



ETUDE DE L'ISOTHERME 25 °C DU SYSTEME QUASI QUATERNAIRE
 $H_2O - Zn(NO_3)_2, 6H_2O - Cu(NO_3)_2, 3H_2O - NH_4NO_3$
II- ISOPLETHES : 41 MASSE % $Cu(NO_3)_2$,
[MASSE DE NH_4NO_3] = -10/9 [MASSE DE $Zn(NO_3)_2$] + 100,
[MASSE DE H_2O] = 0.5702 [MASSE DE $Zn(NO_3)_2$] + 0.2879 [MASSE DE $Cu(NO_3)_2$]

ELHAMZI^{a,b}, S. SAISSI^b, A. IBNLFASSI^a, E.SAAD^b

^a Laboratoire Sciences de l'Environnement Et Développement, Département de Chimie, Faculté des Science et Technique de Settat, Université Hassan 1er, Settat, Maroc.

^b Laboratoire Physico-chimie des Procédés et des Matériaux, Département de Chimie, Faculté des Science et Technique de Settat, Université Hassan 1er, Settat, Maroc.

Abstract \

The solid-liquid equilibria of the quasi quaternary system $H_2O - Zn(NO_3)_2, 6H_2O - Cu(NO_3)_2, 3H_2O - NH_4NO_3$ were studied at 25°C by using a synthetic method based on conductivity measurements.

Three isoplethic sections has been established at 25°C and the stable solid phases which appear are:

NH_4NO_3 (IV), $Zn(NO_3)_2, 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2, 3H_2O$ and metastable $Cu(NO_3)_2, 2.5H_2O$.

Neither double salts, nor mixed crystals are observed at these temperature and composition range.

Résumé

Les équilibres solide-liquide du système quasi quaternaire $H_2O - Zn(NO_3)_2, 6H_2O - Cu(NO_3)_2, 3H_2O - NH_4NO_3$ ont été étudiés à 25 °C en utilisant une méthode de synthèse basée sur les mesures de conductivité.

Trois coupes isopléthiques ont été établies à 25 °C, les phases solides stables qui apparaissent sont: NH_4NO_3 (IV), $Zn(NO_3)_2, 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2, 3H_2O$, et les métastables sont $Cu(NO_3)_2, 2.5H_2O$.

Ni les sels doubles, ni les cristaux mixtes n'ont été observés à ces température et gamme de composition.

Council for Innovative Research

Peer Review Research Publishing System

Journal: JOURNAL OF ADVANCES IN PHYSICS

Vol. 9, No. 2

www.cirjap.com, japeditor@gmail.com



1. INTRODUCTION

La connaissance des trois systèmes ternaires limites $H_2O-Zn(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2$ [1-3]; $H_2O-Zn(NO_3)_2-NH_4NO_3$ [3-5]; $H_2O-Cu(NO_3)_2-NH_4NO_3$ [3, 6, 7], permet de prévoir une ou plusieurs ébauches plausibles de l'isotherme 25 °C du système quaternaire.

Une étude récente de ce système à 25 °C [8] a concerné les trois coupes isopléthiques suivantes : $U [NH_4NO_3] = 4$; $U [NH_4NO_3] = 8$; $X [Zn(NO_3)_2] = 10$

Afin de définir avec précision les différents domaines de cristallisation et de confirmer les résultats obtenus, nous avons entrepris l'étude de deux autres coupes isopléthiques et d'une coupe oblique convenablement choisies et dont les équations sont les suivantes :

$$Y = 41 ; \quad U = -10/9 X + 100 ; \quad Z = 0.5702 X + 0.2879Y .$$

X, Y, Z et U sont les coordonnées de Jänecke.

$$X = [masse \ de \ Zn(NO_3)_2] \times 100 / mt ; \quad Y = [masse \ de \ Cu(NO_3)_2] \times 100 / mt$$

$$Z = [masse \ de \ H_2O] \times 100 / mt ; \quad U = [masse \ de \ NH_4NO_3] \times 100 / mt$$

(1). Les traces des différentes sections étudiées sur le plan des compositions en sels sont schématisées sur la figure

