



UNIVERSITE SOULTAN MOULAY SLIMANE
Faculté des Sciences et Techniques



Béni Méllal

N° d'ordre : 100 / 2016

Centre d'Etudes Doctorales : Sciences et Techniques

Formation Doctorale : Mathématiques et Physique Appliquées

THESE

Présentée par

Abderrahim BARROUG

Pour obtenir le Diplôme de

Doctorat

Spécialité : Chimie-Physique

Option : Diagrammes de Phases

***CONTRIBUTION A L'ETUDE DES DIAGRAMMES DE PHASES
DES SELS METALLIQUES***

Soutenue publiquement le 5 / 11 / 2016 devant le Jury :

Pr M.CHIGR	Faculté des Sciences et Technique, USMS, Béni Méllal	Président
Pr R.LBIBB	Faculté des Sciences et Technique, USMS, Béni Méllal	Rapporteur
Pr D.DAFIR	Ecole Supérieur de Technologie , USMBA, Fès	Rapporteur
Pr H.OULFAJRITE	Faculté des Sciences et Technique, USMS, Béni Méllal	Rapporteur
Pr M.BOULGHALLAT	Faculté des Sciences et Technique, USMS, Béni Méllal	Examineur
Pr A.JOUAITI	Faculté des Sciences et Technique, USMS, Béni Méllal	Examineur
Pr L.LAALLAM	Faculté des Sciences et Technique, USMS, Béni Méllal	Directeur de thèse

Dédicace

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance, c'est tous simplement que :

Je dédie cette thèse pour l'obtention du Diplôme de Doctorat :

À tous ceux et toutes celles qui m'ont accompagné et soutenu durant cette période.

À toute ma famille ainsi qu'à mes amis

À Monsieur A.JOUAITI et Madame L.LAALLAM qui n'ont pas cessé de m'encourager et me conseillée. Cette humble dédicace ne saurait exprimer mon grand respect et ma profonde estime.

Sommaire

Remerciements	
Introduction.....	1
Chapitre I : Etude théorique d'établissement des diagrammes de phases des systèmes ternaires basée sur les binaires limitrophes	
1.1. Introduction générale.....	4
1.2. Mode de représentation des systèmes ternaires.....	4
1.3. Détermination de la composition dans les systèmes ternaires.....	5
1.4. Méthodes d'étude des systèmes ternaires.....	8
1.4.1. Coupes isothermes.....	8
1.4.2. Coupes isopléthiques ou isoplèthes.....	8
1.5. Règle des phases de Gibbs.....	9
1.5.1. Diagrammes présentant une miscibilité totale.....	10
1.5.2. Diagrammes présentant un palier péritectique.....	11
1.5.3. Diagrammes présentant un palier eutectique.....	12
1.5.4. Diagrammes présentant des phases intermédiaires.....	13
1.5.5. Diagrammes présentant une lacune de solubilité à l'état liquide.....	14
1.6. Diagramme d'équilibre ternaire.....	15
1.6.1. Règle des phases en systèmes ternaires.....	15
1.6.2. Représentation spatiale des diagrammes ternaires.....	18
1.6.3. Diagramme ternaire présentant une miscibilité totale.....	22
1.6.4. Diagramme ternaire présentant une miscibilité limitée.....	23
1.6.5. Diagramme ternaire eutectique.....	26
1.6.6. Diagramme ternaire péritectique (Premier type).....	29
1.6.7. Diagramme ternaire péritectique (deuxième type).....	31
1.7. Étude théorique des quasi-binaires.....	34
1.7.1. Introduction	34

1.7.2. Diagramme hypothétique présentant un composé défini D issu..... d'un binaire limitrophe	34
1.7.3. Existence d'un composé ternaire.....	39
1.8. Conclusion.....	40
 Chapitre II : Choix du système d'étude (Zn, Cu, Al) représentation de ses binaires limitrophes	
A- Système H ₂ O-Cu (NO ₃).....	42
1-Propriétés des hydrates du nitrate de Cuivre	
B- Système H ₂ O-Zn (NO ₃) ₂	47
1. Diagramme des équilibres solide-liquide.....	47
2. Propriétés des hydrates du nitrate de Zinc.....	48
C- Système H ₂ O Al(NO ₃) ₃	53
1- Diagramme des équilibres solide-liquide.....	53
2. Propriétés des hydrates du nitrate d'Aluminium.....	54
 Chapitre III: Techniques d'étude des équilibres entre phases	
Analyse conductimétrique	59
Etude d'une isotherme d'un ternaire H ₂ O-A-B.....	60
1-1.Toutes les phases sont stœchiométriques.....	60
1-2 Manifestation d'une zone de cristaux mixtes.....	62
2-Etude d'une isotherme d'un système quaternaire ou d'ordre supérieur	66
*Dispositif expérimental.....	66
*Conduite d'une mesure.....	67
 Chapitre IV: Etude expérimentale	
1- Système Ternaire Al (NO ₃) ₃ -Cu (NO ₃) ₂ -H ₂ O.....	72
1-1-Isothermes 10 et 20°C.....	72
1-2- Isothermes 30,40 et 50°C.....	76
1-3- Conclusion.....	80
2- Système Zn(NO ₃) ₂ -Cu(NO ₃) ₂ -H ₂ O.....	81
2-1-Isotherme 10°C.....	81

2-2-Isotherme 30°C.....	83
2-3-Conclusion.....	88
3 - Diagramme de phase du système quaternaire Al (NO ₃) ₃ -Cu (NO ₃) ₂ -Zn (NO ₃) ₂ -H ₂ O à 10°C	
3. 1. Système ternaire H ₂ O-Cu (NO ₃) ₂ -Zn (NO ₃) ₂	89
3. 2. Système ternaire H ₂ O-Al (NO ₃) ₂ -Cu (NO ₃) ₂	91
3. 3. Système ternaire H ₂ O-Zn (NO ₃) ₂ -Al (NO ₃) ₃	93
3. 4. Système quaternaire H ₂ O-Zn (NO ₃) ₂ -Al (NO ₃) ₃ -Cu (NO ₃) ₂	95
-Section isoplèthe: [Zn (NO ₃) ₂ / 2Al (NO ₃) ₃ -Cu (NO ₃) ₂].....	96
Conclusion générale.....	99
Références bibliographiques.....	101

Remerciements

Cette mémoire de thèse vient scientifiquement et symboliquement marquer la fin d'une première phase dans mon parcours de recherche, et préparer l'avenir. Il est le fruit d'un travail individuel mais également de nombreuses collaborations et d'une dynamique collective importante. A cette occasion, je tiens à remercier l'ensemble des personnes qui ont contribué à la richesse humaine et professionnelle de ces travaux, ainsi que les personnalités qui ont accepté de participer à la préparation et à la soutenance de cette thèse.

