

Diagramme polythermique du système $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

M. Nadifiyine¹, E. Bel Madani², A. Mokhlisse¹ et B. Tanouti²

¹ *Laboratoire de Chimie Physique*

² *Laboratoire de Chimie du Solide minéral*

*Département de Chimie, Faculté des Sciences Semlalia, Université Cadi Ayyad,
Bd. Prince My Abdellah, BP. 2390, Marrakech, Maroc*

e-mail : nadifiyine@ucam.ac.ma

Abstract. The polythermal diagram of the ternary system $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ has been completed with two isotherms obtained at -15°C and 40°C by conductimetric analysis. One eutectic and one transitional transformation have been observed at -26°C and 6°C respectively.

1 INTRODUCTION

L'établissement des diagrammes d'équilibre est une étape importante dans l'étude des systèmes chimiques complexes. Il permet l'identification des composés existant et la caractérisation des domaines d'équilibre des différentes phases en présence.

Nous avons déjà établi dans un travail antérieur la partie comprise entre 0 et 25°C du diagramme polythermique du système $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [1]. Dans le présent travail nous complétons ce diagramme par deux nouvelles isothermes -15 et 40°C . La technique utilisée pour établir les isothermes est la conductimétrie. Les représentations sont données en pourcentages massiques.

2 L'ISOTHERME -15°C

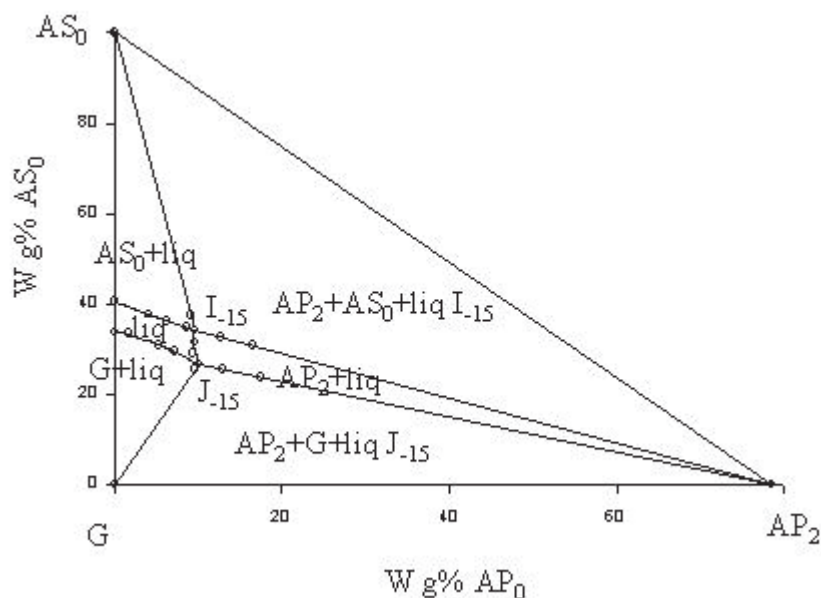
Les phases solides présentes à la température -15°C sont la glace (G), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (AP_2) et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (AS_0). Le tracé de l'isotherme (figure 1) montre l'existence de deux points monovariants I_{15} et J_{15} . Les valeurs de la solubilité correspondantes sont données dans le tableau 1.

Tableau 1. Valeurs de la solubilité à -15°C.

W g% AP ₀	W g% AS ₀	Wg%H ₂ O	Phases solides en équilibre avec la solution
0.00	33.82	66.18	G
1.71	33.43	64.86	"
5.40	30.63	63.97	"
7.34	29.37	63.29	"
9.67	25.61	64.72	G + AP ₂
12.95	25.52	61.54	"
17.47	23.68	58.85	"
9.55	31.43	59.02	AP ₂
9.45	29.01	61.54	"
9.33	37.33	53.34	AP ₂ + AS ₀
12.64	32.51	54.84	"
16.60	30.83	52.56	"
0.00	40.51	59.49	AS ₀
4.18	37.60	58.22	"
6.37	36.08	57.56	"
8.69	34.75	56.56	"

Coordonnées des points monovariants I₋₁₅ et J₋₁₅ obtenues par extrapolation

	W g% AP ₀	W g% AS ₀	Wg%H ₂ O	Phases solides en équilibre avec la solution
I ₋₁₅	9.71	34.05	56.24	AP ₂ + AS ₀
J ₋₁₅	10.12	26.56	63.32	AP ₂ + G

**Figure 1.** Isotherme -15 °C du système H₂O-(NH₄)₂HPO₄-(NH₄)₂SO₄AS₀ = (NH₄)₂SO₄ ; AP₀ = (NH₄)₂HPO₄ ; AP₂ = (NH₄)₂HPO₄·2H₂O ; G = Glace.