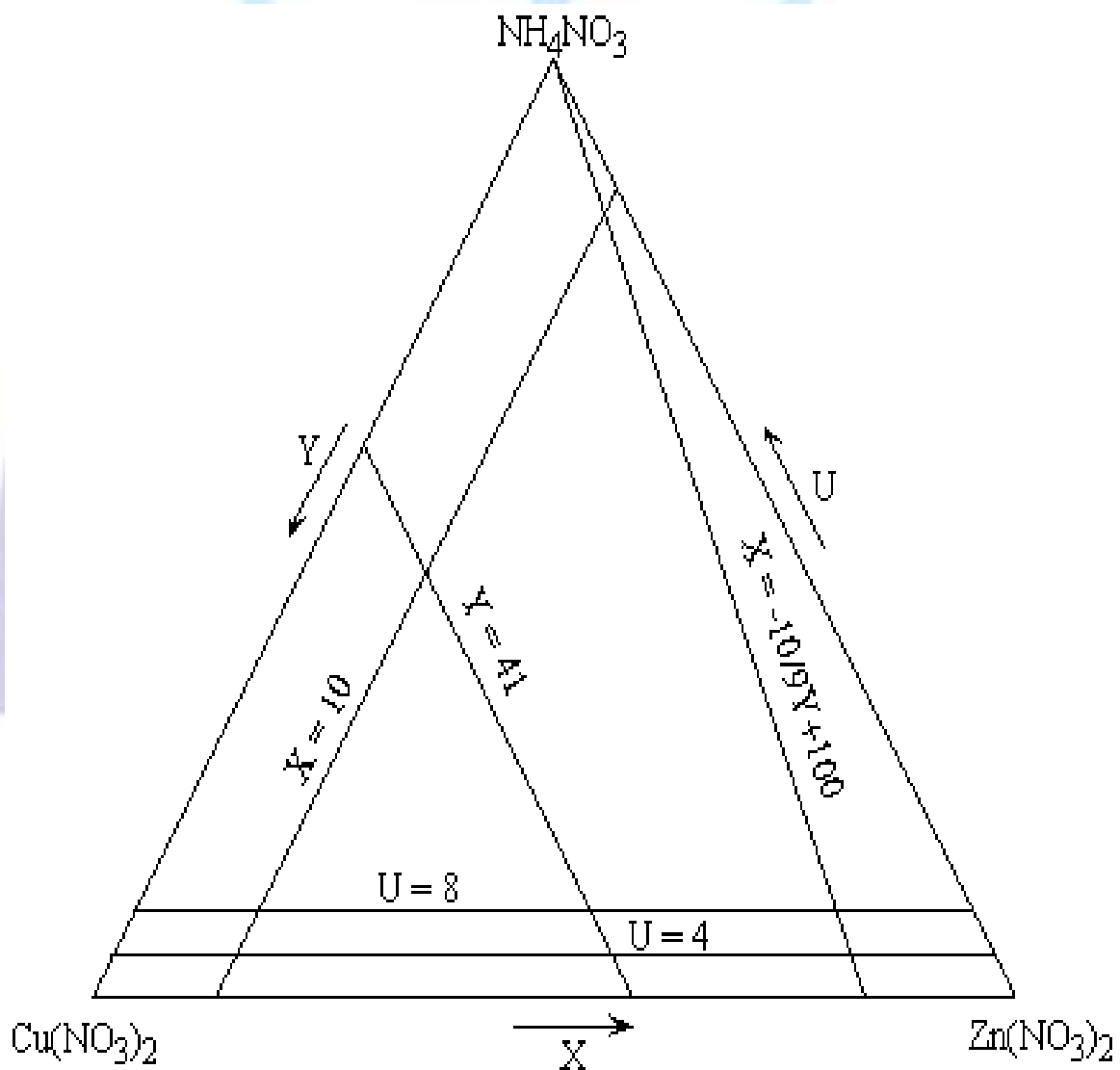


Figure 1 : Système quaternaire $Zn(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-NH_4(NO_3)-H_2O$
Isotherme 25°C

Trace des coupes isopléthiques sur le plan de base.

2. METHODES EXPERIMENTALES

Les courbes de solubilité sont déterminées par une méthode synthétique basée sur des mesures de conductivité [9-11]. Elle consiste en pratique, à ajouter progressivement un solvant à un mélange salin, à mesurer la conductivité de la solution en équilibre thermodynamique et à représenter son évolution en fonction de la quantité de liquide ajoutée. Les courbes obtenues présentent des points anguleux et des paliers qui correspondent aux transformations de phase. L'analyse d'une série de mélanges permet de définir les courbes de liquidus et de déterminer les compositions des solutions invariantes et des phases solides; anhydres ou hydratées.

L'identification des hydrates du nitrate de zinc et du nitrate de cuivre, a été conduite par la méthode des restes de Schreinemakers [12]. Les sels de départ sont le nitrate d'ammonium anhydre, l'hexahydrate de nitrate de zinc et le trihydrate de nitrate de cuivre. Ce sont des produits Prolabo, dont la pureté est supérieure respectivement à 99.5% et 98.5%. La hauteur minimale en eau des mélanges préparés à partir de ces sels de départ est définie par le plan oblique d'équation : $Z = 0.5702 X + 0.2879 Y$. Sa trace dans le diagramme spatial du système quaternaire est représentée par la figure(2)