Par ces quelques lignes, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse, en espérant n'avoir oublié personne...

Je tiens à remercier spécialement mon directeur de thèse **Pr Latifa LALLAAM**. Je vous remercie d'avoir cru en mes capacités, pour le temps et la patience que vous m'avez accordés tout au long de ces années en me fournissant d'excellentes conditions logistiques. Je garderai dans mon cœur votre générosité, votre compréhension et votre efficacité. Pour tout ce que vous m'avez donné, je vous remercie très sincèrement.

Je tiens à remercier mon Co-encadrant de thèse le **Pr Ahmed JOUATI** d'avoir bien assuré la direction de mes travaux de thèse. Merci pour votre gentillesse, votre patience et vos précieux conseils. J'ai beaucoup apprécié travailler à vos côtés tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Je garde toujours beaucoup de plaisir à discuter avec vous et à bénéficier de vos conseils.

J'exprime également ma gratitude aux membres du jury, qui m'ont honoré en acceptant de juger ce modeste travail.

Enfin je tiens à remercier l'ensemble du corps enseignant de la FST Béni Mellal.

Introduction

Les mélanges d'oxydes multimétalliques sont largement utilisés en catalyse ; Ils sont des précurseurs très intéressants pour l'élaboration de catalyseurs caractérisés par une haute activité et une grande durabilité.

Ces mélanges peuvent être obtenus par décomposition thermique de nitrates métalliques qui mènent à des solides de structure spinelle (ZnAl_2O_4 , NiAl_2O_4 , CuAl_2O_4) [1,2,3].

L'oxyde de zinc agit comme stabilisateur de catalyseur dans $\text{CuO-ZnO/Al}_2\text{O}_3$. Ces solides sont employés dans les réactions eau-gaz à basse température [4, 5,6], dans la CO-oxydation par O_2 [7], dans la synthèse du méthanol [8] et dans la synthèse du diméthyle éther par le méthanol [9].

La fonction principale de ces matériaux appelés stabilisateurs de catalyseurs est de prévenir ou d'inhiber toute interaction métal-support [10].

L'élaboration rationnelle d'oxydes métalliques mixtes à partir des sels des métaux correspondants nécessite une bonne connaissance des équilibres entre phases dans les systèmes ainsi constitués.

En effet, on suit pour un ensemble de mélanges polyphasés (liquide+solides) de composition globale convenablement choisie, la variation de la conductivité de la phase liquide en fonction de la dilution du mélange initial.

Pour cela on fait appel à deux techniques de base :

- La conductimétrie
- La méthode des ensembles et des restes

Ces techniques offrent un moyen rapide et sûr pour établir les isothermes dans un diagramme de phase et permettent souvent de limiter les domaines d'existence de chaque phase.)

Pour ce faire, nous avons subdivisé notre travail comme suit :

Dans le premier chapitre de ce mémoire est présentée une étude théorique d'établissement des diagrammes de phases des systèmes ternaires basée sur les binaires limitrophes.

Le choix du système d'étude (Zn, Cu, Al) et présentation de ses binaires limitrophes sont présentées au deuxième chapitre.

Le troisième chapitre sera consacré aux techniques d'étude des équilibres entre phases.

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le quatrième chapitre.

CHAPITRE I

Etude théorique d'établissement des diagrammes de phases des systèmes ternaires basée sur les binaires limitrophes

I.1 Introduction générale

La grande majorité des systèmes comporte plus de trois éléments d'où l'appellation systèmes poly constitués. L'étude des diagrammes de phases de ces systèmes est très souvent une tâche lourde et demande énormément de moyens expérimentaux. La difficulté est d'autant plus grande que l'ordre du système est élevé,

Notre travail étant consacré à l'étude des systèmes ternaires, nous avons consacré ce chapitre aux traces des diagrammes de phases ternaire en se basant sur les binaires limitrophes.

I.2 Mode de représentation des systèmes ternaires

Les diagrammes ternaires sont représentés dans l'espace par la combinaison de trois diagrammes binaires formant entre eux un prisme droit (figure I, 1). Un point représentatif M se projette sur le triangle de base en m : la longueur mM mesure la température, les hauteurs abaissées de m sur les côtes du triangle les concentrations des trois constituants. Les sommets du triangle correspondent à ses constituants purs. Ce type de représentation constitue le diagramme polythermique du ternaire. Dans la pratique, il est plus commode de représenter le diagramme polythermique en projection sur le plan des compositions. Seules les nappes du liquidus sont projetées. Ceci permet une représentation simplifiée du système ternaire et des transformations invariantes [1].

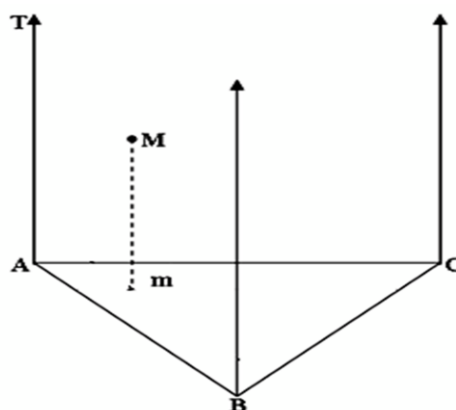


Figure I.1 : Mode de représentation des diagrammes ternaires

Si le diagramme est compliqué dans un des angles, il est avantageux de prendre comme base un triangle isocèle afin de dilater les échelles de concentration de deux éléments (figure I.2). Enfin, pour des cas où l'on ne s'intéresse qu'aux mélanges riches en un élément A, on choisit souvent un triangle rectangle (figure I.3), ce qui revient à porter X_B et X_C en coordonnées cartésiennes à partir du point A

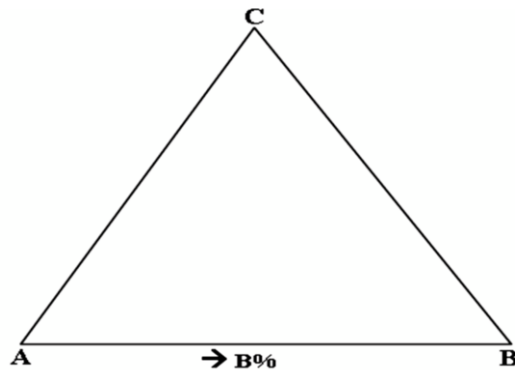


Figure I.2 : Représentation des systèmes ternaires dans un triangle isocèle

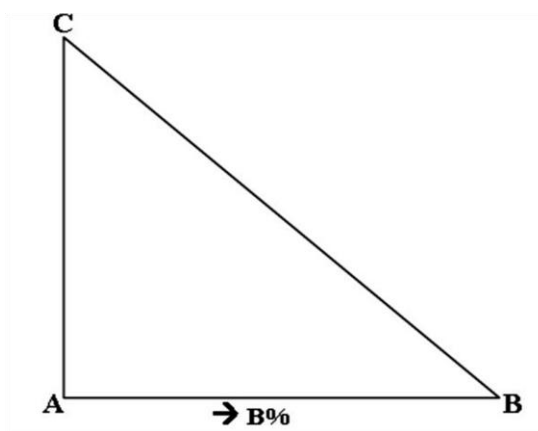


Figure I.3 : Représentation des systèmes ternaires dans un triangle rectangle

I.3. Détermination de la composition dans les systèmes ternaires

Une phase sera définie par ses concentrations X , Y , Z en chacun des éléments A, B et C respectivement. Les concentrations sont liées par les relations:

