO_4 et au sel double $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$.

Les points monovariants sont :

X = 15,6	Y = 92,2	Z = 1470	(Liq + NaCl + Na_2SO_4)
X = 44,8	Y = 78	Z = 1410	(Liq + Na_2SO_4 + $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$)

* $X/5 + Y = 100$ (tableau XVII, figure 34)

Trois nappes de solubilité sont observées : NaCl , Na_2SO_4 et $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$.

Les points d'équilibre à trois phases sont :

X = 18,0	Y = 96,4	Z = 1538	(Liq + NaCl + Na_2SO_4)
X = 54,6	Y = 89,0	Z = 1560	(Liq + Na_2SO_4 + $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$)

TABLEAU X V

Système $\text{Na}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}$

Isotherme 27°C

Coupe isoplèthe $2X + Y = 100$

Solution saturée			Phases solides en équilibre
X	Y	Z	
50,0	0,0	1327	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
47,2	5,2	1207	"
45,8	7,8	1132	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
45,5	9,1	1142	$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
42,4	15,1	1272	"
40,0	20,0	1346	"
35,0	30,0	1426	"
32,5	35,0	1442	"
31,3	37,2	1440	"
30,4	39,2	1433	"
28,5	43,0	1441	"
26,0	48,0	1406	"
24,0	52,0	1365	"
22,4	55,1	1316	"
21,0	58,0	1258	"
18,4	62,9	1142	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
17,9	64,0	1150	Na_2SO_4
12,4	75,1	1216	"
10,8	78,4	1225	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$
7,5	85,0	1412	NaCl
2,5	95,0	1694	"
0,0	100,0	1798	"

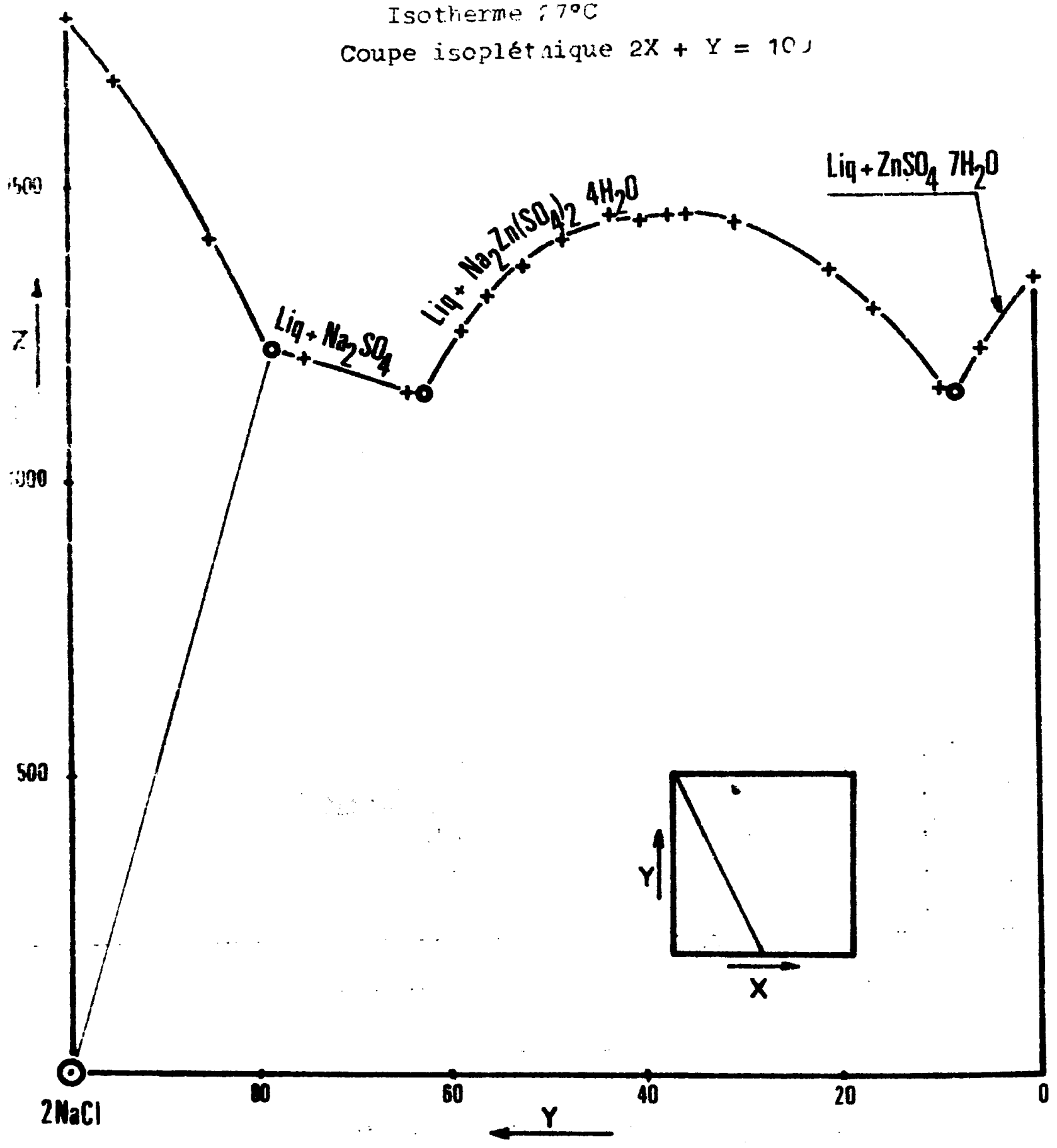
$$X = \frac{200 (\text{SO}_4^{2-})}{P}$$

$$Y = \frac{100 (\text{Na}^+)}{P}$$

$$Z = \frac{200 n_{\text{H}_2\text{O}}}{P}$$

$$P = (\text{Na}^+) + 2(\text{Zn}^{2+}) = (\text{Cl}^-) + 2(\text{SO}_4^{2-})$$

Systeme quaternaire Na^+ , Zn^{++} , Cl^- , SO_4^{2-} , H_2O
Isotherme 77°C
Coupe isoplétnique $2X + Y = 100$



- Figure 32 -

TABLEAU XVI

Système quaternaire Na^+ , Zn^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , H_2O : Isotherme 27°C

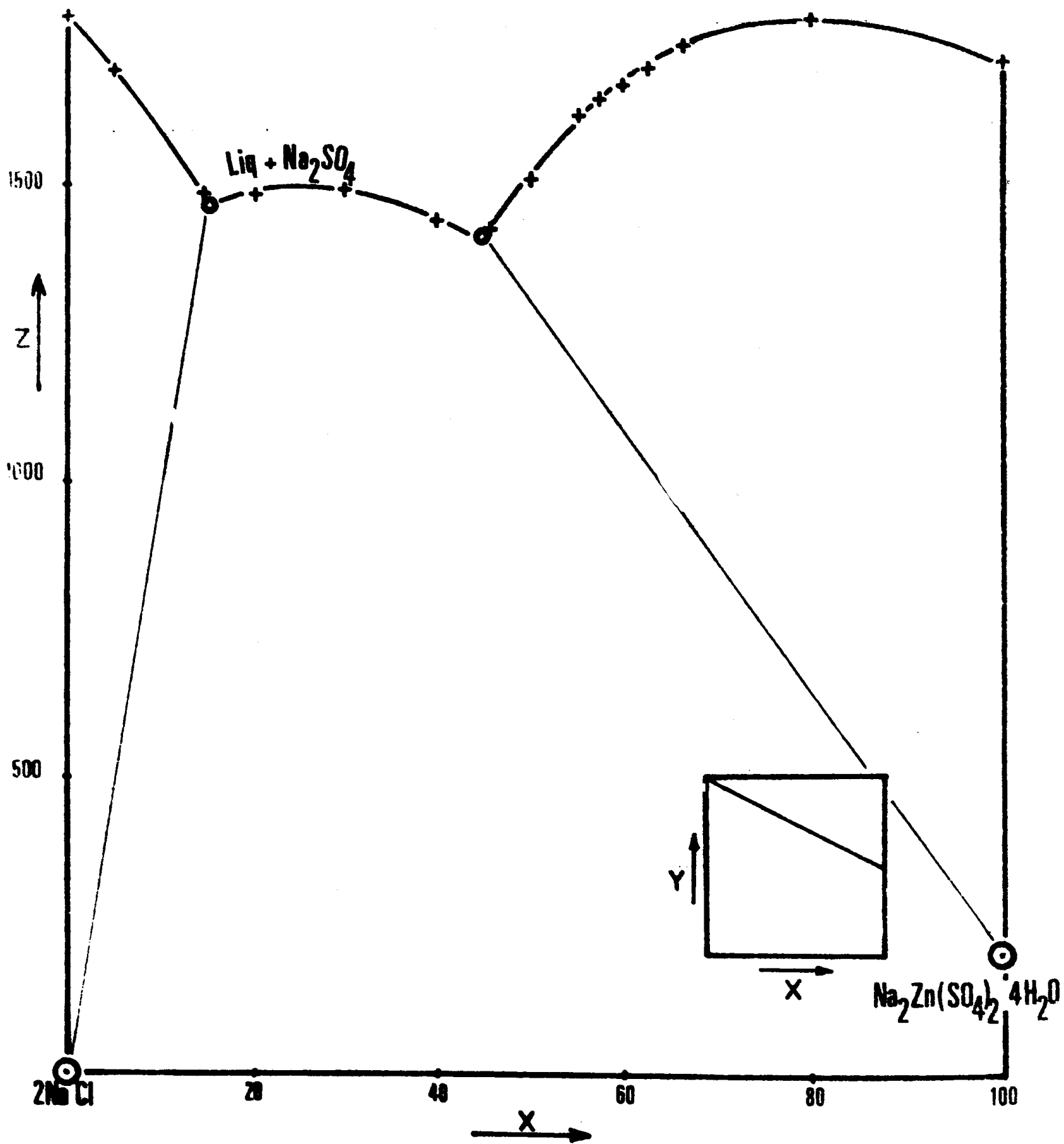
Coupe isopléthique $X/2+Y = \dots 100$

Solution saturée			Phases solides en équilibre
X	Y	Z	
0,0	100,0	1798	NaCl
5,1	97,5	1700	"
15,2	92,5	1485	"
15,6	92,2	1470	NaCl + Na_2SO_4
20,1	89,9	1483	Na_2SO_4
30,1	85,0	1491	"
40,1	80,0	1442	"
44,8	78,0	1410	Na_2SO_4 + $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
45,0	77,5	1419	" "
50,0	75,0	1508	" "
55,1	72,5	1605	" "
58,0	71,0	1640	" "
59,9	70,0	1662	" "
63,0	68,5	1689	" "
66,7	66,7	1725	" "
80,0	60,1	1763	" "
100,0	49,9	1688	" "

$$X = \frac{200 (\text{SO}_4^{2-})}{P} \qquad Y = \frac{100 (\text{Na}^+)}{P}$$

$$Z = \frac{200 n_{\text{H}_2\text{O}}}{P}$$

$$P = (\text{Na}^+) + 2(\text{Zn}^{2+}) = (\text{Cl}^-) + 2(\text{SO}_4^{2-})$$



Système quaternaire Na⁺, Zn²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, H₂O : Isotherme 27°C
coupe isopléthique X/2 + Y = 100

TABLEAU XVI I

Systeme quaternaire Na^+ , Zn^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , H_2O : Isotherme 27°C