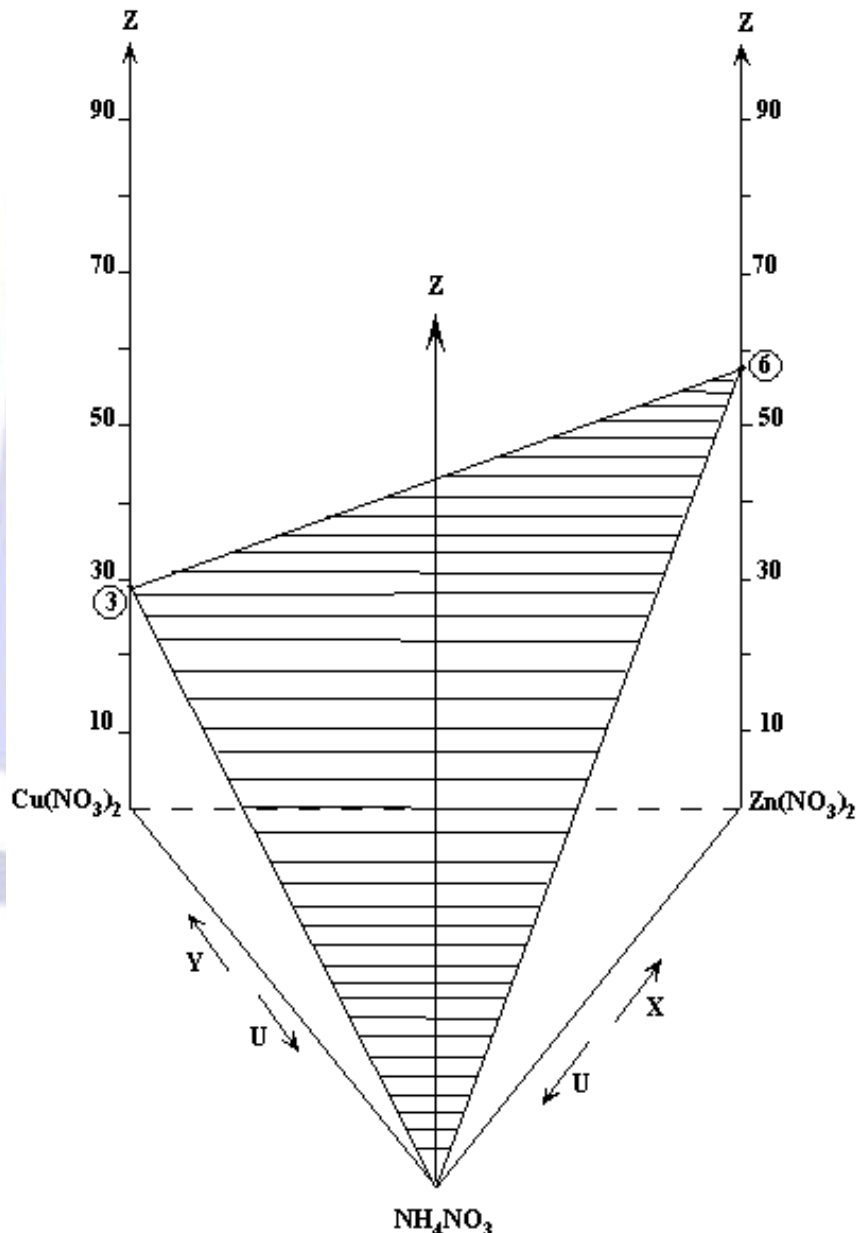


Figure 2 : Système quaternaire $Zn(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-NH_4(NO_3)-H_2O$ Isotherme 25 °C

Trace de la coupe : $Z = 0.5702 X + 0.2879 Y$ dans le diagramme spatial.

⑥ : $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; ③ : $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$.



Les mélanges dont les hauteurs en eau sont en dessous de ce plan ne sont accessibles que par une éventuelle évaporation de l'eau initialement contenue dans les hydrates de départ.

L'eau utilisée a été bidistillée. Sa conductivité vers 18 °C est de l'ordre de 6 μ S.

La composition des produits de départ et des différentes phases observées est déterminée par le dosage des ions zinc par spectroscopie d'absorption atomique et des ions nitrate au moyen d'une électrode spécifique.

3. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Le système quasi quaternaire a été étudié à 25 °C. Les phénomènes observés sont décrits graphiquement dans la représentation dite de Jänecke [13]. Le diagramme isotherme-isobare est représenté à l'intérieur d'un prisme droit dont la base est un triangle équilatéral. La base exprime les proportions relatives des sels, la côte en eau est donnée par l'axe vertical. Le point représentatif de l'eau pure est rejeté à l'infini.

3.1.IV. Isoplèthe Y = 41

Cette coupe met en évidence la présence de trois nappes de cristallisation qui correspondent au nitrate d'ammonium (IV), à l'hémpentahydrate du nitrate de cuivre et au trihydrate du nitrate de cuivre.

Deux points invariants isothermes isobares sont rencontrés, leurs coordonnées sont les suivantes :

X = 22.5; Y = 41; U = 36.5 ; Z = 29.5 : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 2.5\text{H}_2\text{O} / \text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$.

X = 16; Y = 41; U = 43 ; Z = 28 : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 2.5\text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{IV})$.

Les valeurs expérimentales sont rassemblées dans le tableau (1) et illustrées sur la figure (3):

Tableau I. Système Quaternaire $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4(\text{NO}_3)\text{-H}_2\text{O}$, Isotherme 25°C, Isoplèthe Y = 41.

X	Y	U	Z	Phases solides en équilibre avec la solution saturée
59	41	0	64	③
56	41	3	60.88	③
53	41	6	57.74	③
50	41	9	55.46	③
44	41	15	49.76	③
38	41	21	45.185	③
34	41	25	42.045	③
24	41	35	32.05	③
22.5	41	36.5	29.5	(2.5)+ ③
19	41	40	29	(2.5)
16	41	43	28	(2.5) + (IV)
14	41	45	31.21	(IV)
9	41	50	39.8	≈

③ : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$; (2.5) : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 2.5 \text{H}_2\text{O}$; (IV) : NH_4NO_3 (IV).