En pourcentage : $X + Y + Z = 100$

En fraction : $X + Y + Z = 1$

La représentation la plus commode pour les concentrations, dans le plan horizontal, utilise une grille triangulaire équilatérale (figure I,4). Il existe plusieurs façons de lire les concentrations sur cette grille. Pour un point M par exemple, les compositions X , Y , Z en A , B et C sont proportionnelle aux distances du point M aux côtes du triangle ABC .

Dans le triangle équilatéral ABC , la somme des trois distances du point M aux trois côtes ne dépend pas de la position du point M dans ce triangle, et qu'elle est égale à la hauteur AH de ce triangle (figure I,4) c'est la méthode des perpendiculaires [1].

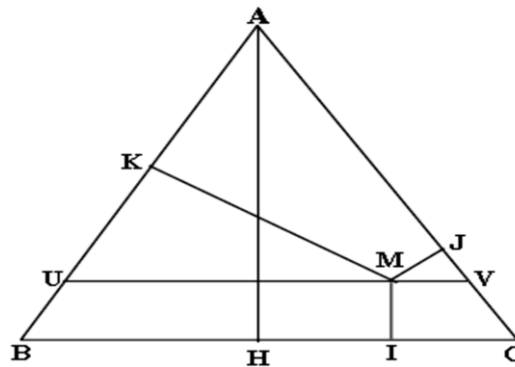


Figure I.4 : Détermination de la composition d'un mélange M : Méthode des perpendiculaires

$$MI + MJ + MK = AH$$

Si cette longueur AH est prise pour unité de mesure, alors:

$$MI + MJ + MK = 1$$

Et :

$$X = MI \text{ (concentration en } A)$$

$$Y = MJ \text{ (concentration en } B)$$

$$Z = MK \text{ (concentration en } C)$$

X , Y , et Z sont les fractions massique ou atomiques du mélange représenté par le point M . Si l'on utilise les pourcentages, il faut multiplier ces valeurs par 100, et leur somme est égale à 100. Les lignes parallèles à un côté du triangle, BC par exemple, représentent l'ensemble des mélanges qui ont la

même composition en l'un des espèces (*A* dans l'exemple choisi). Sur ces parallèles, les points sont en effet tous équidistants du côté *BC*. Par exemple, les points de la ligne *UV* (figure I,4) représentent les mélanges ayant tous la même teneur en *A*, mais des compositions variables en *B* et en *C*, depuis 0% de *C* en *U* (mélange de *A* et *B*) jusqu'à 0% de *B* en *V* (mélange de *A* et *C*).

Pour graduer de telles lignes en composition de *B* et *C*, il est alors plus commode d'utiliser une représentation où les compositions en *A*, *B* et *C* sont repère sur les côtés du triangle (figure I,4).

Sur les côtes correspondant aux mélanges binaires *AB*, *AC*, et *BC*, sont reportées les mêmes graduations que sur l'axe des concentrations d'un diagramme binaire normal. Si le point *M* (figure I,5) est mené sur les parallèles des trois côtés, il est alors possible de définir trois points *P*, *Q*, *R* tels que :

$$\frac{MR}{MI} = \frac{MQ}{MK} = \frac{MP}{MJ}$$

Comme : $MR = CP$, $MP = AQ$, $MQ = BR$, Ces relations deviennent :

$$\frac{CP}{MI} = \frac{AQ}{MJ} = \frac{BR}{MK}$$

Par conséquent *MI*, *MJ* et *MK* sont respectivement proportionnels au concentration en *A*, *B* et *C*, il apparaît finalement que : *CP*, *AQ*, *BR* sont aussi respectivement proportionnels aux teneurs en *A*, *B* et *C* du mélange représenté par le point *M*. Par conséquent, pour lire la teneur du mélange représenté par un point *M*, en un élément donné, il faut mener par ce point la parallèle au côté opposé au sommet représentant cet élément, et lire cette teneur sur la graduation correspondant à cet élément [2,3].

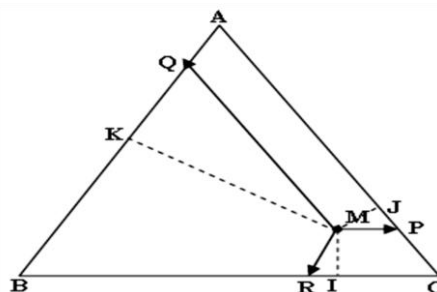


Figure I.5 : Méthode de détermination de la composition d'un point *M* : méthodes des parallèles issues de *M*.

1.4. Méthodes d'étude des systèmes ternaires [41]

Le diagramme d'équilibre d'un système ternaire peut être établi soit par la méthode des coupes isoplèthes, soit par celle des coupes isothermes.

1.4.1. Coupes isothermes

Une coupe isotherme est l'intersection du diagramme poly thermique avec un plan isotherme (figure I,6). Ce sont les coupes du diagramme parallèles au plan de composition, à une température imposée T_0 . Dans le diagramme ternaire, ces coupes contiennent en vraie grandeur les segments de conjugaison. Elles représentent également en vraie grandeur les triangles triphasés et même les invariants eutectiques, péritectiques et quasi péritectiques qui sont situés dans les coupes planes isothermes du diagramme, à la température de l'équilibre invariant.