3 L'ISOTHERME 40°C

Un seul point monovariant I_{40} est observé au niveau de l'isotherme 40°C (tableau 2 et figure 2). Les phases solides présentant des équilibres stables avec la solution sont $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (AP_0) et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (AS_0).

Tableau 2. Valeurs de la solubilité à 40°C.

W g% AP_0	W g% AS_0	Wg%H ₂ O	Phases solides en équilibre avec la solution
44.20	0.00	55.80	AP_0
38.16	6.73	55.11	"
30.24	16.28	53.48	"
24.39	24.39	51.21	"
27.05	20.40	52.55	"
21.76	28.85	49.39	"
17.76	41.45	40.79	$\text{AP}_0 + \text{AS}_0$
19.43	36.09	44.47	"
24.98	30.53	44.49	"
28.93	28.93	42.13	"
18.01	33.45	48.54	AS_0
12.34	37.02	50.64	"
4.64	41.75	53.61	"
0.00	44.44	55.56	"

Coordonnées du point monovariant I_{40} obtenues par extrapolation

	W g% AP_0	W g% AS_0	Wg%H ₂ O	Phases solides en équilibre avec la solution
I_{40}	20.37	32.26	47.37	$\text{AP}_0 + \text{AS}_0$

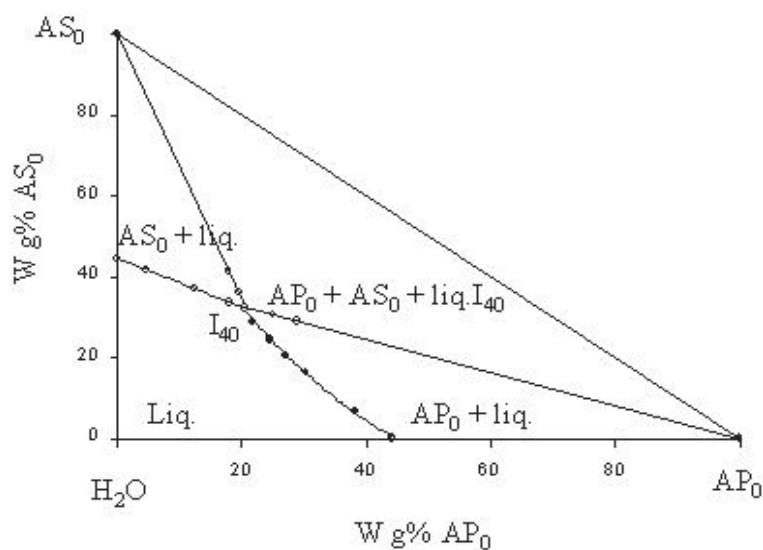


Figure 2. Isotherme 40 °C du système $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
 $\text{AS}_0 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; $\text{AP}_0 = (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

4 LE DIAGRAMME POLYTHERMIQUE

Le diagramme polythermique du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ présente quatre nappes de liquidus relatives à la glace, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Le diagramme est représenté en perspective cavalière sur la figure 3. Les coordonnées des points monovariants sont rassemblées dans le tableau 3.

Tableau 3. Equilibres Monovariants.

Monovariant	T (°C)	W g% (AP_0)	W g% (AS_0)	Phases solides	Réf.
e_2	-19,3	0	40,05	$\text{AS}_0 + \text{G}$	2
I_{-15}	-15	9,71	34,05	$\text{AP}_2 + \text{AS}_0$	Ce travail
J_{-15}		10,12	26,56	$\text{AP}_2 + \text{G}$	
e_1	-6,2	24,51	0	$\text{AP}_2 + \text{G}$	3
I_0	0	11,22	33,66	$\text{AP}_2 + \text{AS}_0$	1
I_{10}	10	13,85	33,74	$\text{AP}_0 + \text{AS}_0$	1
J_{10}		25,71	15,10	$\text{AP}_2 + \text{AP}_0$	
P'	12,6	38,5	0	$\text{AP}_2 + \text{AP}_0$	3
I_{25}	25	15,76	33,79	$\text{AP}_0 + \text{AS}_0$	1
I_{40}	40	20,37	32,26	$\text{AP}_0 + \text{AS}_0$	Ce travail

W g% (X) : Fraction massique de X.

L'extrapolation des lignes monovariantes a permis de déterminer les coordonnées des transformations invariantes E et P correspondant respectivement à un eutectique et une transformation transitoire dont les caractéristiques sont données dans le tableau 4.

Tableau 4. Equilibres Invariants.