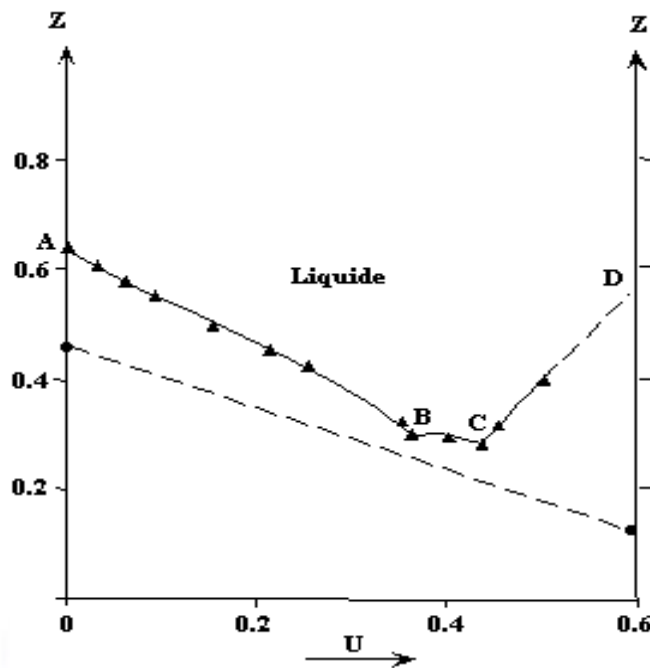


Figure 3 : Système quaternaire $Zn(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-NH_4(NO_3)-H_2O$ Isotherme 25 °C; Isoplèthe : $Y = 41$

AB : Liquidus de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$; BC : Liquidus de $Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$;
 CD : Liquidus de $NH_4NO_3(IV)$.

3.2. Isoplèthe $U = -10/9 X + 100$

L'expérimentation a été conduite par conductimétrie pour des compositions en sels allant jusqu'à 88.5% en nitrate de zinc.

L'hexahydrate de nitrate de zinc et le nitrate d'ammonium présentent des équilibres stables avec le liquide.

Le point de double saturation n'a pu être déterminé à partir de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ comme produit de départ.

Les valeurs numériques sont rassemblées dans le tableau (2) et illustrées sur la figure (4).

Tableau II. Système quaternaire $Zn(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-NH_4(NO_3)-H_2O$, Isotherme 25°C, Coupe : $U = -10/9 X + 100$.

X	Y	U	Z	Phases solides en équilibre avec la solution saturée
88.5	9.83	1.67	74.7	⑥
86.5	9.61	3.89	69.52	⑥
82.75	9.195	8.055	64.98	⑥
75.6	8.4	16	57.121	⑥
53.5	5.94	40.56	33	(IV)
51.25	5.7	43.05	39.43	(IV)
48.5	5.4	46.1	42.08	(IV)
40.75	4.53	54.72	49.1	(IV)
16	1.78	82.22	52.5	(IV)
9.75	1.08	89.17	51.42	(IV)

⑥ : $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; (IV) : $NH_4NO_3(IV)$.

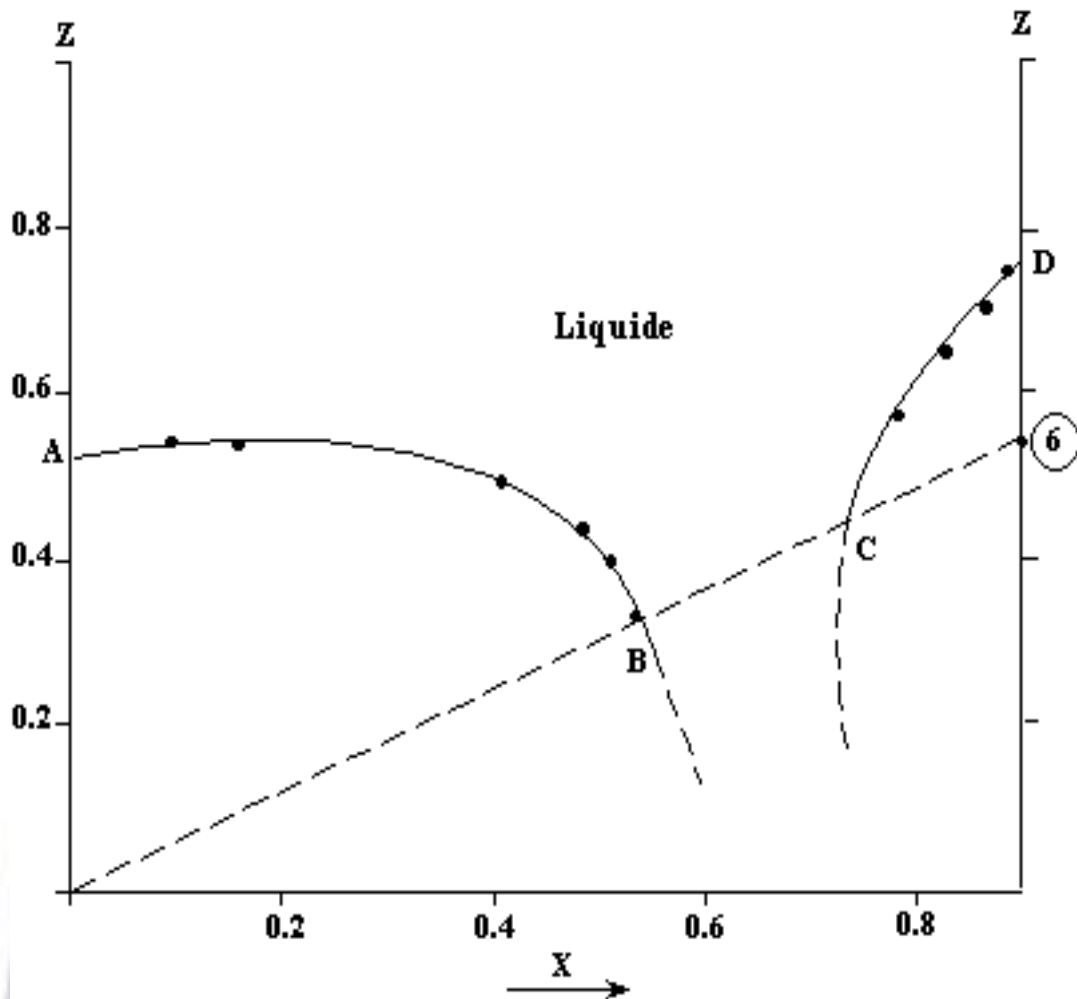


Figure 4 : Système quaternaire $Zn(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-NH_4(NO_3)-H_2O$ Isotherme $25^\circ C$