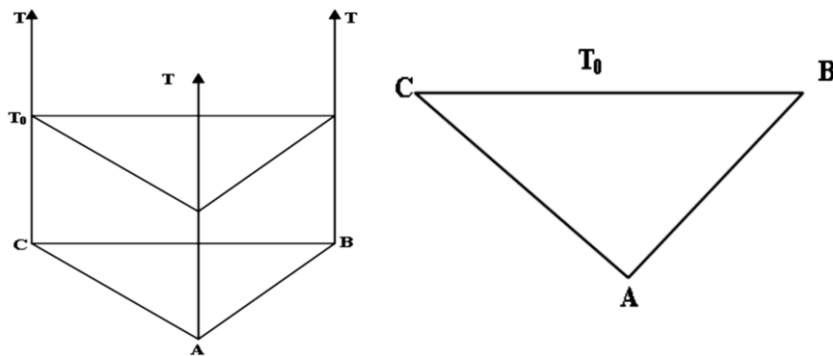


Figure I.6 : Section isotherme du diagramme poly thermique

1.4.2. Coupes isopléthiques ou isoplèthes

La définition exacte du terme «coupe isoplèthe» d'un diagramme multi constitué ne figure pas explicitement dans les ouvrages spécialisés.

Le terme isoplèthe vient du grec « plèthore » qui signifie plénitude mais qui est pris ici au sens d'abondance constante d'un constituant. Au sens strict, la coupe isoplèthe d'un diagramme ternaire correspond donc à la condition imposée : fraction molaire $x_i = \text{constante}$ ou fraction massique $w_i = \text{constante}$.

Une coupe isoplèthe d'un diagramme ternaire est toute coupe plane qui établit une relation linéaire entre deux variables de composition. Les coupes isoplèthes les plus utilisées en pratique sont, d'une part, les coupes

parallèles a une face binaire du diagramme ($x_i = \text{constante}$) et, d'autre part, celles qui passent par l'un des trois corps purs.

Les figures I,7 et I,8 montrent les traces de ces coupes isoplèthes sur le triangle de composition.

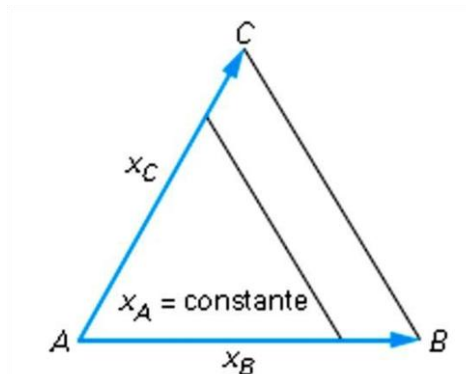


Figure I.7: Trace d'une coupe isoplèthe ($X_A = \text{Cont.}$) dans un triangle de Gibbs.

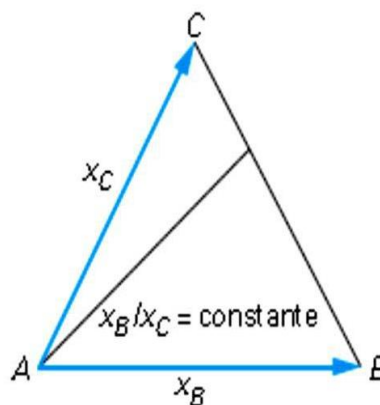


Figure I.8 : Trace d'une coupe isoplèthe ($X_B/X_C = \text{constante}$) dans un triangle de Gibbs.

1.5. Règle des phases de GIBBS [31]

Un équilibre thermodynamique au sein d'un système élaboré avec c constituants indépendant peut s'établir avec φ phases en coexistence. L'équilibre est parfaitement défini si l'on connaît la composition chimique dans toutes les phases, la pression et la température, cela représente un total de $\varphi(c-1)$ variables de composition chimique et deux variables intensive P et T . Ces variables ne sont pas indépendantes, c'est ce que l'on appelle la règle des phases de Gibbs qui dénombre parmi ces variables le nombre V de variables indépendantes. En effet, chaque équilibre individuel entre deux

phases impose entre ces variables c équations indépendantes. Avec ϕ phases au total on obtient ainsi $c(\phi-1)$ équations d'équilibre. La variance du système est donc :

$$V = \phi(c-1) + 2 - c(\phi-1) = c + 2 - \phi \quad (I-1)$$

Equation dans laquelle 2 représente les variables intensives (pression et température). Si l'on fixe la pression à une valeur constante la variance diminue d'une unité.

$$P=P_0 \quad V = c + 1 - \phi \quad (I-2)$$

• **Règle de Gibbs et diagrammes de phase binaires :**

Pour représenter graphiquement les diagrammes de phases, il convient de réduire le nombre de variables de façon à disposer de représentations à deux dimensions. La relation (I-2) montre qu'il est possible d'écrire la règle de phase de Gibbs en bloquant la pression à une valeur constante :

$$V = 3 - \phi$$

Ce qui conduit à une représentation plane.

Dans le plan à deux axes, x en abscisse et T en ordonnée, les domaines monophasés ($V=2$) occupent des portions de surface ; les domaines biphasés ($V=1$) sont des fuseaux plans compris entre leurs deux lignes conjuguées limitrophes et les domaines à trois phases, qui correspondent à $V=0$, sont des segments isothermes appelés paliers invariants, sur lesquels trois points fixes représentent les compositions des trois phases invariantes en équilibre et auxquels aboutissent les lignes conjuguées monovariantes situées au-dessus et en dessous de palier. Il n'y a jamais plus de trois phases coexistantes.

I.5.1. Diagrammes présentant une miscibilité totale

Il est plus rare que deux métaux soient solubles en toute proportion à l'état solide car l'introduction d'un atome étranger dans le réseau d'un métal apporte des perturbations.

Les couples des métaux solubles en toutes proportions se trouvent parmi les éléments de diamètres atomiques voisins et de même valence. Ainsi l'argent ($d_a=2.883 \text{ \AA}$) et l'or ($d_a=2.878 \text{ \AA}$) tous deux monovalents.

La maille d'une telle solution est du même type que celle des métaux alliés, c'est-à-dire cubique à faces centrées, mais dans cette maille tous les atomes ne sont plus identiques. Ainsi dans une solution contenant 25 at. % d'or, un certain nombre d'atomes de cet élément ont pris la place des atomes d'argent. D'ailleurs, toutes les mailles d'un cristal de cette solution ne contiennent pas la même proportion d'atomes d'or.

Dans ce type de mélange le métal pur se solidifie à une température déterminée, caractéristique de ce métal. Un mélange au contraire possède un intervalle de solidification dont la grandeur dépend de sa composition. A une température T comprise dans cet intervalle, il y a donc deux phases en présence dans le mélange, une solution liquide et une solution solide. L'expérience montre que ces deux phases ont des compositions chimiques très différentes. Dans le plan (T, x) les points représentatifs de ces deux phases décrivent donc deux courbes L et S qu'on appelle liquidus et solidus (Fig .I.9).