Coupe isopléthique $X/5 + Y = 100$

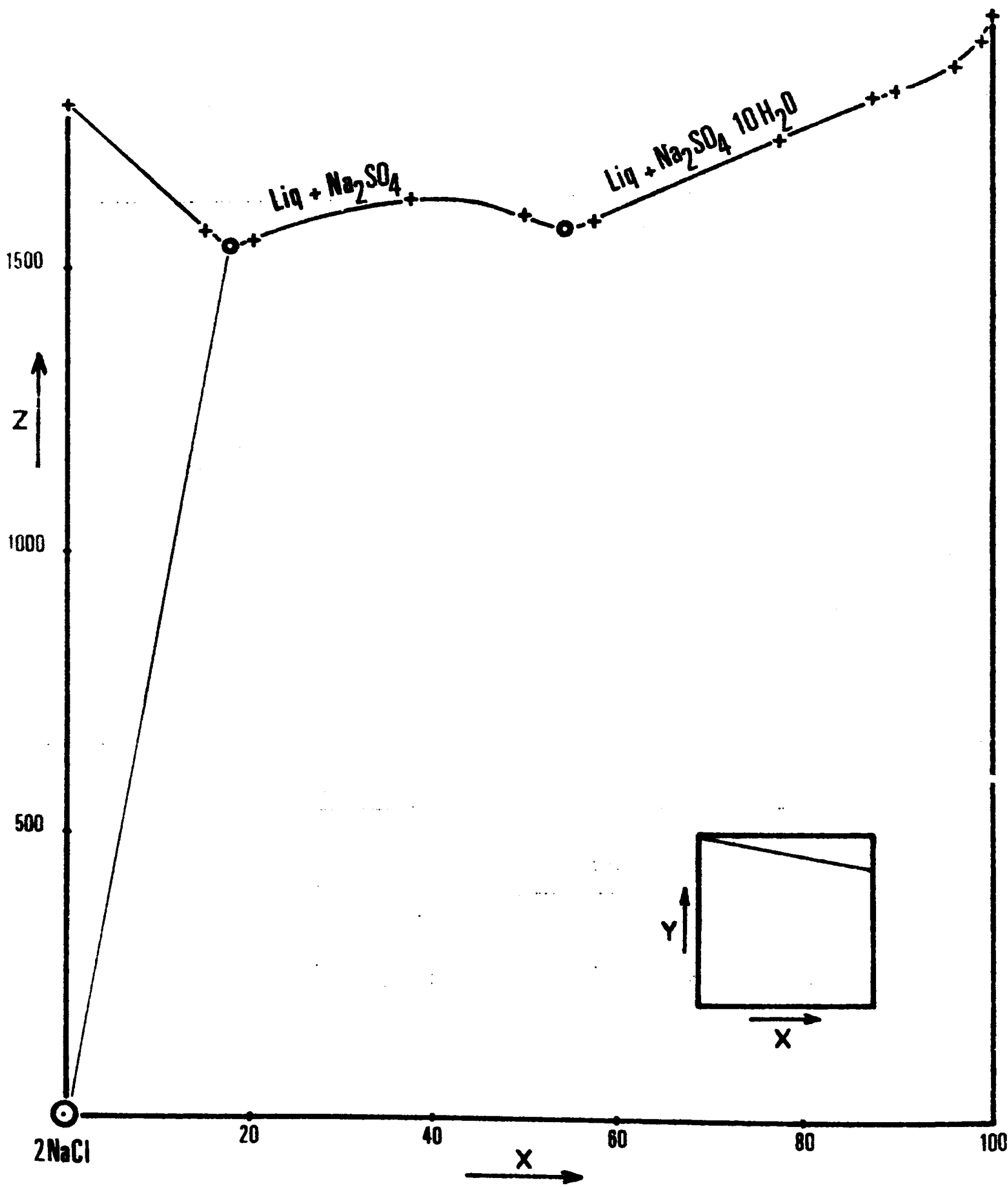
Solution saturée			Phases solides en équilibre
X	Y	Z	
0,0	100,0	1798	NaCl
14,9	97,0	1577	"
18,0	96,4	1538	NaCl + Na_2SO_4
20,1	96,0	1557	Na_2SO_4
37,5	92,5	1628	"
50,0	90,0	1595	"
54,6	89,0	1560	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
57,4	88,4	1582	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
75,0	84,60	1717	" "
87,4	82,5	1784	" "
89,7	82,0	1797	" "
96,1	80,8	1836	" "
99,0	80,2	1891	" "
100,0	80,0	1930	" "

$$X = \frac{200 (\text{SO}_4^{2-})}{P}$$

$$Y = \frac{100 (\text{Na}^+)}{P}$$

$$Z = \frac{200 n\text{H}_2\text{O}}{P}$$

$$P = (\text{Na}^+) + 2(\text{Zn}^{2+}) = (\text{Cl}^-) + 2(\text{SO}_4^{2-})$$



Système quaternaire $\text{Na}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}$: Isotherme 27°C
 coupe isopléthique $X/5 + Y = 100$

* Autres coupes

Pour déterminer avec précision le domaine relatif au sulfate de sodium décahydraté, nous avons été contraints d'étudier deux sections d'isoplèthes du diagramme supplémentaire (figure 35).

$$\bullet \frac{5X - Y}{4} = 100 \quad (\text{Tableau XVIII})$$

Cette coupe a été établie pour $90 < X < 100$. Le point d'équilibre à deux phases solides a pour coordonnées :

$$X = 95,4 \quad Y = 75,8 \quad Z = 1642 \quad (\text{Liq} + \text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O})$$

TABLEAU XVIII

Système quaternaire $\text{Na}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}$: Isotherme 27°C

Coupe isopléthique $\frac{5X-Y}{4} = 100$

Solution saturée			Phases solides en équilibre
X	Y	Z	
100,0	100,0	2452	$\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$
98,0	90,0	2161	"
95,7	80,1	1809	"
95,2	77,6	1714	"
95,1	75,8	1642	$\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$
93,7	70,1	1680	$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$
90,9	54,5	1728	"

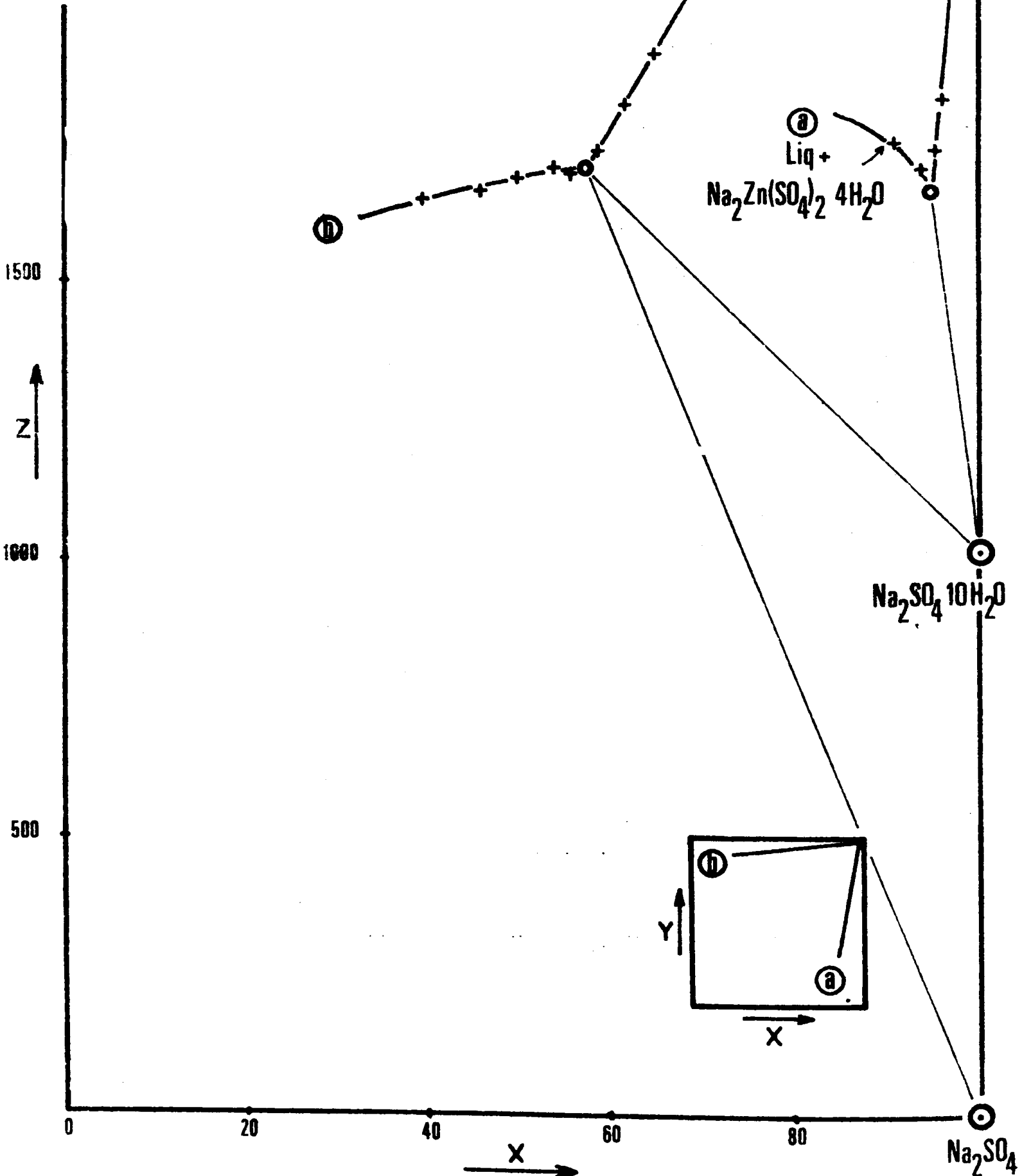
$$X = \frac{200 (\text{SO}_4^{2-})}{P}$$

$$Y = \frac{100 (\text{Na}^+)}{P}$$

$$Z = \frac{200 n\text{H}_2\text{O}}{P}$$

$$P = (\text{Na}^+) + 2(\text{Zn}^{2+}) = (\text{Cl}^-) + Z(\text{SO}_4^{2-})$$

- Ⓐ coupe isopléthique $\frac{5X-Y}{4} = 100$
- Ⓑ coupe isopléthique $6X-0,7Y = 530$



Système quaternaire $\text{Na}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}$: Isotherme 27°C

• $6Y - 0,7X = 530$ (passant par 100, 100 Z et 40,93,Z)

(Tableau XIX)

L'équilibre entre la solution saturée $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$ et Na_2SO_4 correspond à :

$X = 57,9$ $Y = 95,1$ $Z = 1697$ (Liq + $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$ + Na_2SO_4).

TABLEAU XIX

Systeme quaternaire $\text{Na}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}$: Isotherme 27°C
Coupe isopléthique $6Y - 0,7X = 530$

Solution saturée			Phases solides en équilibre
X	Y	Z	
100,0	100,0	2452	$\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$
85,0	98,2	2352	"
64,9	95,9	1890	"
61,8	95,5	1890	"
58,9	95,3	1727	"
57,9	95,1	1697	$\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$ + Na_2SO_4
55,9	94,8	1681	Na_2SO_4
54,0	96,2	1696	"
49,8	94,2	1672	"
45,9	93,7	1657	"
39,9	93,2	1645	"

$$X = \frac{200 (\text{SO}_4^{2-})}{P}$$

$$Y = \frac{100 (\text{Na}^+)}{P}$$

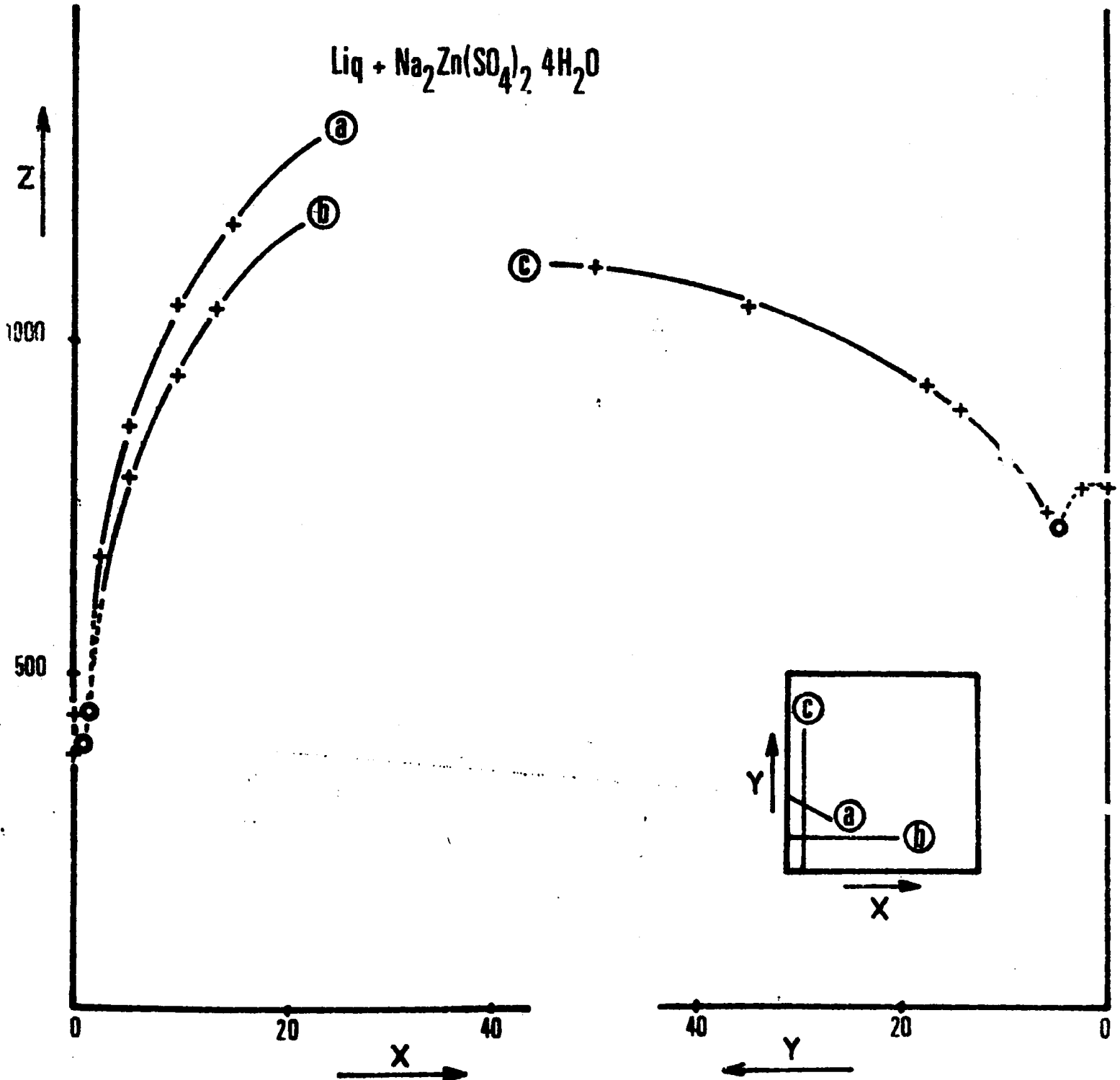
$$Z = \frac{200 n\text{H}_2\text{O}}{P}$$

$$P = (\text{Na}^+) + 2(\text{Zn}^{2+}) = (\text{Cl}^-) + Z(\text{SO}_4^{2-})$$

. Pour mieux définir le domaine d'existence du sel double $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, plusieurs portions de coupes isopléthiques ont également été tracées dans le domaine riche en chlorure de zinc. Les résultats sont rassemblés dans le tableau XX et la figure 36.