Coupe isopléthique : $U = -10/9 X + 100$

AB : Liquidus de $NH_4NO_3(IV)$;

CD : Liquidus de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

..... : trace du plan $Z = 0.5702 X + 0.2879 Y$

3.3. Coupe oblique $Z = 0.5702 X + 0.2879 Y$

La trace de cette coupe dans le diagramme spatial du système quaternaire est schématisée par la figure (2).

Cette coupe définit le plan qui correspond à la hauteur minimale en eau des mélanges obtenus à partir des produits de départ. En effet ces derniers étant l'hexahydrate du nitrate de zinc, le trihydrate du nitrate de cuivre et le nitrate d'ammonium, les mélanges dont la hauteur en eau est en dessous de ce plan ne sont accessibles que par une éventuelle évaporation de l'eau initialement contenue dans les hydrates.

Les coordonnées des points expérimentaux des différentes branches liquidus de cette coupe sont reportées dans le tableau (3) et les domaines traversés par cette coupe sont représentés sur la figure (5) qui représente la projection de cette coupe sur la base de composition en sels anhydres du système quaternaire.

Ces points sont obtenus par analyse conductimétrique par ajout d'une solution S à des mélanges convenablement choisis.

La solution S du système ternaire $Zn(NO_3)_2-NH_4NO_3-H_2O$ est liquide à température ambiante, ses coordonnées sont : $X = 70$; $U = 30$.



Tableau III. Système quaternaire $Zn(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-NH_4(NO_3)-H_2O$, Isotherme 25 °C, Coupe : $Z = 0.5702 X + 0.2879 Y$.

X	Y	U	Z	Phases solides en équilibre avec la solution saturée
47.5	12	40.5	30.54	(IV)
33	24.5	42.5	25.87	(IV)
41	17	42	28.27	(IV)
69.50*	0*	30.5*	40*	(IV)
53.5**	5.94**	40.56**	32.22**	(IV)
27***	31.5***	41.5***	24.46***	(2.5) + (IV)
29.1***	33.4***	37.5***	26.21***	(2.5) + ③
49	25	26	35.14	③
54	23.5	22.5	37.56	③
70.25***	20***	9.75***	45.81	③ + ⑥
80*	0*	20*	46.60*	⑥
75.6**	8.4**	16**	45.53**	⑥

③ : $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$; (2.5) : $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$; (IV) : $NH_4NO_3(IV)$; ⑥ : $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

* : Points obtenus du système ternaire $Zn(NO_3)_2-NH_4NO_3-H_2O$.

** : Points obtenus de la coupe isopléthique $U = -10/9 X + 100$.

*** : Points obtenus par extrapolation graphique des branches de solubilité.

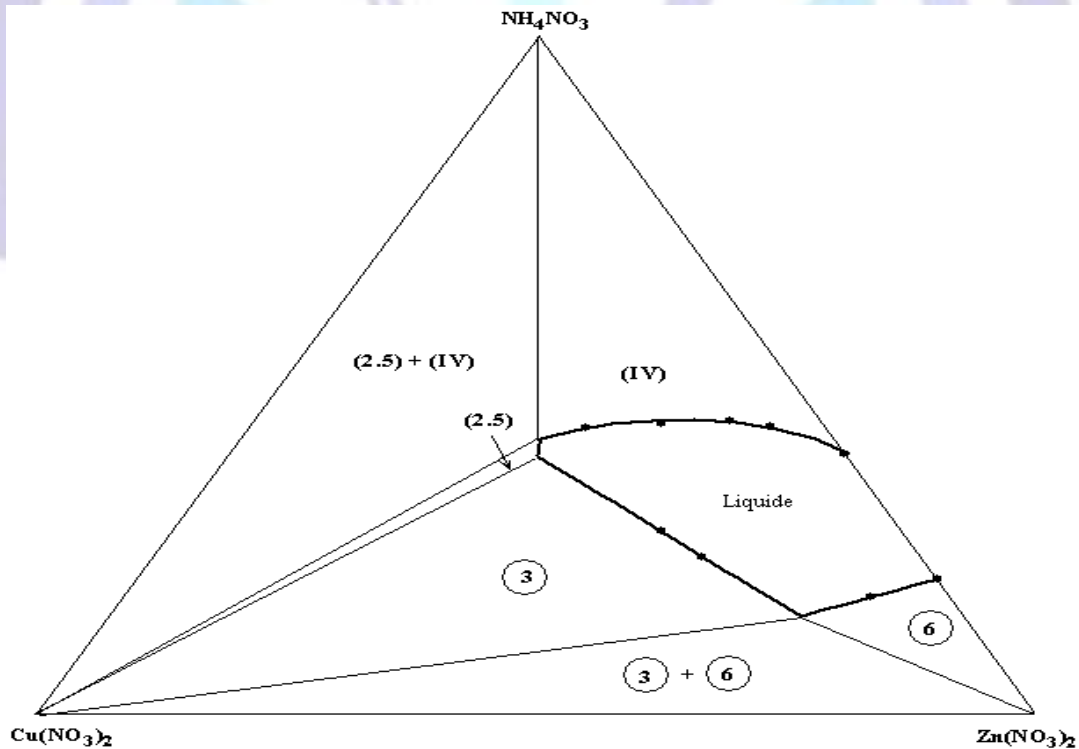


Figure 5 : Système quaternaire $Zn(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-NH_4(NO_3)-H_2O$ Isotherme 25°C



Projection du plan $Z = 0.5702 X + 0.2879 Y$ sur le plan des sels anhydres

③ : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; (2.5) : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

(IV) : NH_4NO_3 (IV) ; ⑥: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

3.4.Lignes monovariantes

L'intersection des branches de solubilité des différentes coupes isopléthiques définit des points monovariants dont les coordonnées sont rassemblées dans le tableau (4).