Invariant	T (°C)	W g% (AP_0)	W g% (AS_0)	Equation de réaction
E	-26	8,10	34,25	$\text{AP}_2 + \text{AS}_0 + \text{G} \rightleftharpoons \text{liq.}$
P	6	12,80	33,50	$\text{AP}_2 + \text{AS}_0 \rightleftharpoons \text{AP}_0 + \text{liq.}$

5 CONCLUSION

Nous avons pu compléter le tracé du diagramme spatial du système $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en nous appuyant sur les résultats obtenus par l'étude de deux nouvelles isothermes situées à -15°C et 40°C . Le diagramme polythermique présente quatre nappes de solubilité relatives à la glace, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Deux transformations invariantes ont été mises en évidence : un eutectique à -26°C et une transformation transitoire à 6°C .

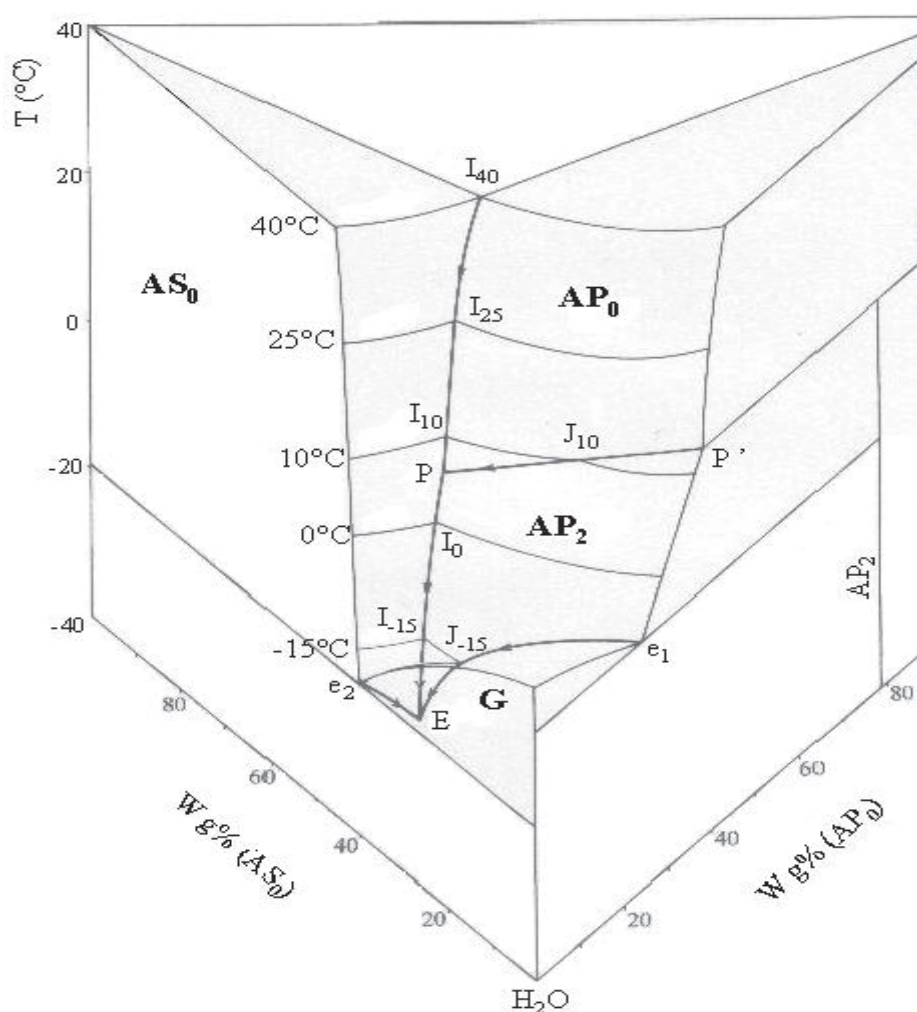


Figure 3. Diagramme polythermique du Système $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
 $\text{AS}_0 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; $\text{AP}_0 = (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; $\text{AP}_2 = (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; G = Glace.

Références

- [1] M. Nadifiyine, E. Bel Madani, A. Mokhlisse et B. Tanouti, *J. Solid State Chem.*, **156** (2001) 264.
- [2] M. Nadifiyine, E. Bel Madani, A. Mokhlisse et B. Tanouti, 9^{ème} Journées Internationales de la thermique, Bruxelles, Septembre 1999, pp 46-51.
- [3] M. Nadifiyine, R. Lazrak, B. Tanouti, A. Mokhlisse, J. Guion, R. Tenu, J. Berthet et J.J. Counieux, XXVIth International Conference on Vacuum Microbalance Techniques, Marrakech, April 1995 p 195.