TABLEAU XX

Coupe étudiée	Solution saturée			Phases solides en équilibre
	X	Y	Z	
Coupe a passant par X = 0) Y = 40) et X = 15) Y = 32)	0,0	39,9		$\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	2,5	38,6	680	$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	5,0	37,3	874	"
	10,0	34,6	1052	"
	15,0	32,0	1173	"
Coupe b Y = 17,5	5,0	17,4	793	"
	10,0	17,5	942	"
	13,5	17,4	1014	"
Coupe c X = 10	10,0	0,0	784	$\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	10,0	2,4	788	"
	10,0	4,7	720	$\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	9,9	5,6	750,3	$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	10,0	10,0	828,	"
	10,0	14,0	907	"
	10,0	17,5	942	"
	10,0	34,6	1052	"
	10,0	49,9	1017	"



Système quaternaire $\text{Na}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}$: Isotherme 27°C
Coupes isopléthiques a b c

3.2. Méthodes des ensembles et des restes : lignes monovariantes

L'étude d'isoplèthes permet la détermination des points appartenant aux lignes monovariantes. Nous en avons complété le tracé, plus particulièrement dans le domaine riche en chlorure de zinc en utilisant les méthodes des ensembles et des restes.

Cette étude est résumée dans le tableau XXI.

TABLEAU XXI

Système quaternaire $\text{Na}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}$: Isotherme 27°C

Méthodes des ensembles et des restes

* $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$

Liquide			Ensemble			Reste			Phases solides en équilibre
X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	
57,8	9,7	1231	70,0	15,0	991	84,2	21,7	714	$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$
34,3	8,3	1077	50,0	15,0	884	70,2	22,6	679	" "
22,1	7,5	933	40,0	15,0	775	49,6	18,7	716	" "
17,2	6,5	887	40,0	7,0	805	61,7	7,4	734	" "
16,3	6,3	876	40,0	15,0	697	45,7	17,3	672	$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$

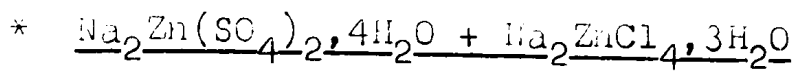
* $\text{ZnSO}_4, 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$

Liquide			Ensemble			Reste			Phases solides en équilibre
X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	
15,5	6,2	816	40,0	15,1	648	49,3	18,2	615	$\text{ZnSO}_4, 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$
9,4	4,1	705	17,5	5,5	661	37,8	9,4	610	$\text{ZnSO}_4, 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O} +$ $\text{ZnSO}_4, 1\text{H}_2\text{O}$
8,6	4,9	722	15,0	5,1	662	38,5	6,4	534	" " $\text{ZnSO}_4, 1\text{H}_2\text{O}$

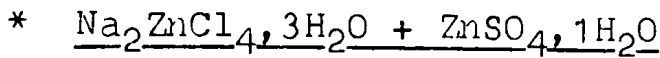
* $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4, 1\text{H}_2\text{O}$

Liquide			Ensemble			Reste			Phases solides en équilibre
X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	
5,0	4,8	623	15,0	5,0	550	40,8	3,6	439	$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4, 1\text{H}_2\text{O}$
2,3	7,5	547	20,0	10,1	450	40,2	13,5	391	" "
1,9	14,8	391	5,0	20,1	333	7,4	22,2	325	$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4, 1\text{H}_2\text{O} +$ $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$

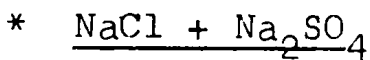
TABLEAU XXI (suite)



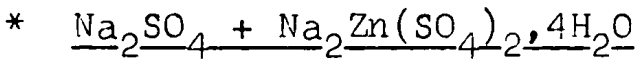
X	Liquide		Ensemble			Reste			Phases solides en équilibre
	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	
1,5	16,0	417	4,1	25,1	335	4,8	27,9	324	$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{ZnCl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$
1,8	26,5	428	6,0	40,0	280	7,6	44,6	216	" "
1,9	38,1	441	6,0	40,0	396	11,8	42,7	362	$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{ZnCl}_4, 3\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$



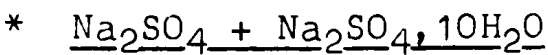
X	Liquide		Ensemble			Reste			Phases solides en équilibre
	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	
0,4	8,8	322	2,0	10,0	300	5,0	10,9	301	$\text{Na}_2\text{ZnCl}_4, 3\text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4, 1\text{H}_2\text{O}$
0,3	2,1	323	1,0	3,0	301	5,0	4,0	287	$\text{Na}_2\text{ZnCl}_4, 3\text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4, 1\text{H}_2\text{O} + \text{ZnCl}_2, 1,5\text{H}_2\text{O}$



X	Liquide		Ensemble			Reste			Phases solides en équilibre
	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	
3,6	54,9	770	8,0	60,1	659	28,3	81,0	271	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$
1,0	43,6	449	6,0	48,0	397	10,1	51,9	371	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{Na}_2\text{ZnCl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$



X	Liquide		Ensemble			Reste			Phases solides en équilibre
	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	
10,1	54,2	967	25,0	60,0	801	55,8	69,9	500	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$
31,0	69,3	1303	40,0	70,0	1150	61,5	70,1	774	" "
50,1	78,0	1488	60,0	80,0	1194	90,8	85,0	305	" "
62,3	81,2	1560	72,5	84,2	1250	91,1	90,8	648	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$



X	Liquide		Ensemble			Reste			Phases solides en équilibre
	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	
59,3	83,1	1511	72,5	88,4	1250	89,8	95,7	860	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$
57,2	86,2	1597	77,5	93,2	1250	92,6	97,7	846	" "

Dans le domaine proche du ternaire $\text{NaCl-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ et plus particulièrement pour les mélanges riches en ZnCl_2 , des difficultés expérimentales, déjà observées par SCHEVCHUK et MOSHINSKII, rendent l'interprétation des résultats très délicate. Elles sont dues à la viscosité des solutions ainsi qu'à une mauvaise séparation des phases liquide et solide.

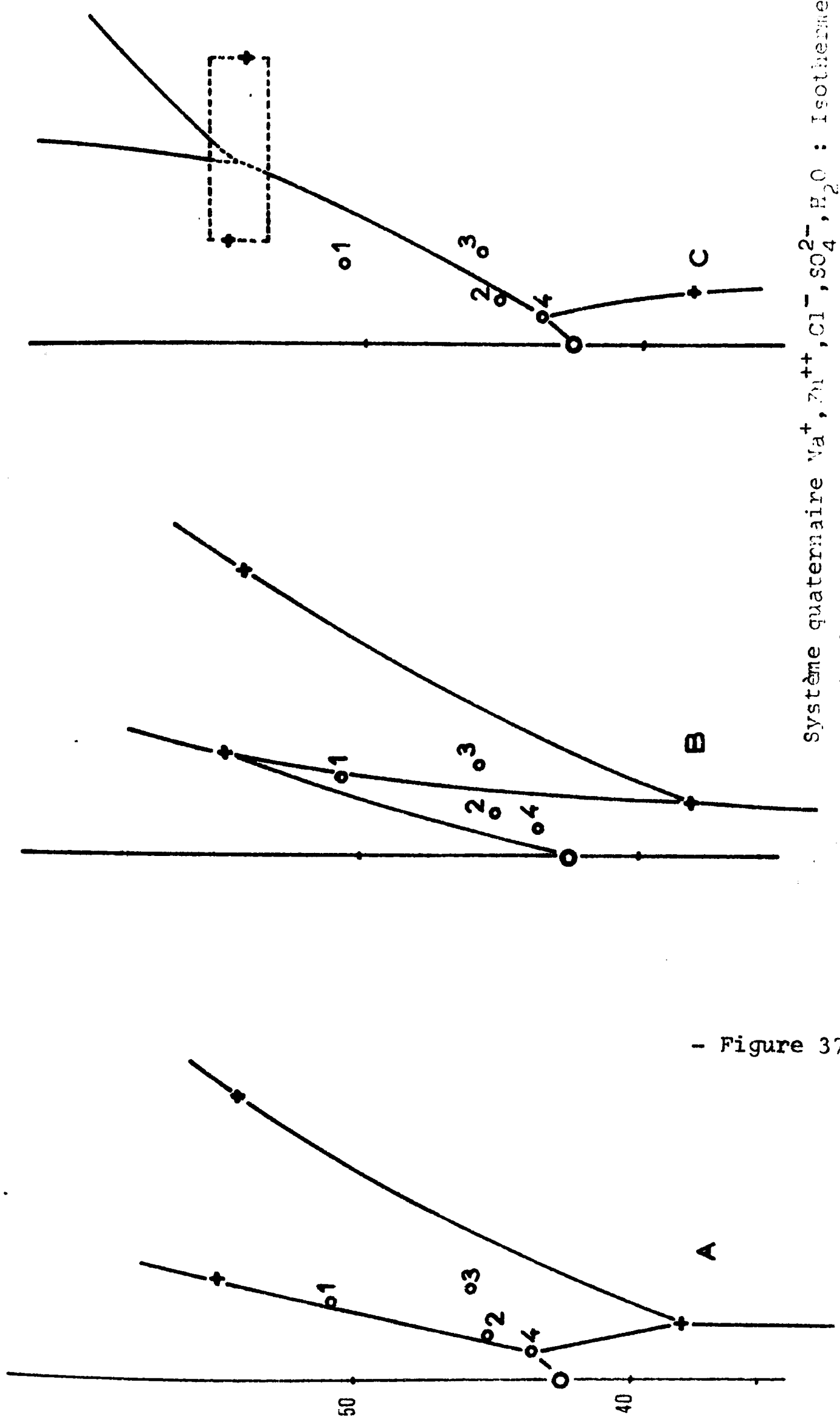
Il en résulte que des dispositions différentes peuvent être envisagées (figure 37) pour les courbes monovariantes séparant les domaines de cristallisation de NaCl , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Dans le but de préciser la nature des équilibres, plusieurs ensembles ont été étudiés (tableau XXII).