Tableau IV. Système quaternaire $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4(\text{NO}_3)\text{-H}_2\text{O}$, Isotherme 25 °C, Points monovariants.

X	Y	U	Z	Lignes monovariantes	Phases solides en équilibre avec la solution saturée
0*	85*	15*	55.2	$e_1\text{-}\square_3$	③ + (2.5)
22.5	41	36.5	29.5		③ + (2.5)
10	56	34	32.5		③ + (2.5)
0*	60*	40*	32.5	$e_2\text{-}\square_3$	(2.5) + (IV)
10	46.5	43.5	28.5		(2.5) + (IV)
16	41	43	27		(2.5) + (IV)
58*	42*	0*	65.5	$e_3\text{-}\square_1$	⑥ + ③
58.5	37.5	4	56		⑥ + ③
64	28	8	54		⑥ + ③
74	22	4	61.5	$e_4\text{-}\square_1$	⑥ + ⑥
71	21	8	55.5		⑥ + ⑥
77*	23*	0*	70		⑥ + ⑥

③ : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; (2.5) : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$; ⑥: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ anhydre; ⑥: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

* Points obtenus des systèmes ternaires limites.

Le report de ces résultats sur le diagramme triangulaire complète les résultats antérieurs apportés par l'étude des ternaires limite [3-5] permet le tracé des lignes monovariantes (figure 6).

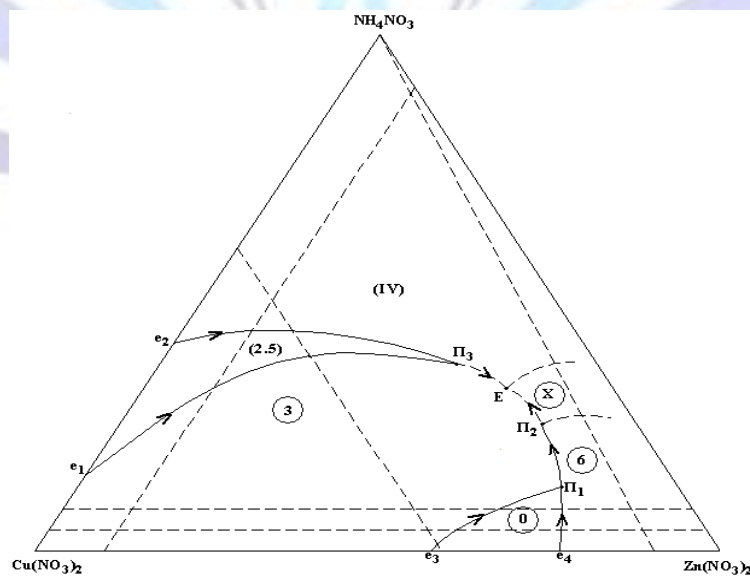


Figure 6 : Système quaternaire $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4(\text{NO}_3)\text{-H}_2\text{O}$ Isotherme 25 °C

Lignes monovariantes projetées sur le triangle des compositions en sels

--- : Lignes monovariantes en dessous du plan $Z = 0.5702 X + 0.2879 Y$

— : Lignes monovariantes en dessus du plan $Z = 0.5702 X + 0.2879 Y$

③ : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; ① : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ anhydre;

⊗ ; compose non identifié; ⑥: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Celles ci délimitent complètement les domaines de cristallisation de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ anhydre et partiellement les domaines de stabilité du $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{IV})$.

Nous pouvons distinguer deux sortes de lignes monovariantes, celles situées en dessus du plan $Z = 0.5702 X + 0.2879 Y$, dont nous avons défini les coordonnées des points monovariants. Et celles situées en dessous de ce plan . Ces dernières étant inaccessibles à partir des hydrates de départ, nous avons uniquement proposé une position plausible de ces lignes, homogène avec nos résultats expérimentaux.

L'intersection des lignes monovariantes nous a permis de définir deux transformations invariantes de type péritectique π_1 et π_3 dont les coordonnées obtenues graphiquement par extrapolation sont reportées dans le tableau (5).

Tableau V. Système quaternaire $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4(\text{NO}_3)\text{-H}_2\text{O}$, Isotherme 25°C, Points invariants.

Point invariant péritectique	Composition			
	X	Y	U	Z
π_1	70.5	20.5	09	46.10
π_3	39.5	23	37.5	29.14

L'étude conductimétrique de plusieurs mélanges de la coupe $U = 8$ [8], met en évidence un palier de hauteur en eau voisine de 45 . Ce dernier correspond probablement à une autre transformation invariante π_2 de type péritectique.

Par ailleurs, les lignes monovariantes $\pi_2\text{-E}$ et $\pi_3\text{-E}$ (figure 6) doivent converger vers les coordonnées d'une transformation invariante de type eutectique. Ces coordonnées se trouvent en dessous du plan $Z = 0.5702 X + 0.2879 Y$.