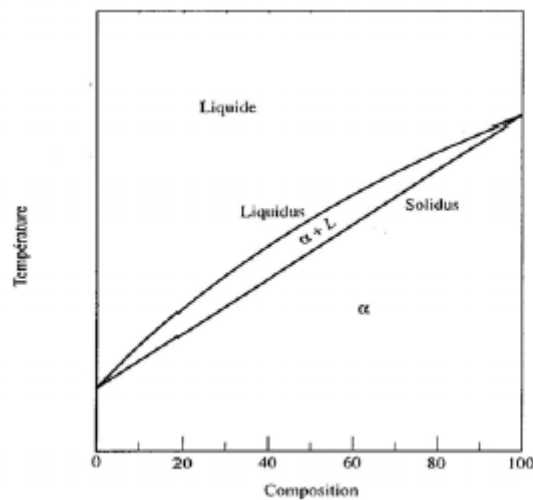


Figure I.9 : Diagramme de phase binaire présentant une miscibilité totale.

1.5.2. Diagrammes présentant un palier péritectique

Ce type de diagramme présente une réaction invariante ($c=2$, $\varphi=3$, $V=0$), l'équilibre de trois phases dans un système binaire n'étant possible qu'à une température T_p , les points figuratifs de chacune de ces phases doivent être sur une même droite horizontale (température constante) que l'on appelle le palier péritectique.

Dans le plan (T, x) du diagramme de phases il existe deux courbes conjuguées (Fig. I.10) qui délimitent les domaines à une phase (α ou β) et un domaine de deux phases. Tout alliage, dont le point figuratif tombe à l'intérieur de ce domaine, est un mélange de cristaux α et cristaux β . Ces deux sortes de cristaux étant faciles à distinguer au microscope. A chacune des solutions solides α et β correspond une branche de liquidus et une branche de solidus. Les deux branches de liquidus se coupent en un point P . A cette température, trois phases sont en équilibre, une solution liquide représentée par le point P et deux solutions solides représentées par les points S_1 et S_2 .

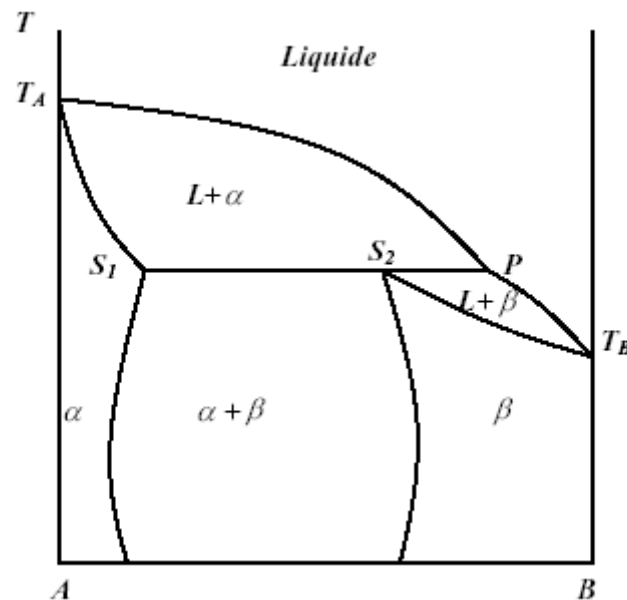


Figure I.10 : Diagramme de phases binaire périclectique.

1.5.3. Diagrammes présentant un palier eutectique

La réaction eutectique correspond aussi à un système invariant. Dans le diagramme périclectique, le liquidus s'élève du point de fusion de l'un des deux constituants et présente une discontinuité à la température périclectique. Par contre dans un diagramme eutectique, le palier eutectique est au-dessous des températures de fusion des deux éléments purs.

Il n'est pas possible cependant de prévoir l'influence d'un soluté sur la température de solidification d'un solvant. Dans bien des cas la présence d'un élément dans un métal abaissent la température de solidification même si cet élément est plus réfractaire que le métal de base. Donc aux deux extrémités du diagramme, on retrouve deux fuseaux analogues aux précédents, mais ici les deux liquidus se rencontrent en un point E dont la température est inférieure aux points de fusion des deux éléments purs (Fig. I.11).

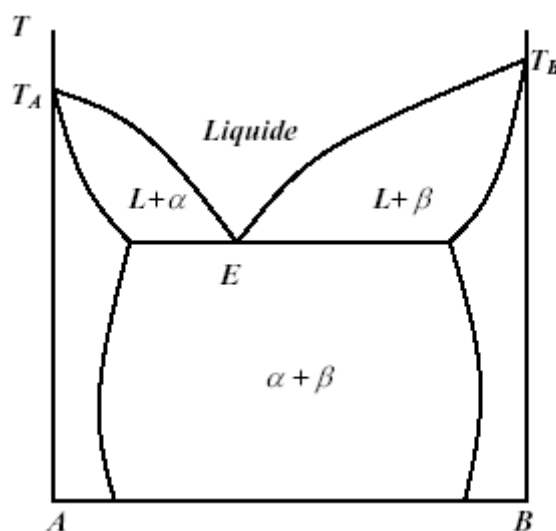


Figure I.11 : Diagramme de phases binaire eutectique.

1.5.4. Diagrammes présentant des phases intermédiaires

Les systèmes binaires de deux métaux A et B peuvent contenir suivant leur composition, non seulement une solution solide riche en A ou une solution solide riche en B, mais encore une phase intermédiaire dont le domaine n'aboutit pas à une verticale extrême du diagramme. Lorsqu'on allie deux métaux on peut obtenir des phases intermédiaires qui ont des domaines d'existence assez larges.

Le cas des systèmes de cuivre et de zinc, dont les diamètres atomiques sont voisins, a été particulièrement étudié. En plus des deux phases

terminales α isomorphe au cuivre et η isomorphe au zinc, le diagramme révèle l'existence de quatre phases intermédiaires stable dans un domaine de température très étendu (Fig. I. 12) . La première β est cubique centré, son domaine contient la composition équiatomique. Pour cette composition, elle est ordonnée au-dessous de 470 °C et se représente par β' . La maille de la seconde, γ , est cubique géante et contient 52 atomes, elle peut être considérée comme formée de 27 maille β avec disparition de deux atomes. La troisième ϵ est hexagonal compact, tandis que la phase δ n'est stable que dans un intervalle de température limité.