TABLEAU XXII

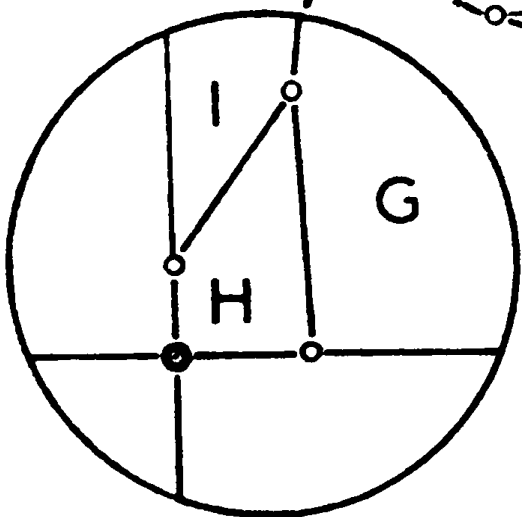
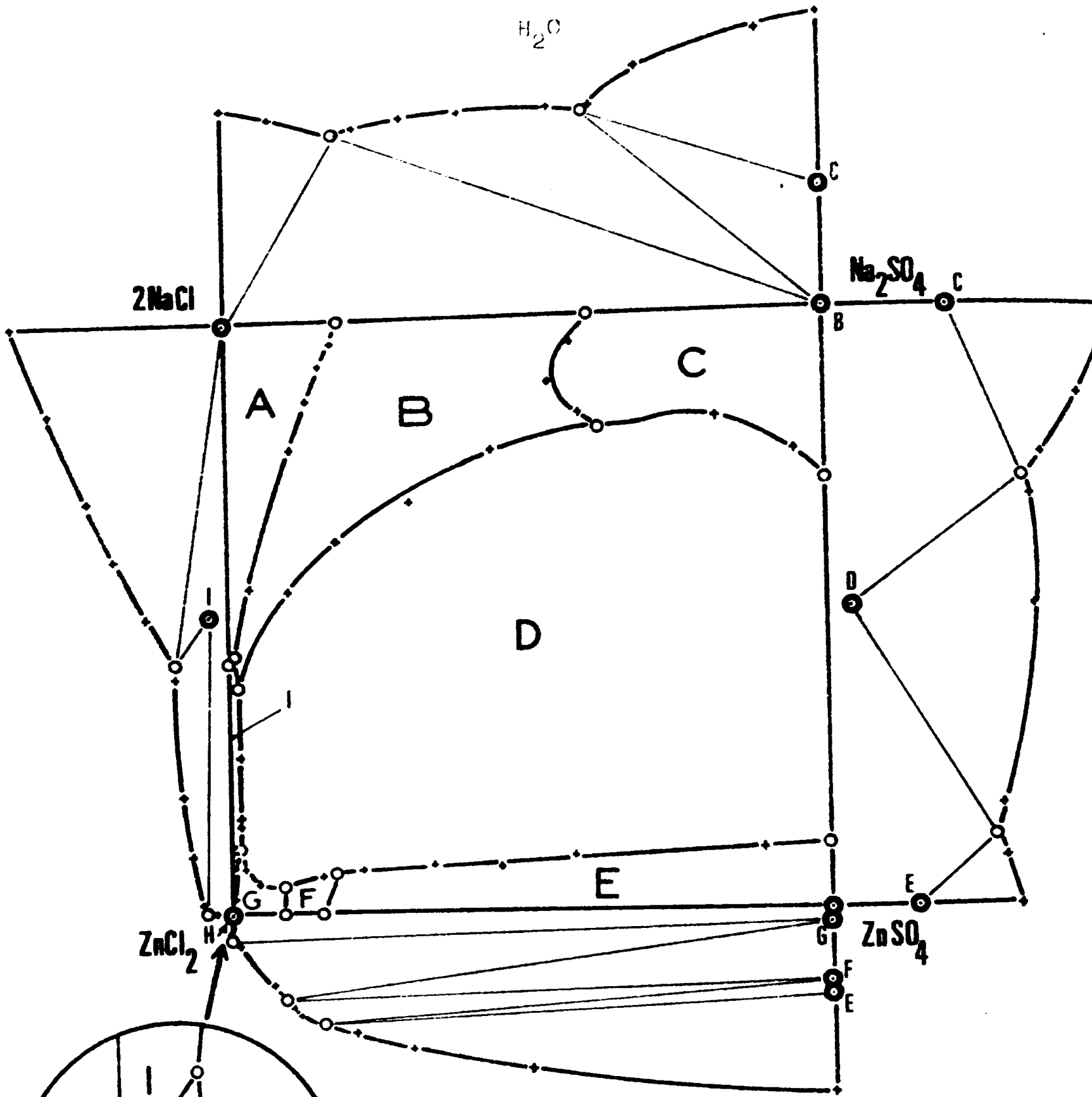
Point	Liquide			Ensemble			Reste		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	2,8	50,8	632	6,1	52,1	591	38,1	68,1	368
2	1,5	45,2	554	6,0	48,0	498	38,2	64,8	319
3	3,2	45,8	627	10,0	50,0	550	40,4	65,6	390
4	1,0	43,6	449	6,0	48,0	398	10,1	51,9	371

Seul le schéma a est compatible avec les résultats obtenus pour l'ensemble des mélanges étudiés ; c'est celui que nous avons retenu (figure 38).



Système quaternaire Na^+ , Zn^{++} , Cl^- , SO_4^{2-} , H_2O : Isotherme
 Etude des dispositions possibles des courbes mono-
 variantes séparant les domaines de cristallisation
 de NaCl , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

- Figure 37 -



- A NaCl
- B Na_2SO_4
- C $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- D $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- E $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- F $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- G $\text{ZnSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$
- H $\text{ZnCl}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
- I $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

- Figure 38 -

3.3. Identification des phases solides

L'identification a été faite à partir de cristaux obtenus lors d'une évaporation isotherme à 27°C :

- soit par analyse des cristaux humides et application de la règle des points alignés,

- soit par examen radiocristallographique (spectre DEBYE-SCHERRER ou étude au goniomètre).

Les spectres obtenus ont été comparés à ceux des fiches JCPDS. La solution saturée a été dosée pour vérifier la convergence des points liquide, ensemble, phase identifiée.

Le tableau XXII résume cette étude et cite, en référence, les données bibliographiques utilisées pour caractériser les spectres de Rayons X.

3.4. Diagramme d'ensemble (tableau XXIV)

Une représentation de l'isotherme en perspective cavalière est donnée dans la figure 39. Elle permet de visualiser les nappes de l'équilibre liquide solide de chacun des différents sels.

La figure 40 donne les courbes isohydriques du quaternaire. Le sel double $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ présente un dôme correspondant à une solubilité minimale.

Nous avons présenté sur un même diagramme (figure 41) l'isotherme 25°C de SCHEVCHUCK et MOSHINSKII et nos résultats.

Les domaines de cristallisation relatifs à : NaCl , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sont obtenus dans les deux cas et deux composés nouveaux $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{ZnSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ sont trouvés à 27°C. Cependant, les deux isothermes présentent des différences notables.

La nappe de solubilité du sel double $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est beaucoup plus importante à 27°C qu'à 25°C. Il semble surprenant qu'un écart de deux degrés puisse expliquer une telle différence.

Une étude bibliographique (13) du système $\text{NaCl}, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ montre bien que dans cet intervalle de température, la solubilité varie très vite. Des mesures complémentaires à 25°C seraient encore nécessaires pour justifier cette évolution.

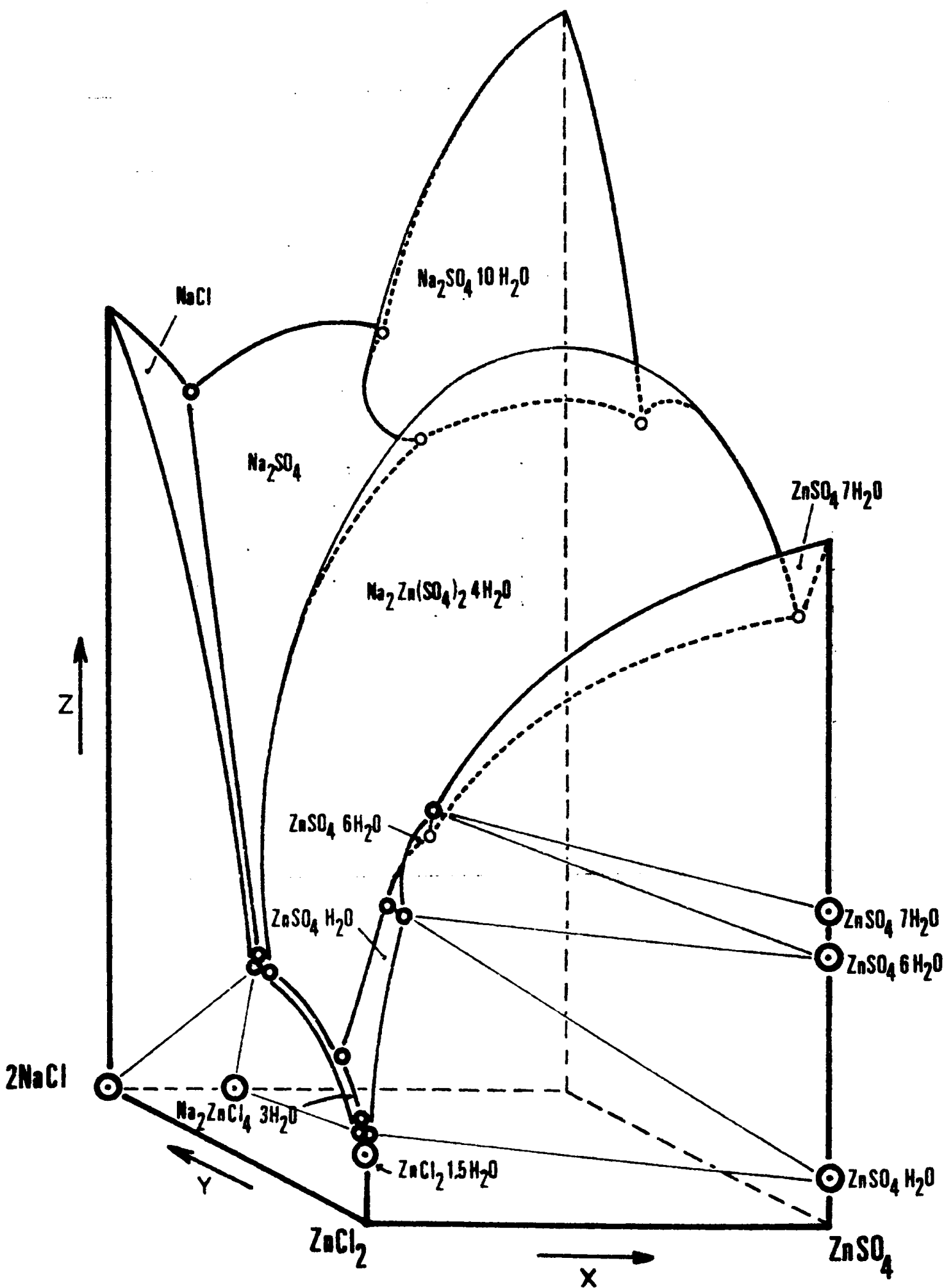
TABLEAU XXIV

Systeme quaternaire $\text{Na}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}$: Isotherme 27°C