3.5.Caractérisation des phases solides

Afin de contrôler la nature des phases solides en équilibre avec les différentes solutions saturées, plusieurs mélanges de compositions convenablement choisies (figure 7), ont été maintenus séparément à 25 °C sous faible agitation pendant 10 jours.

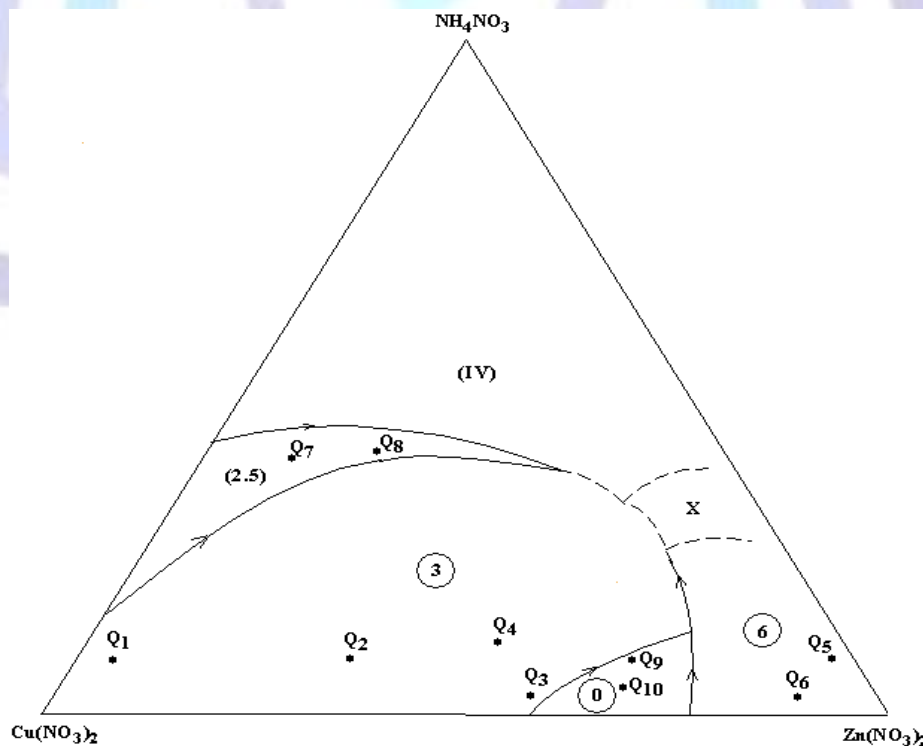


Figure 7 : Système quaternaire $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4(\text{NO}_3)\text{-H}_2\text{O}$ Isotherme 25°C



Position des points Q₁, Q₂, Q₃, Q₄, Q₅, Q₆, Q₇, Q₈, Q₉, Q₁₀

③ : Cu(NO₃)₂·3H₂O; (2,5) : Cu(NO₃)₂·2,5H₂O

IV : NH₄NO₃(IV) ; ⑥: Zn(NO₃)₂·6H₂O

Les mélanges obtenus se composent chacun d'une phase liquide en équilibre avec une phase solide. Les résultats des dosages chimiques de ces phases solides sont rassemblés dans le tableau (6).

Tableau VI. Isotherme 25 °C : Méthode des restes.

Mélange	[coordonnées massiques de Jänecke] Composition (%)				Nature de la phase dosée	Phase solide identifiée
	X	Y	U	Z		
Q ₁	5	87	8	55	cristaux	③
Q ₂	33	59	8	55	≈	③
Q ₃	57.5	41	1.5	55	≈	③
Q ₄	49	41	10	50	≈	③
Q ₅	90	2	8	60	≈	⑥
Q ₆	88.5	9.83	1.67	60	≈	⑥
Q ₇	10	50	40	30	≈	(2.5)
Q ₈	20	41	39	29	≈	(2.5)
Q ₉	65	27	8	53	≈	⊙
Q ₁₀	65.5	30.5	4	61.5	≈	⊙

③ : Cu(NO₃)₂·3H₂O; (2.5) : Cu(NO₃)₂·2.5H₂O ;

⊙: Cu(NO₃)₂ anhydre; ⑥: Zn(NO₃)₂·6H₂O

4.CONCLUSION

L'analyse des résultats des coupes précédentes et la projection des lignes monovariantes, sur le plan de base nous a permis de construire l'isotherme 25 °C du système quaternaire Zn(NO₃)₂-Cu(NO₃)₂-NH₄NO₃-H₂O qui est représentée en perspective cavalière sur la figure (8).