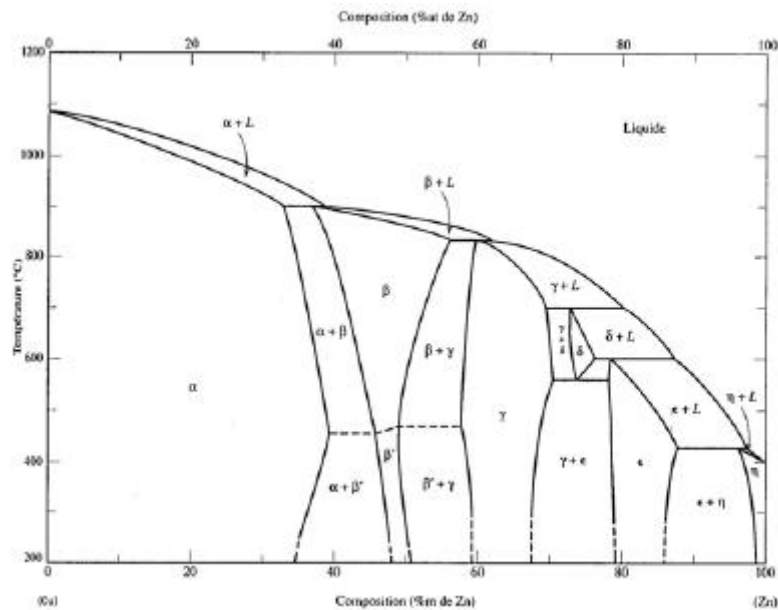


Figure I.12 : Diagramme de phases cuivre-zinc .

1.5.5. Diagrammes présentant une lacune de solubilité à l'état liquide

Nous avons supposé jusqu'à présent que les deux métaux à l'état liquide étaient solubles en toutes proportions. Or, il existe des mélanges qui se séparent en deux liquides dans certaines limites de concentrations et de températures. Le plus souvent, chaque métal peut dissoudre une certaine quantité de l'autre de sorte que les deux couches sont des solutions diluées de A dans B et de B dans A . l'insolubilité totale est d'ailleurs théoriquement impossible, mais dans certain cas, rares d'ailleurs, comme celui du système (Pb-Al) on s'en rapproche beaucoup.

L'équilibre de deux phases liquides est régi, comme celui de deux phases solides, par deux courbes conjuguées. La solubilité réciproque augmente avec la température et l'on admet que pour une température critique, les deux liquides ont la même composition. La figure I.13 présente un exemple des diagrammes binaires présentant une miscibilité partielle à l'état liquide.

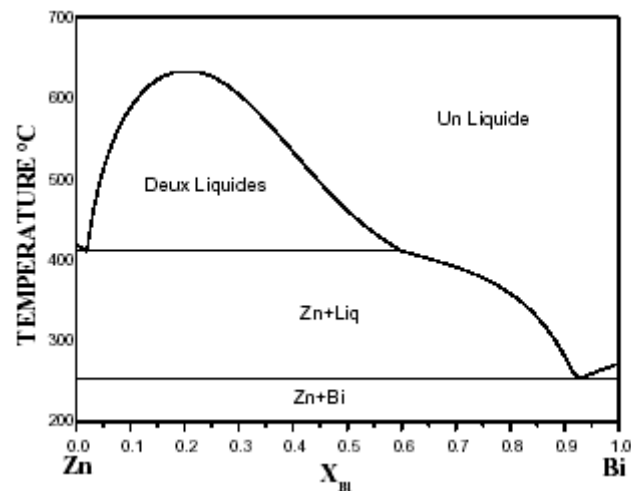


Figure I.13 : Diagramme binaire (Bi-Zn) avec miscibilité partielle en phase liquide.

I.6. diagramme d'équilibre ternaire

Les diagrammes ternaires sont des représentations dans l'espace par la combinaison de trois diagrammes binaires formant entre eux un prisme droit.

I.6.1. Règle des phases en systèmes ternaires

Les variables intensives qui définissent l'état du système sont la température T et les concentrations x_A et x_B de deux éléments dans les diverses phases (x_C est automatiquement fixé puisque $x_A + x_B + x_C = 1$).

Avec trois constituants A , B et C la règle des phases donne pour la variance :

$$V = 4 - \phi \quad (\text{I-4})$$

Ce qui conduit à prévoir quatre cas :

- **Domaine monophasé** : La monophasée d'un système ternaire est de variance $V=3$, elle occupe une fraction de volume dans l'espace du diagramme. Elle se trouve bordée par diverses surfaces qui correspondent à l'apparition d'une seconde phase au sein du système en équilibre.

- **Domaine biphasé** : En système biphasé la variance est $V = 2$, ce qui signifie qu'à toute température fixée, chacune des deux phases en équilibre occupe encore un espace monodimensionnel, c'est-à-dire une courbe plane isotherme.

Pour un liquide L en équilibre avec un solide S , il existe quatre variables de composition chimique pour fixer la position de ces deux phases dans le plan de composition. On peut choisir dans ce cas x_A^S et x_B^S et pour le solide x_A^L et x_B^L pour le liquide. Mais parmi ces quatre variables, une seule reste indépendante lorsque la température est fixée.

Cela signifie que si l'on choisi une valeur pour l'une d'entre elles les trois autres sont déterminées : les équilibres biphasés sont donc constitués par des bipoints, appelés segments de conjugaison ou conodes et qui s'appuient à chaque température sur deux courbes conjuguées isothermes et isobares (Fig. I.14), lesquelles engendrent deux surfaces conjuguées lorsque la température varie. Les espaces biphasés occupent donc dans le diagramme un volume constitué d'une infinité de bipoints isothermes et isobares.

- **Domaine triphasé** : En système triphasé, la variance $V = 1$ n'accorde plus qu'un seul degré de liberté à chacune des trois phases. Si l'on fixe la température, les trois phases sont donc fixées, elles forment un triangle isotherme et isobare. En variant la température chacune des phases décrit dans le diagramme une courbe gauche et le système triphasé occupe un tube gauche qui se pince sur les trois courbes limitrophes (Fig. I.15).

- **Domaine quadriphasé** : Le système quadriphasé est invariant, il forme soit un quadrilatère isotherme et isobare lorsque chaque phase est extérieure au triangle formé par les trois autres, soit un triangle avec un point intérieur relié aux trois sommets par trois conodes (Fig. I.16).

Le tableau I.1 résume ces diverses possibilités diagrammatiques.

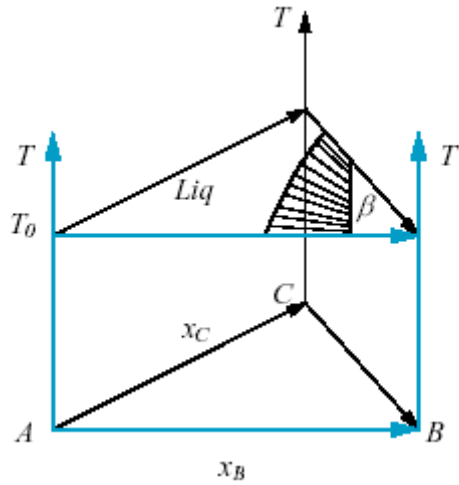


Figure I.14 : Coupe isotherme dans un domaine biphasé.