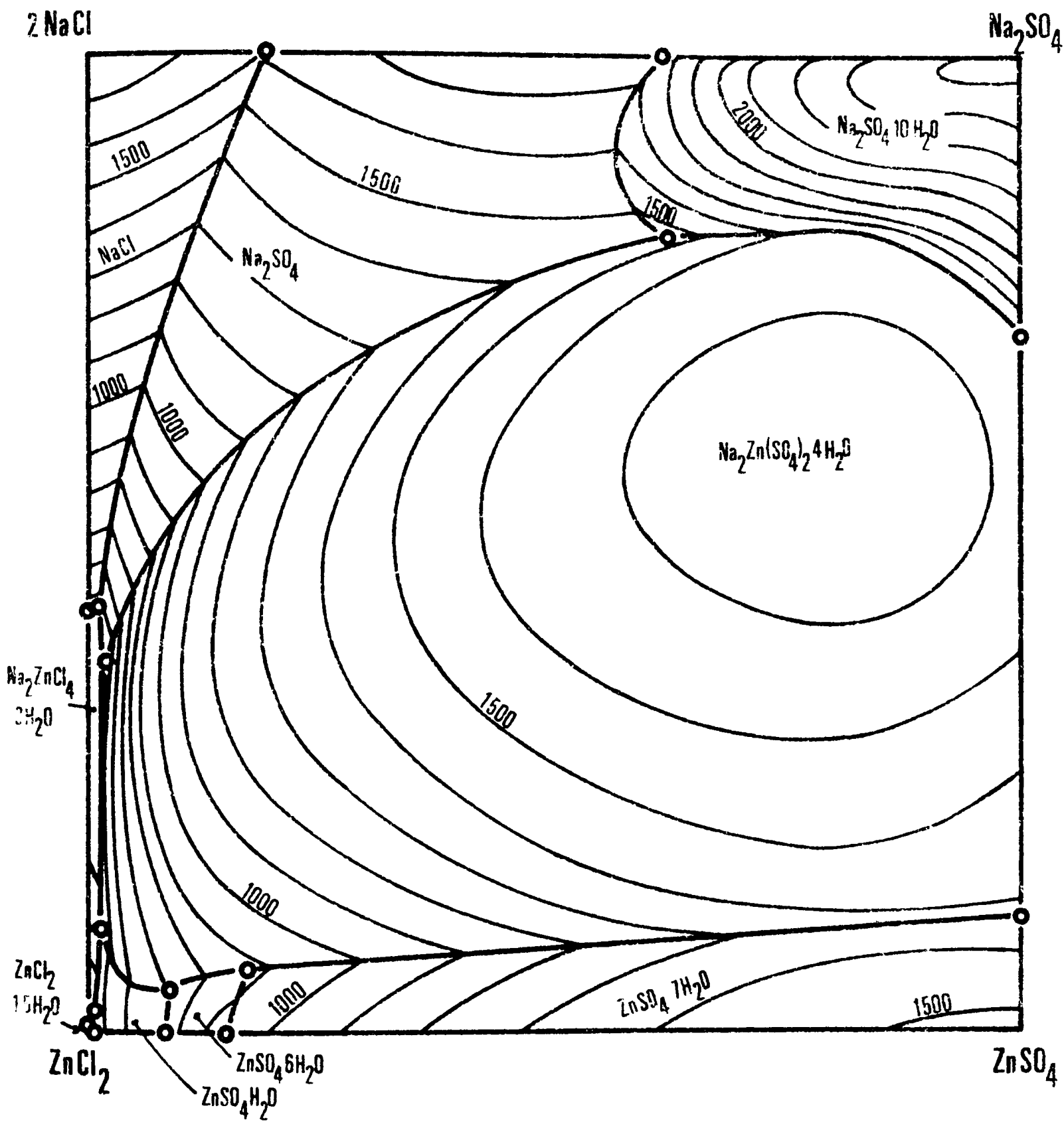
Solution X	Y	saturée Z	Phases solides en équilibre
18,8	100,0	1605	$\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
18,0	96,4	1538	"
15,6	92,2	1470	"
13,2	86,4	1370	"
10,8	78,4	1225	"
3,6	54,9	770	"
1,0	43,6	449	$\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
0,0	42,5	447	$\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
61,4	100,0	1737	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
57,9	95,1	1697	"
54,6	89,0	1560	"
57,2	86,2	1597	"
59,3	83,2	1511	"
62,3	81,2	1560	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
100,0	71,2	1598	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
95,1	75,8	1642	" "
82,2	82,2	1587	" "
50,1	78,0	1488	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
44,8	78,0	1410	" "
31,0	69,3	1303	" "
30,9	69,1	1280	" "
18,4	62,9	1142	" "
10,1	54,2	967	" "
1,9	38,1	441	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
1,8	26,5	428	$\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
1,5	16,0	417	" "
1,9	14,8	391	$\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
0,4	8,8	322	$\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

TABLEAU XXIV (suite)

Solution saturée		Z	Phases solides en équilibre
X	Y		
0,3	2,1	323	$\text{Na}_2\text{ZnCl}_4, 3\text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O} + \text{ZnCl}_2, 1,5\text{H}_2\text{O}$
0,0	traces	193	$\text{Na}_2\text{ZnCl}_4, 3\text{H}_2\text{O} + \text{ZnCl}_2, 1,5\text{H}_2\text{O}$
0,3	0,0	274	$\text{ZnCl}_2, 1,5\text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$
2,3	7,5	547	$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$
5,0	4,8	623	" "
8,6	4,9	722	$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$
9,4	4,1	705	" "
8,7	0,0	700	$\text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$
15,0	0,0	933	$\text{ZnSO}_4, 6\text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$
15,5	6,2	816	$\text{ZnSO}_4, 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$
16,3	6,3	876	$\text{ZnSO}_4, 6\text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$
17,2	6,5	887	$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$
22,1	7,5	933	"
34,3	8,3	1077	"
45,8	7,8	1132	"
57,8	9,7	1231	"
89,5	10,5	1342	"
100,0	11,6	1345	"



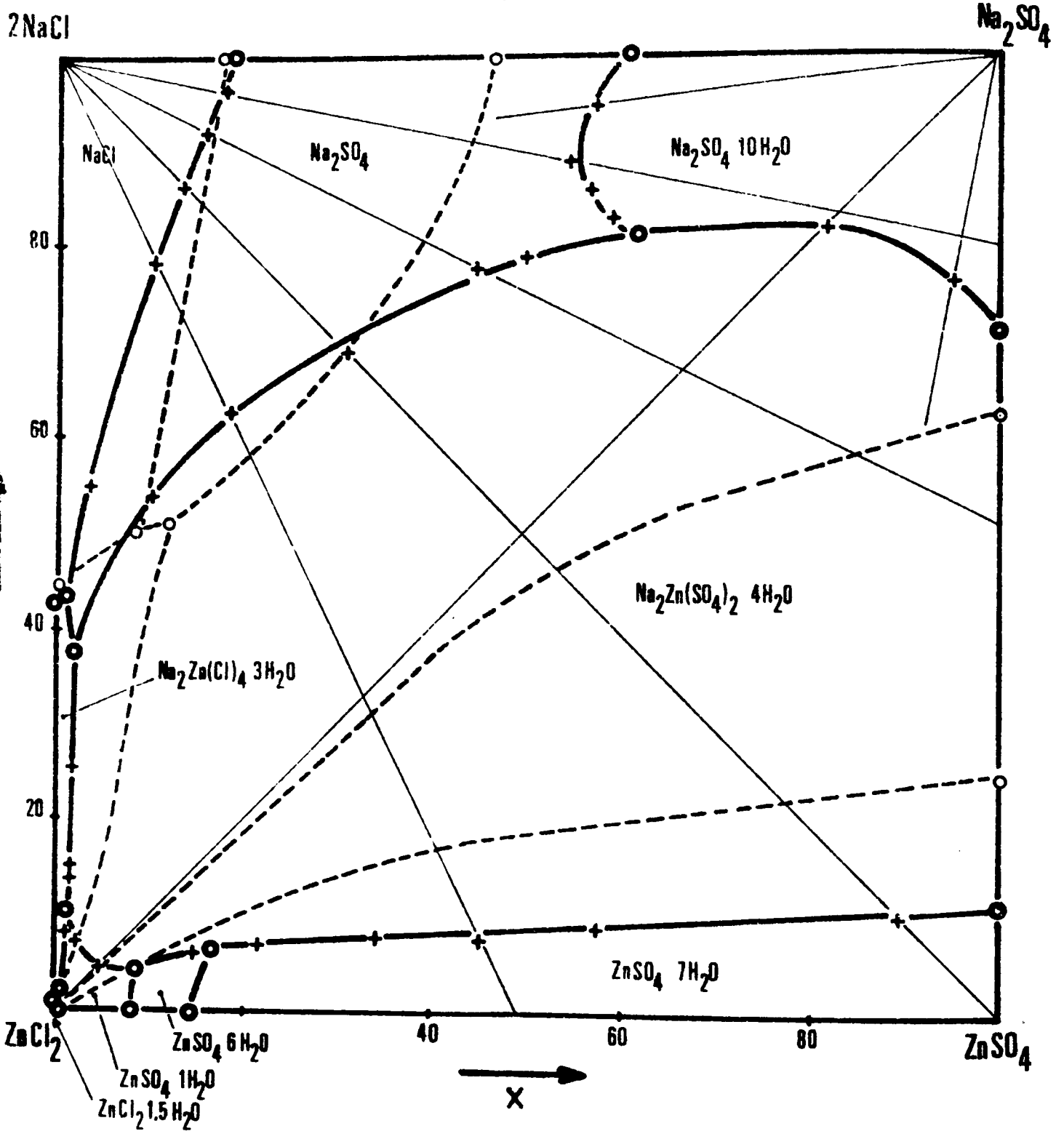
Système quaternaire $\text{Na}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}$
Isotherme 27°C
Perspective cavalière



Système quaternaire Na^+ , Zn^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , H_2O
Isotherme 27°C
Courbes de niveau

Système quaternaire $\text{Na}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}$

Isothermes 25 et 27°C



- $X = Y$
- $X + Y = 100$
- $X/2 + Y = 100$
- $X/5 + Y = 100$
- $2X + Y = 100$

— 27°C ce travail
 - - - 25°C SCHEVCHUK et MOSHINSKII

- Figure 41 -

C H A P I T R E V

COUPES ISOPLETHIQUES ET CHEMINEMENTS

a - Généralités

Le quaternaire $Zn^{2+}, Na^+, Cl^-, SO_4^{2-}, H_2O$ a été établi dans le but de définir l'évolution d'un mélange au cours de l'extraction de chlorure de zinc par échange liquide-liquide.

La représentation graphique de cette évolution s'appuie sur deux diagrammes :

* une coupe isopléthique complète qui précise le nombre et la nature des phases en équilibre pour une composition globale donnée. Elle permet de suivre l'évolution de la composition globale au cours de l'extraction.

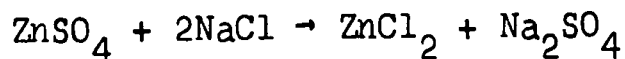
* le cheminement proprement dit qui donne la composition des phases en équilibre et leurs proportions relatives.

Il permet de faire un bilan de l'extraction lorsque le point de départ et le point d'arrivée sont fixés.

b - Choix d'un mélange initial M

La séparation de $ZnCl_2$ est le résultat de deux opérations successives :

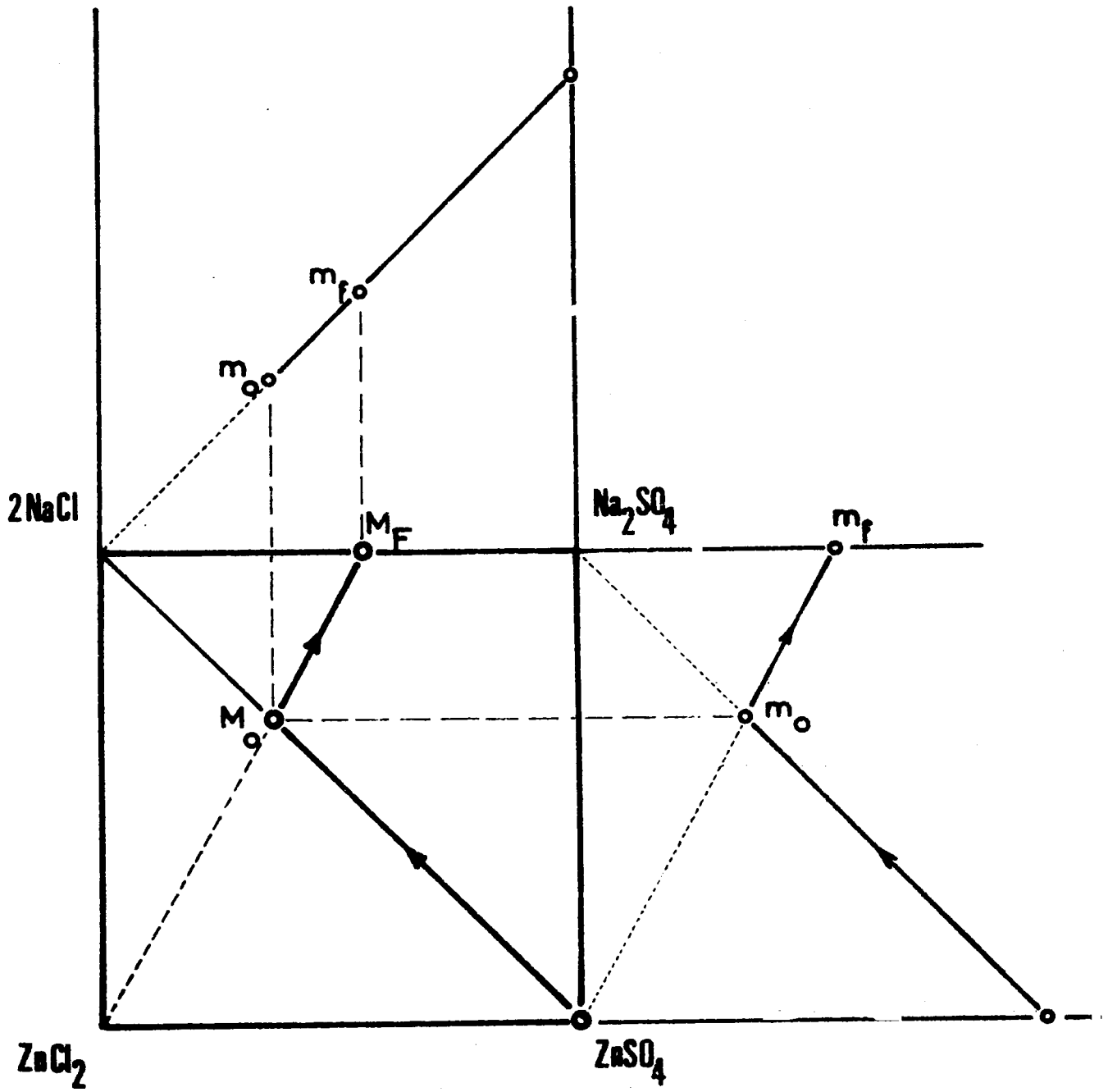
- transposition de $ZnSO_4$ en chlorure de zinc par addition de NaCl :



Le point représentatif du mélange M_0 est donc situé sur une droite du plan $X + Y = 100$

- extraction du chlorure de zinc par échange liquide-liquide.