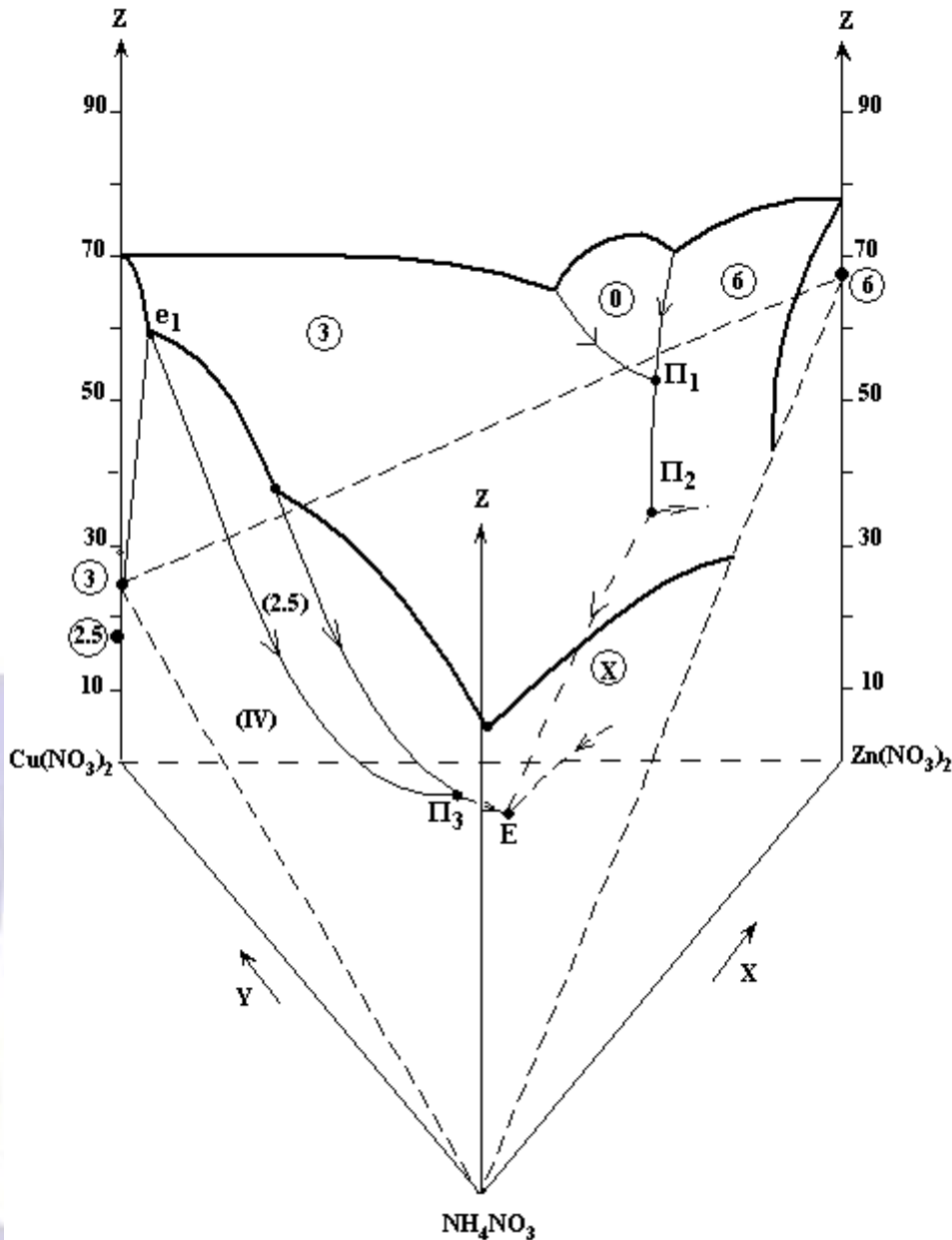


Figure 8 : Système quaternaire $Zn(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-NH_4NO_3-H_2O$ Isotherme $25^\circ C$

Diagramme spatial en perspective cavalière

⊙ : $Cu(NO_3)_2$ anhydre ; ③ : $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$

(2,5) : $Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$; ⊗ : composé non identifié

⑥ : $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; (IV) : NH_4NO_3 (IV)

A cette température cinq espèces chimiques stables se manifestent en fonction de la composition globale : $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; NH_4NO_3 (IV) ; $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$; $Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5 H_2O$ et $Cu(NO_3)_2$ anhydre dont le domaine de cristallisation est le plus restreint.

Toutes les phases solides qui se manifestent sont stœchiométriques et ne forment ni solution solide ni sels doubles dans le domaine de composition étudié.

5. RÉFÉRENCES

- [1] T. P. El'tsova , A. A. Kotsyuba , V. D. Parkhomenko et N. D. Kvas, Journal Vopr. Khim. Tekhnol., 53 (1978) 43-44.
- [2] L. Laallam , S. El Allali et M. Ferhat, Phys. Chem. News., 7 (2002) 117-122.



- [3] A. Ibnlfassi , K. El Kacemi et M. Kaddami, Phys. Chem.News., 14 (2003) 92-98.
- [4] A. Ibnlfassi , K. El Kacemi et M. Kaddami, J. Therm. Anal. Cal., 74 (2003) 341-347.
- [5] A. Ibnlfassi et M. Kaddami, J. Therm. Anal. Cal., 76 (2004) 775-782.
- [6] G. Meijer, Rec. Trav. Chim., 43 (1924) 397-8.
- [7] F. A. H. Schreinemakers , G. Berkhoff et K. Posthumus, Rec. Trav. Chim., 43 (1924) 508-11.
- [8] A. Ibnlfassi et M. Kaddami, J. Therm. Anal. Cal., (2005) sous presse.
- [9] R. Tenu , J. J. Counieux et R. Cohen-Addad, Bull. Soc. Chim. Fr., 82 (1979) 3-4.
- [10] R. Tenu et J. J. Counieux, Bull. Soc. Chim., 155 (1979) 5-6.
- [11] M. Kaddami, Thèse de Doctorat, Lyon, 1986, n°: 57-86
- [12] F. A. H. Schreinemakers, Z. Phys. Chim., 11 (1893) 76.
- [13] E. Jänecke, Z. Anorg. Chem., 51 (1906) 132.