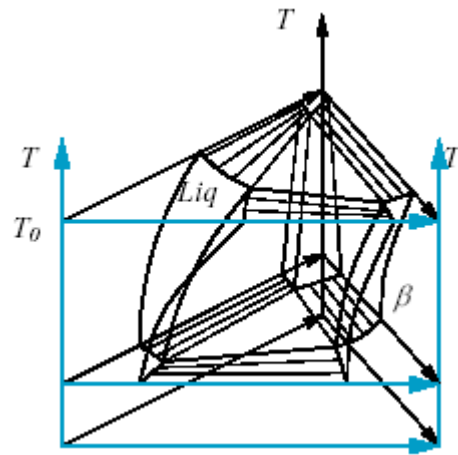


Figure I.15 : Domaine triphasé dans un alliage ternaire

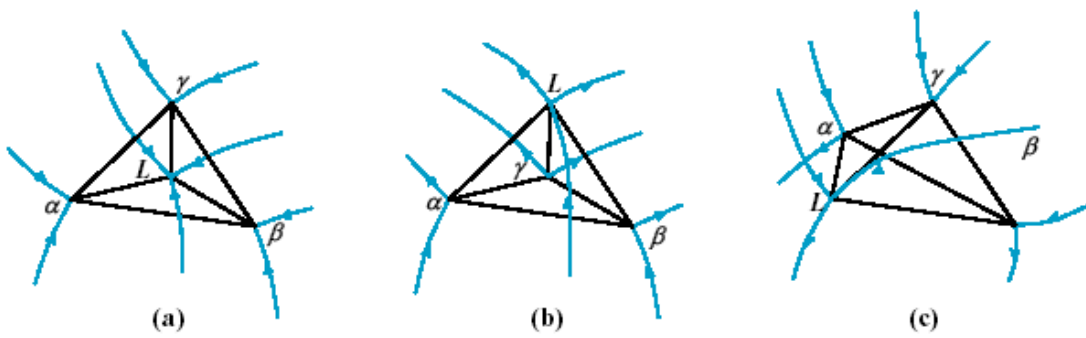


Figure I.16 : Equilibres invariants à quatre phases dans un système ternaire.

(a) eutectique (b) péritectique (c) quasi péritectique

Tableau I.1 : Situations diagrammatiques des divers domaines d'un alliage ternaire.

Nombre de phases coexistantes	Variance du système	Topologie du domaine dans le diagramme
1	3	Volume dans l'espace T, x_A, x_B
2	2	Volume constitué d'une infinité de bipoints isotherme isobares (appelés conodes) et qui s'appuient sur deux surfaces conjuguées bordant chacune une monophasé.
3	1	Volume constitué d'une infinité de triangles isothermes isobares, dont chaque coté borde un domaine biphasé et dont les sommets décrivent trois courbe gauches.
4	0	Quadrilatère plan isobare ou triangle isotherme isobare contenant un point intérieur relié aux trois sommets par trois conodes

1.6.2. Représentation spatiale des diagrammes ternaires

1.6.2.1. Axes des compositions chimiques

Considérons un système formé à partir des trois constituants purs A , B et C . Pour définir une composition chimique, choisissons par exemple les fractions molaires x_B et x_C , qui seront portées sur deux axes distincts se coupant à l'origine des axes (Fig. I.17). Cette origine commune représente les conditions simultanées : $x_B = x_C = 0$

L'origine des axes est donc le corps pur A . Sur l'axe x_B la valeur $x_B = 1$ représente le corps pur B et de même pour le corps pur C à la valeur $x_C = 1$ sur le second axe.

Sur le plan des compositions est donc dessiné un triangle (triangle de Gibbs), dont les sommets sont les trois corps purs. Si l'on veut faire jouer un rôle identique à chacun des corps purs, il est naturel de donner à ce triangle la forme d'un triangle équilatéral (Fig.I.17-a) : cette convention est très souvent adoptée, ce qui entraîne que l'on travaille en coordonnées obliques les deux axes x_B et x_C faisant entre eux un angle de 60° .

Mais il est parfois plus pratique d'utiliser des coordonnées cartésiennes, le triangle de compositions est alors un rectangle isocèle, l'angle droit étant à l'origine des axes (Fig.I.17-b). De manière plus générale, les systèmes ternaires peuvent former des composés définis binaires ou ternaires qui parfois jouent le rôle d'un corps pur. Le système peut alors se décomposer en deux ou plusieurs triangles adjacents dont chacun est individuellement un système ternaire; la figure I.18 donne quelques exemples possibles de subdivision d'un système en plusieurs sous-systèmes adjacents. On voit ainsi que, dans chacun des sous-systèmes ternaires, les angles formés par les axes ne sont plus ceux choisis pour le système global dont les sommets étaient les corps simples. Il est donc utile de savoir lire une composition dans un triangle de composition de forme quelconque. La transformation ponctuelle homothétie permet de donner une définition géométrique générale des fractions molaires (ou massiques) dans un triangle de forme quelconque.

Rappelons qu'une homothétie plane est la transformation ponctuelle qui à

tout point objet M d'un plan associe un point image m tel que : $\frac{\overline{HM}}{\overline{Hm}} = r$

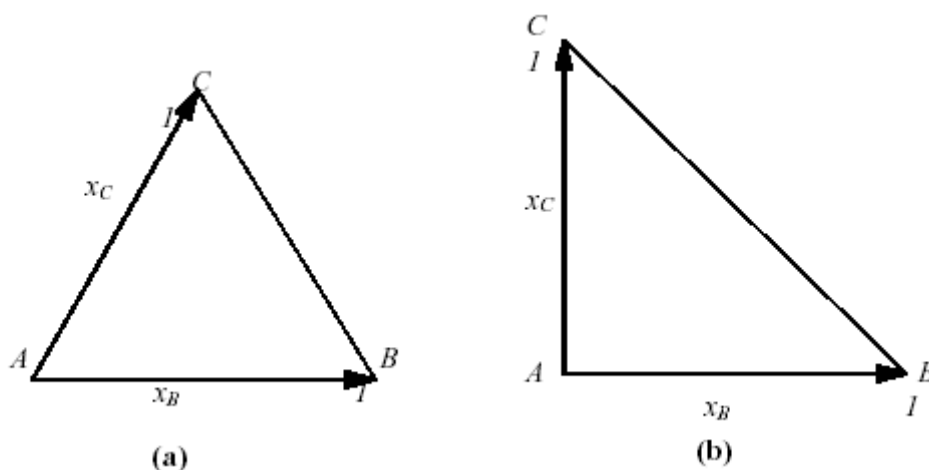


Figure I.17 : Deux systèmes des coordonnées fréquemment utilisés pour le plan de composition.