Le point représentatif M se déplace sur la droite joignant le point $(0,0,0)(ZnCl_2)$ au point M_0 . La figure 42 résume le processus de transposition et d'extraction de $ZnCl_2$.



Evolution du point mélange global,
au cours de l'extraction du ZnCl_2

Pour que l'extraction puisse être totale, il est nécessaire que la quantité de NaCl ajoutée soit au moins égale à celle qu'impose la stoechiométrie, c'est à dire $x_0 \leq 50$.

Pour illustrer l'évolution du système en cours d'une extraction de $ZnCl_2$, nous avons choisi un point M_0 de composition (50,50,Z0). La coupe isopléthique correspond à $X = Y$. Les chemine-ments dépendent de la cote en eau Z_0 du point M_0 .

c - Coupe isopléthique $X = Y$

Les courbes d'équilibre à deux phases traduisant les limites de saturation ont déjà été tracées dans la figure 31.

Les domaines d'équilibre à plus de deux phases sont obtenus en appliquant les règles générales rappelées dans le Chapitre I.

Les résultats sont rassemblés dans la figure 43. La coupe est en apparence très compliquée et présente 17 domaines différents :

• Equilibre monophasé

1 - domaine du liquide

• Equilibres à deux phases

2 - liq + $Na_2SO_4, 10H_2O$

3 - liq + $Na_2ZnSO_4, 4H_2O$

4 - liq + $ZnSO_4, H_2O$

5 - liq + $ZnCl_2, 1,5H_2O$

• Equilibres à trois phases

Le point représentatif L du liquide est situé sur une ligne monovariante. Le plan défini dans le diagramme par les compositions de L et des deux solides en équilibre coupe le plan $X = Y$ suivant une droite. Cette droite balaie, lorsque L varie, le domaine d'équilibre à trois phases considéré.

La coupe X = Y présente 6 domaines :

- 6 - liq + $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$
- 7 - liq + $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ + Na_2SO_4
- 8 - liq + $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$
- 9 - liq + $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$
- 10 - liq + $\text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ + $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$
- 11 - liq + $\text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ + $\text{ZnCl}_2, 1,5\text{H}_2\text{O}$

• Equilibres à quatre phases

Les domaines sont définis par l'intersection du plan X = Y avec les tétraèdres dont les sommets correspondent aux quatre phases en équilibre. On a :

- 12 - $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$; Na_2SO_4 ; $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$
+ liquide invariant L_1 (62,3 ; 81,2 ; 1560)
- 13 - Na_2SO_4 ; $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$
 L_2 (1,9 ; 38,1 ; 441)
- 14 - $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$
 L_3 (1,9 ; 14,8 ; 391)
- 15 - $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnCl}_2, 1,5\text{H}_2\text{O}$
 L_4 (0,3 ; 2,1 ; 323)

Les domaines 16 et 17 correspondent à des équilibres à l'état solide :

- 16 - $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{ZnCl}_4, 3\text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$
- 17 - $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{ZnCl}_4, 3\text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O} + \text{ZnCl}_2, 1,5\text{H}_2\text{O}$

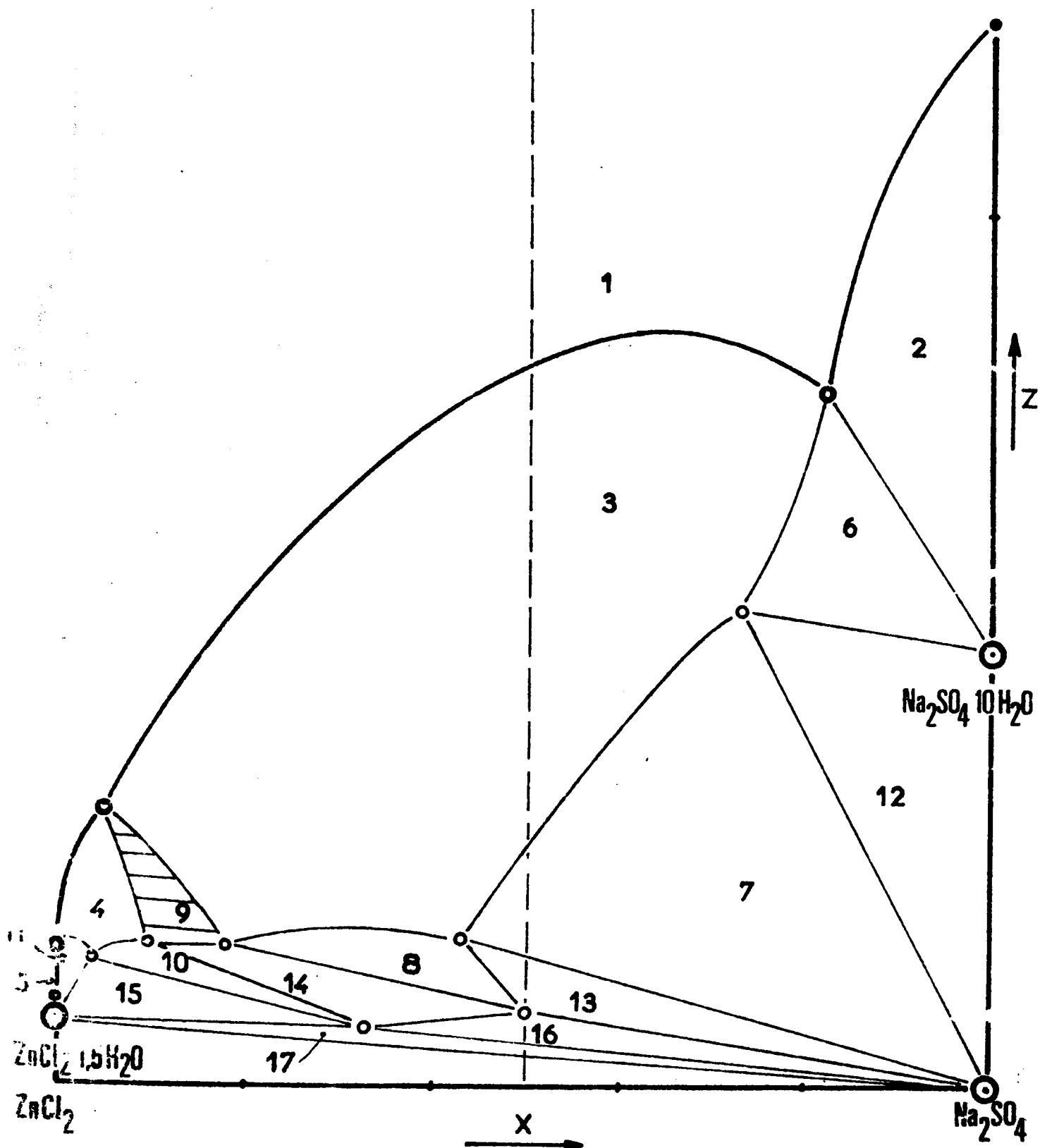
d - Application à l'étude de cheminements

* Déplacement du point représentatif de la composition globale

L'évolution du système dépend de la cote Z_0 du point de départ. Elle est schématisée dans la figure 44.

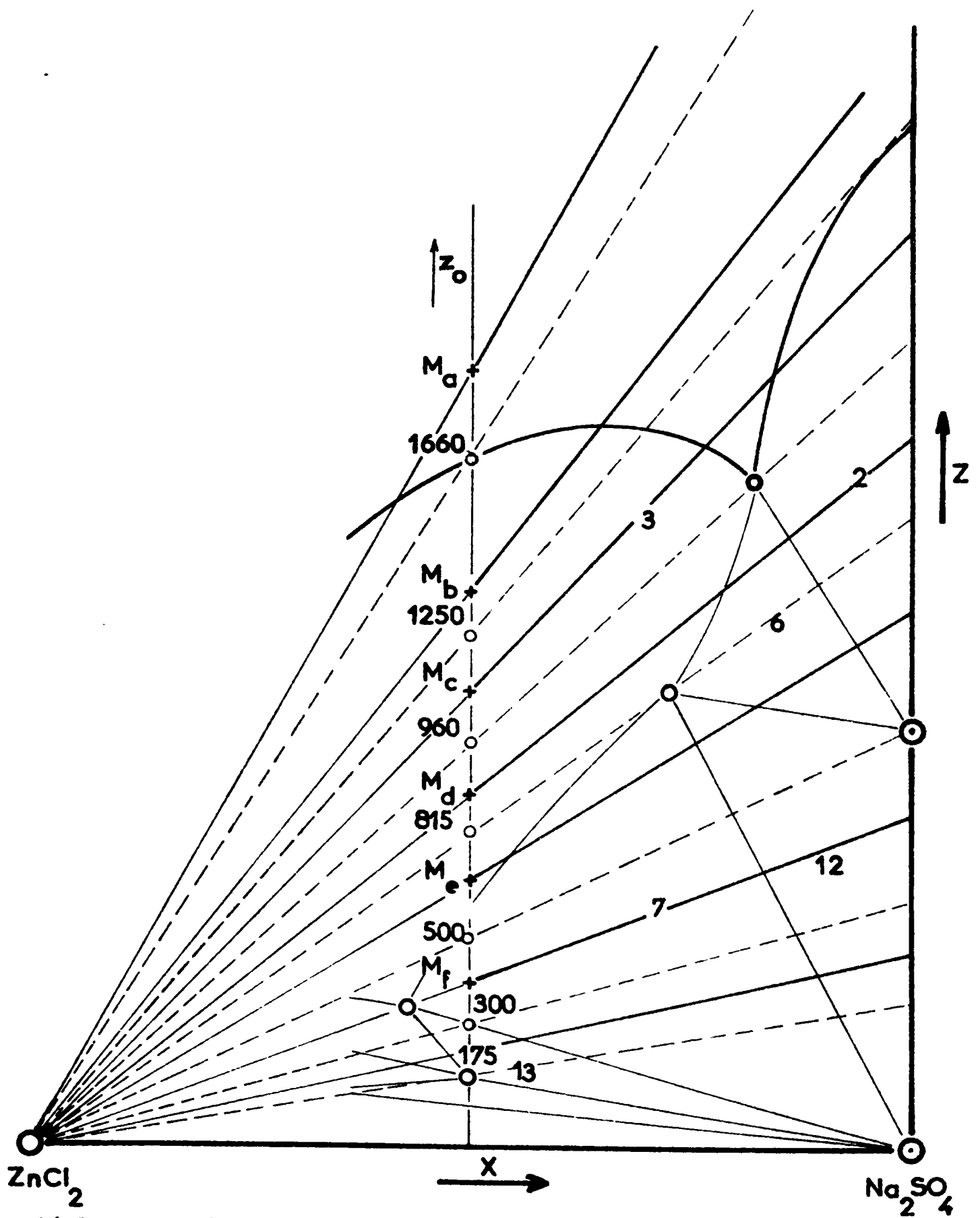
- 1 - liquide
- 2 - liquide + $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$
- 3 - liquide + $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$
- 4 - liquide + $\text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$
- 5 - liquide + $\text{ZnCl}_2, 1,5\text{H}_2\text{O}$
- 6 - liquide + $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$
- 7 - liquide + Na_2SO_4 + $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$
- 8 - liquide + $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$
- 9 - liquide + $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$
- 10 - liquide + $\text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ + $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$
- 11 - liquide + $\text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ + $\text{ZnCl}_2, 1,5\text{H}_2\text{O}$
- 12 - $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$; Na_2SO_4 ; $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$
+ liquide invariant (62,3 ; 81,2 ; 1560)
- 13 - Na_2SO_4 ; $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$
+ liquide invariant (1,9 ; 38,1 ; 441)
- 14 - $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$ + $\text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$
+ liquide invariant (1,9 ; 14,8 ; 391)
- 15 - $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnCl}_2, 1,5\text{H}_2\text{O}$
+ liquide invariant (0,3 ; 2,1 ; 323)
- 16 - Na_2SO_4 + $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$ + $\text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$
- 17 - Na_2SO_4 + $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$ + $\text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ + $\text{ZnCl}_2, 1,5\text{H}_2\text{O}$

Légende de la figure 43



Système quaternaire $\text{Na}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}$: Isotherme 27°C

Coupe isopléthique $X = Y$



Déplacement de la composition globale au cours d'un cheminement.

Etude en fonction de la cote z_0 du mélange de départ

- Pour $Z_0 > 1660$

Au cours de l'extraction de $ZnCl_2$, on reste constamment en solution diluée.

- $1250 < Z_0 < 1660$

Le mélange de départ est saturé en sel double $Na_2Zn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Au cours de l'extraction, celui-ci se dissout progressivement et on passe en solution diluée.

- $960 < Z_0 < 1250$

La solution est initialement saturée en sel double. Ce dernier se dissout totalement puis le sel de Glauber $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ précipite.

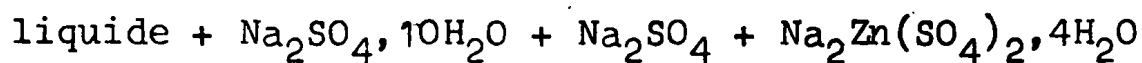
- $815 < Z_0 < 960$

On observe trois domaines successifs :

- liquide + $Na_2Zn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$
- liquide + $Na_2Zn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ + $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
- liquide + $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$

- $500 < Z_0 < 815$

Les phénomènes se compliquent avec l'apparition d'un domaine à quatre phases :



- Pour $Z_0 < 175$,

Le mélange de départ est totalement solide.

* Cheminement proprement dit

Les calculs sont effectués à titre d'exemple pour trois mélanges de départ :

• Mélange b (50, 50, 1400) (figure 45)

Le point représentatif est initialement dans le domaine du sel double $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

La composition du liquide en équilibre avec le solide est représentée par l'intersection de la droite définie par les points M_0 (50, 50, 1400) et $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (100, 50, 200) avec la nappe de liquidus du sel double.

Cette composition peut être obtenue graphiquement en utilisant les coupes isohydriques de l'isotherme.

La figure 45 donne, en même temps que le cheminement complet, la position du liquide L_0 .

Les proportions relatives de liquide et de sel double à l'équilibre sont définies par le rapport $\frac{L_0 M_0}{M_0 S_0}$.

Le sel double se dissout au point M_1 , le cheminement se poursuit ensuite dans le liquide.

• Mélange c (50, 50, 1100) (figure 46)

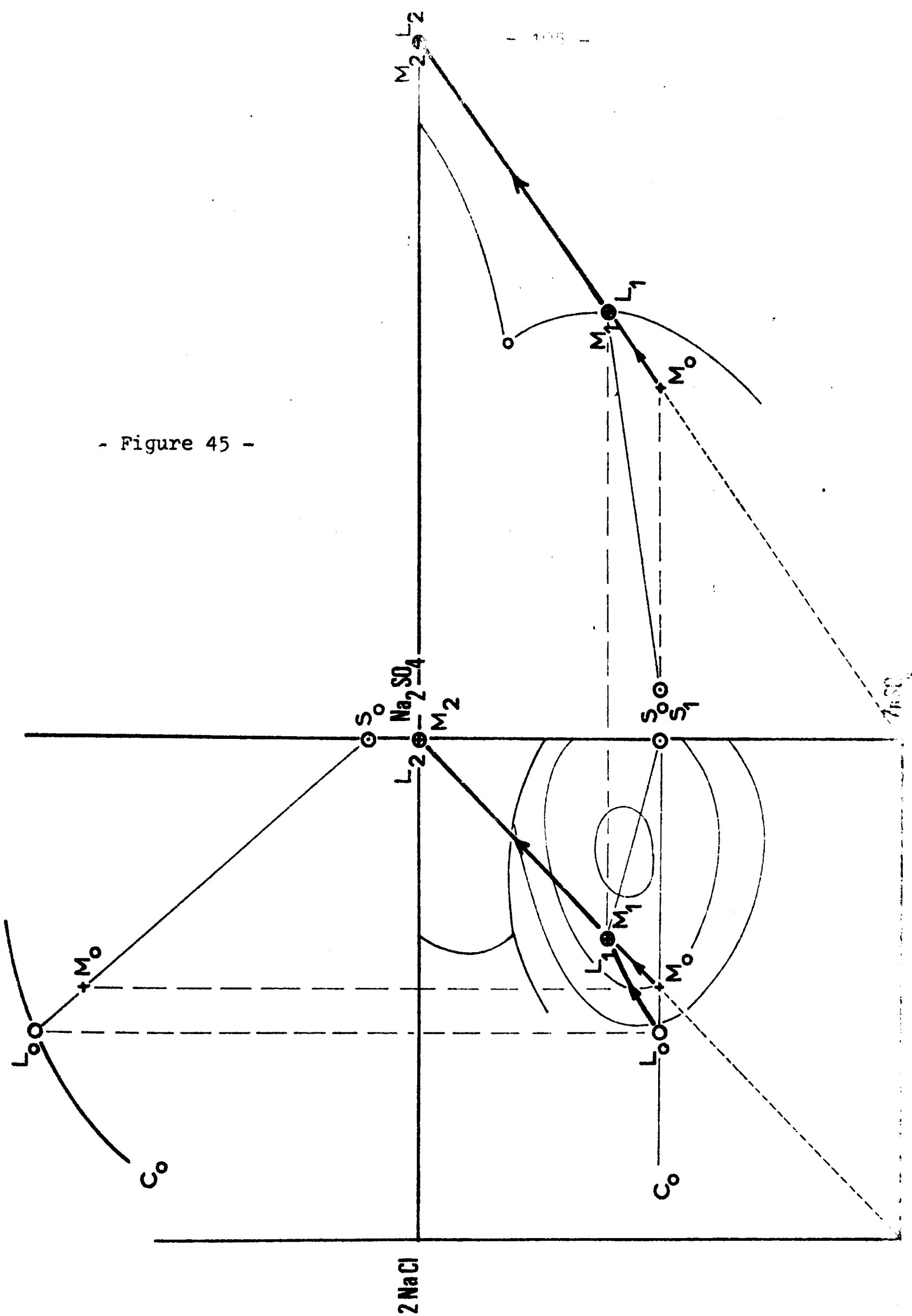
Le cheminement est identique au précédent jusqu'au point M_2 où les premiers cristaux de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ précipitent ; l'extraction se poursuit en présence de ce même sel.

Les cheminements correspondant à $960 < Z_0 < 1250$ présentent un cas de solubilité rétrograde : disparition puis réprécipitation du solide.

• Mélange e (50, 50, 650) (figure 47)

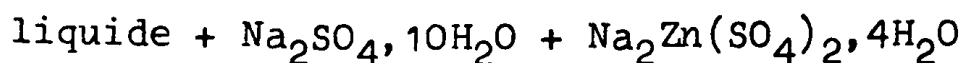
A partir du point M_1 , le liquide L_1 va se déplacer sur la ligne séparant les domaines de cristallisation du sel double $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et de Na_2SO_4 .

- Figure 45 -



Puis, en M_2 , une nouvelle phase apparaît ; il s'agit de $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$: le liquide est alors invariant.

En M_3 , le sulfate de sodium anhydre a disparu et le cheminement du liquide reprend sur la ligne monovariante correspondant aux trois phases restantes :

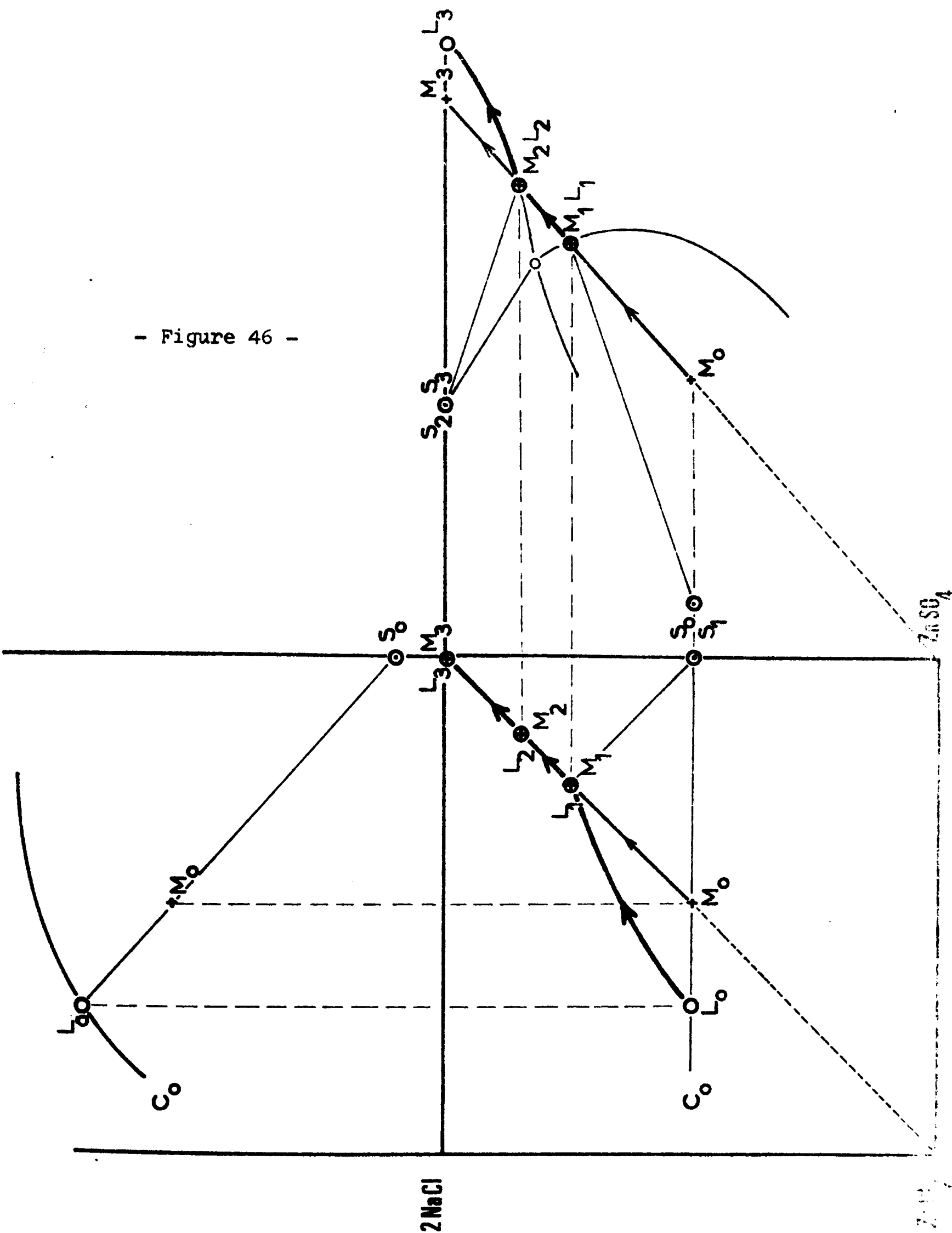


jusqu'au point M_3 où le sel double disparaît à son tour, le cheminement se poursuivant alors en présence du sulfate de sodium décahydraté.

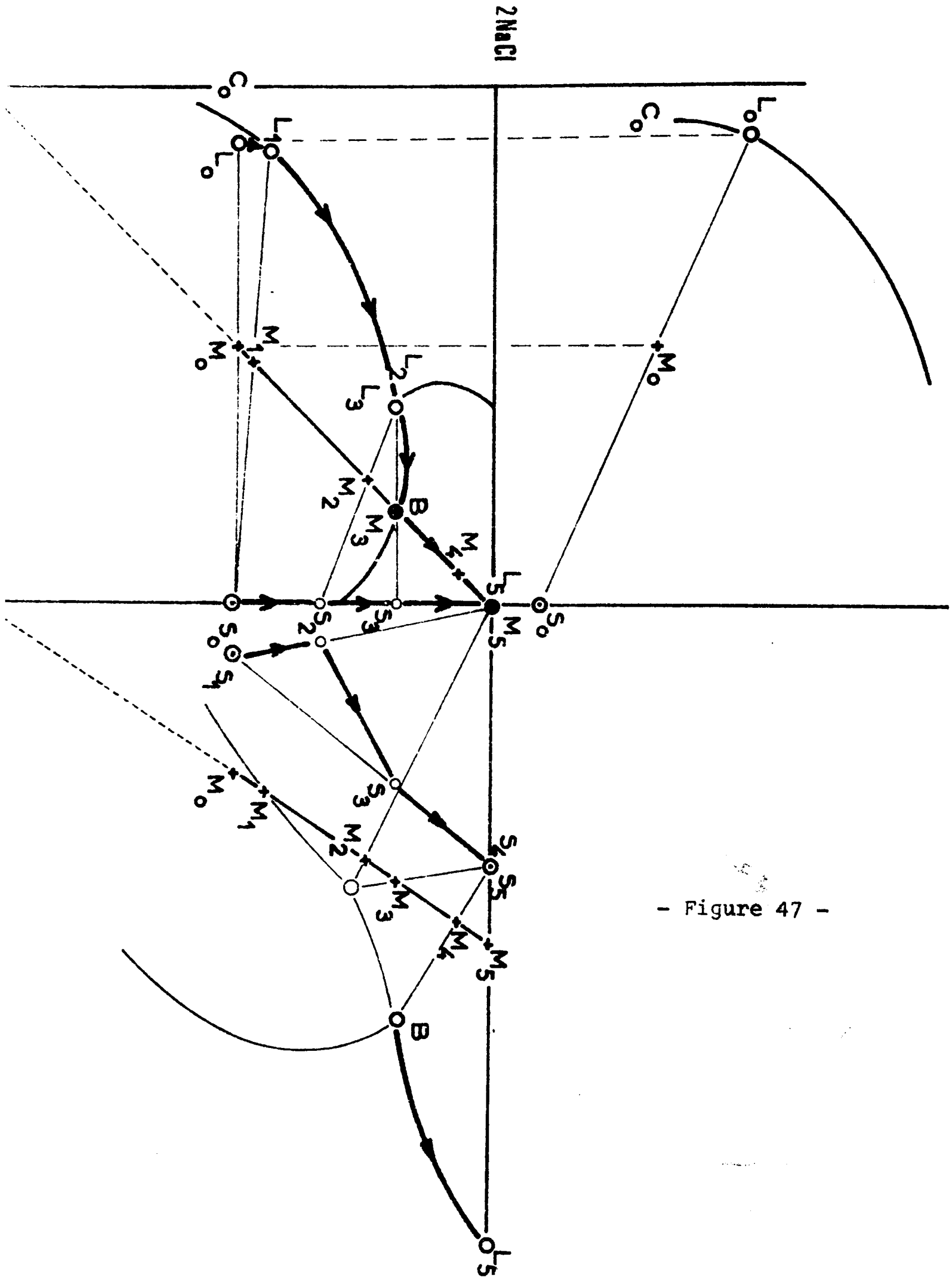
e. Conclusion

La connaissance des lignes isohydriques permet de suivre l'évolution du système, de calculer les cheminements au cours de l'extraction de ZnCl_2 et de définir ainsi les conditions optimales à réaliser.

- Figure 46 -



Extraction de $ZnCl_2$: Cheminement à partir de M_0 (50, 50, 1100)



- Figure 47 -

Extraction de $ZnCl_2$: Cheminement à partir de M_0 (50,50,650)

C O N C L U S I O N S

L'isotherme 27°C du système quaternaire réciproque $\text{Na}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}$ est établie en totalité.

Neuf espèces chimiques se manifestent : NaCl ; Na_2SO_4 ; $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ et $\text{ZnCl}_2, 1,5\text{H}_2\text{O}$.

Toutes les nappes de solubilité et les coupes isohydriques du système sont tracées. Le domaine du sel double $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ est très étendu et occupe la majeure partie du diagramme.

Des méthodes expérimentales adaptées à l'étude du système ont été utilisées :

- conductimétrie (où les courbes résistance - volume d'eau sont établies) ;

- solubilité par application de la méthode des ensembles et de la méthode des restes.

L'étude radiocristallographique des poudres a permis d'identifier certaines phases solides.

Une comparaison avec les travaux de SCHEVCHUK et MOSHINSKII conduits à 25°C montre des différences notables. Il est certain que dans le domaine étudié, une faible modification de la température entraîne de grandes variations dans la solubilité des différentes espèces chimiques mais les écarts semblent trop importants pour pouvoir être expliqués ainsi.

L'étude de l'isotherme a été effectuée dans le but de calculer des cheminements au cours de l'extraction liquide-liquide du chlorure de zinc. L'évolution du système est suivie dans un certain nombre de cas précis et les cheminements calculés.

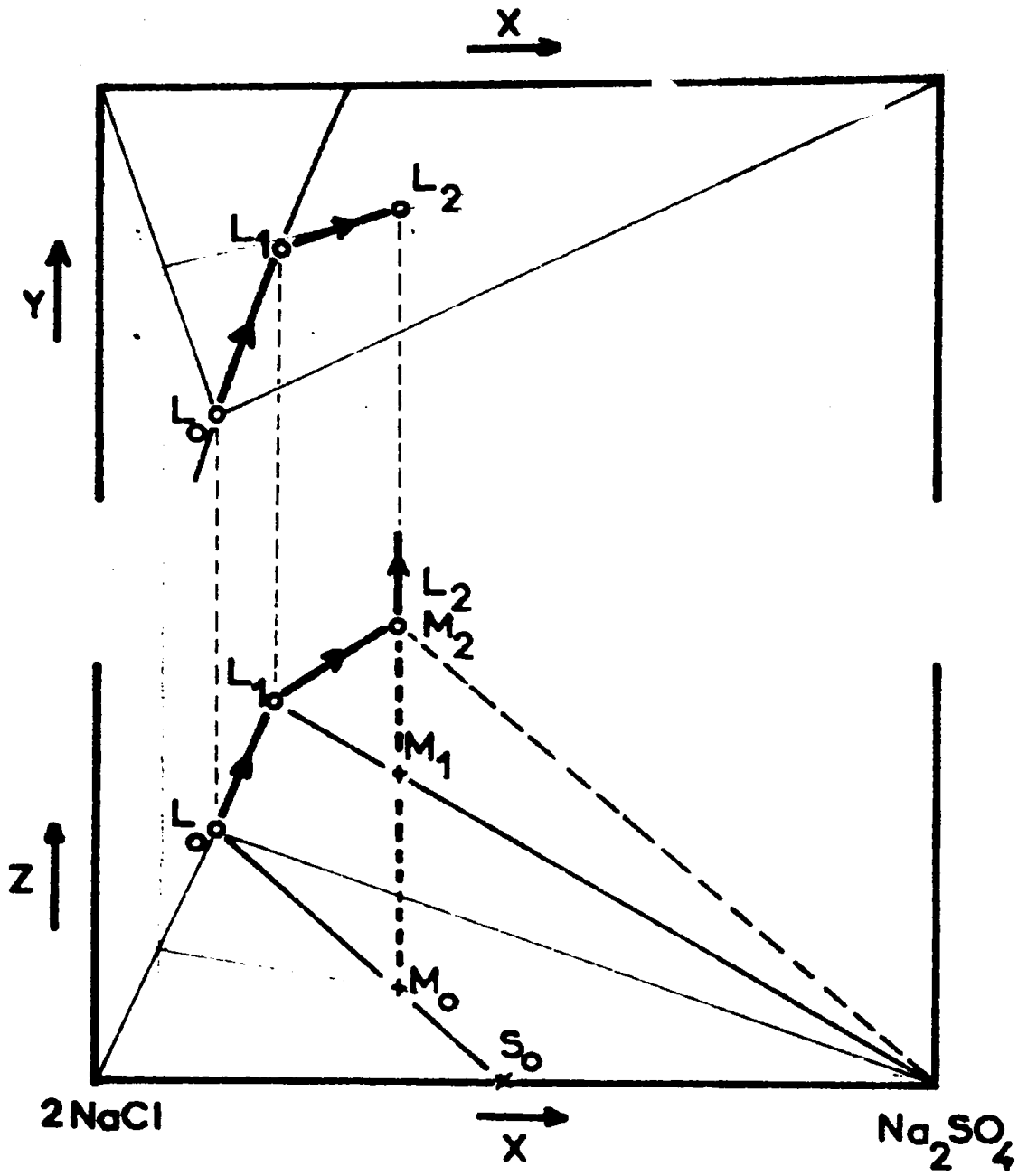
A N N E X E

INTERPRETATION DES COUPES CONDUCTIMETRIQUES

Lorsque la courbe résistance-volume de réactif présente plusieurs brisures, celles-ci correspondent aux changements de phases successifs.

Dans le cas de la figure 19, par exemple, la composition du liquide en solution concentrée se déplace sur la ligne monovariante relative à l'équilibre $L + NaCl + Na_2SO_4$.

Les études des cheminements développées au Chapitre V permettent de suivre l'évolution du liquide au cours de la mesure (figure 48).



Evolution du liquide au cours d'une mesure de conductivité
(cas de la figure 19)

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - V.G. SCHEVCHUK et A.S. MOSHINSKII, Russ. J. Inorg. Chem., 15,1,1970
- 2 - A.S. MOSHINSKII et V.G. SCHEVCHUK, Russ. J. Inorg. Chem., 15,(4),1970
- 3 - E. JANECKE, Z. anorg. Chem., 51, 132, 1906
- 4 - A.G. VOGEL, A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, 3ème Edition, Richard Clay & Cie, Ltd. G.B., Bungay, Suffolk, 1964, p. 258
- 5 - P. PASCAL, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Masson & Cie, tome V, p. 250, 1962
- 6 - LORENZ, Die Elektrolyse Geschmolzener, Salze Halle, 1,138,1905
- 7 - A.G. VOGEL, A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, 3ème Edition, Richard Clay & Cie, Ltd. G.B., Bungay, Suffolk, 1964, p 260
- 8 - A.G. VOGEL, A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, 3ème Edition, Richard Clay & Cie, Ltd. G.B., Bungay, Suffolk, 1964, p. 433
- 9 - G. CHARLOT, Les méthodes de la Chimie Analytique, 4ème Edition, Masson & Cie, Paris, 1961, p. 108
- 10 - A. CHRETIEN, Ann. Chim., 12, 26, 1929
- 11 - F.A.H. SCHREINEMAKERS, Z. Phys. Chem., 11, 76, 1893
- 12 - C. FERLIN, Thèse, Lyon, 1965, n° 210
- 13 - LINKE, Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, American Chemical Society, 4ème Edition, volume II
- 14 - A. CHRETIEN, Ann. Chem., 12, 22, 1929
- 15 - W. SCHRODER, Z. anorg. Chem., 288, 129-59, 1936
- 16 - R. ROHMER, C.R. Acad. Sc., 210, 669, 1940
- 17 - MYLIUS et DIETZ, Z. anorg. Chem., 44, 217, 1905
- 18 - A. SEIDELL, Am. Chem. J., 27, 52, 1902
- 19 - A. CHRETIEN, Ann. Chem., 10, 12,9-155, 1929
- 20 - A.D. PEL'SH, Tr. Vses. Nauch. Issled. Inst. Golurgii, n° 21, 145,1949
- 21 - R.M. CAVEN et W. JOHNSTON, J. Chem. Soc., 131,2506, 1928
- 22 - A. BENRATH et H. BENRATH, Z. anorg. Chem., 179, 369, 1929
- 23 - A. BENRATH Z. anorg. Chem., 189, 82, 1930
- 24 - J. KOPPEL et A. GUMPERZ, Zeitschrift f. Phys. Chem., 52,408,1905
- 25 - V.G. SCHEVCHUK et A.S. MOSHINSKII, Russ. J. Inorg. Chem. 14 (9), 1969

- 26 - V.G. SCHEVCHUK et A.S. MOSHINSKII, Iz. Vyssh. Ucheb., Zaved. Khim. Khim. Technol., 13 (5), 1970
- 27 - V.G. SCHEVCHUK et A.S. MOSHINSKII, Russ. J. Inorg. Chem., 15,1,1970
- 28 - A.S. MOSHINSKII et V.G. SCHEVCHUK, Russ. J. Inorg. Chem., 15,4,1970
- 29 - SWANSON et FUYAT, NBS Circular, 539, vol II, 41, 1953
- 30 - SWANSON et FUYAT, NBS Circular, 539, vol II, 59, 1953
- 31 - DE WOFF, Techn. Phys., Dienst, Delft, Holland
- 32 - Nat. Bur. Stds, Monograph, 25, Sec. 6, 72, 1968
- 33 - Nat. Bur. Stds. Circ., 539, 8, 1958
- 34 - C.W.F.T. PISTORIUS, Nat. Phys. Res. Lab., Council for Scientific and industrial research, Pretoria. S. Africa.
- 35 - BUHLER, Z. Krist., 114, 66, 1960

VU :

Les membres du jury :

R. COHEN-ADAD

J.P. CUER

R. DURAND

J. PARIS

M.T. SAUGIER

F. THEVENOT

Vu et approuvé,

Le Directeur de l'U.E.R.
de CHIMIE-BIOCHIMIE

Vu et accordé le permis d'imprimer

20 JANV. 1976

Le Président de l'Université
Claude Bernard,