(a) Triangle équilatéral de Gibbs

(b) Triangle rectangle isocèle

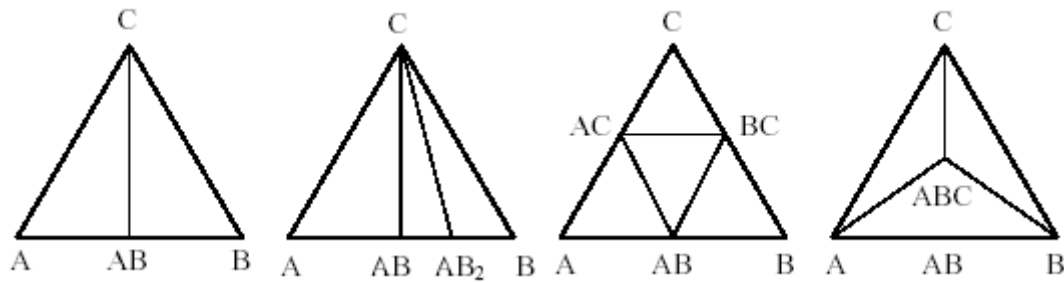


Figure I.18 : Quelques exemples de triangulation d'un diagramme ternaire.

Avec H un point fixe du plan, nommé centre d'homothétie, et r un nombre algébrique appelé constante d'homothétie.

Dans deux figures homothétiques tout segment de droite image est parallèle au segment correspondant objet et le rapport des mesures algébriques des deux segments est égal à r .

Deux figures homothétiques conservent les angles entre deux droites objets et deux droites images.

La figure I.19 représente un triangle de composition dans lequel A, B, C désignent les trois corps purs constituant un système ternaire. Les côtés du triangle AB, BC et CA représentent les trois systèmes binaires limitrophes. Sur le côté AB , on peut mesurer les fractions molaires (ou massiques) x_A et x_B du binaire (A, B) , comme habituellement sur un axe de composition de diagramme binaire, à condition de nommer à un la longueur du segment AB . De même pour les binaires (B, C) et (C, A) . On voit donc que, si le triangle de composition n'est pas équilatéral, il faut utiliser trois normes distinctes, selon le côté choisi, pour lire les compositions binaires.

Soit une composition ternaire quelconque γ à l'intérieur du triangle ABC et trois droites $\triangle 1, \triangle 2$ et $\triangle 3$ se coupant en γ et parallèles chacune à l'un des côtés du triangle. Ces trois droites dessinent à l'intérieur du triangle de composition trois nouveaux triangles, désignés I, II et III sur la figure I.20, et qui sont tous homothétiques du grand triangle ABC .

En effet soient a, b et c les intersections des droites, et respectivement avec le côté du grand triangle opposé au sommet considéré. $a\beta\gamma$ désigne le petit triangle III . En appliquant deux fois le théorème de Thalès pour les parallèles AC et $\triangle 2$, d'une part, et CB et $\triangle 1$, d'autre part, il vient :

$$\frac{c\alpha}{cA} = \frac{c\gamma}{cC} = \frac{c\beta}{cB} = r_3$$

Le triangle $\alpha\beta\gamma$ est donc homothétique du triangle ABC dans l'homothétie de centre c et de rapport r_3 . Il en est de même pour les triangles I et II avec les centres d'homothétie a et b et les rapports d'homothétie respectifs :

$$r_2 = \frac{b\gamma}{bB} \quad \text{et} \quad r_1 = \frac{a\gamma}{aA}$$

En normant à un le côté AB , on observe alors que les trois rapports d'homothétie se lisent sur le côté :

$$AB : \quad r_2 = \overline{\beta b} \quad r_1 = \overline{Aa} \quad r_3 = \overline{\alpha\beta}$$

Et par conséquent :

$$r_1 + r_2 + r_3 = 1$$

On peut donc convenir que r_1 , r_2 et r_3 représentent au choix les fractions molaires x_1 , x_2 et x_3 ou massiques w_1 , w_2 et w_3 . La figure I.12 montre en outre que sur chacun des trois côtés du triangle de composition ABC , on peut lire les trois compositions, à condition d'adopter trois normes distinctes sur les trois côtés.

Sur la figure I.21 figure les fractions molaires x_1 , x_2 et x_3 d'un alliage de composition M dans un triangle équilatéral.

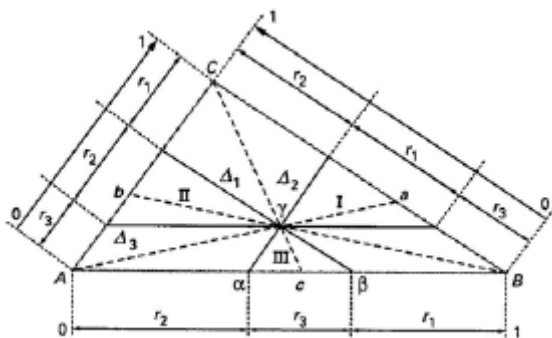


Figure I.20: Triangle de composition.

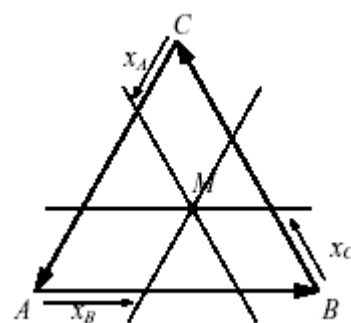


Figure I.21: Triangle de Gibbs équilatéral

I.6.2.2. Axe des températures

Quelle que soit la forme choisie pour le triangle des compositions, l'axe des températures est toujours, par convention, l'axe perpendiculaire à ce plan. On représente trois fois cet axe à l'aplomb de chacun des corps purs : les températures de transition allotropique et de fusion des corps purs apparaissent sur chacun des axes, comme c'était déjà le cas pour les systèmes binaires. Le système ternaire est donc représenté dans un cylindre droit à base triangulaire horizontale et dont les trois génératrices dièdres, intersection des faces binaires, sont les trois corps purs.

I.6.3. Diagramme ternaire présentant une miscibilité totale

Il est rare de trouver trois métaux solubles l'un dans l'autre en toutes proportions et les systèmes donnant lieu à la formation de solutions solides ternaires illimitées sont peu nombreux : Pd-Ag-Au en est un exemple. Les métaux qui les constituent cristallisent dans le système cubique à faces centrées et leurs diamètres atomiques sont très voisins. Les liquidus et solidus de ces systèmes ternaires sont évidemment des surfaces dont les intersections par les faces du prisme sont les courbes liquidus et solidus des systèmes binaires. Ces dernières courbes forment des fuseaux et les surfaces liquidus et solidus ternaires ont l'aspect de la figure I.22 [6].

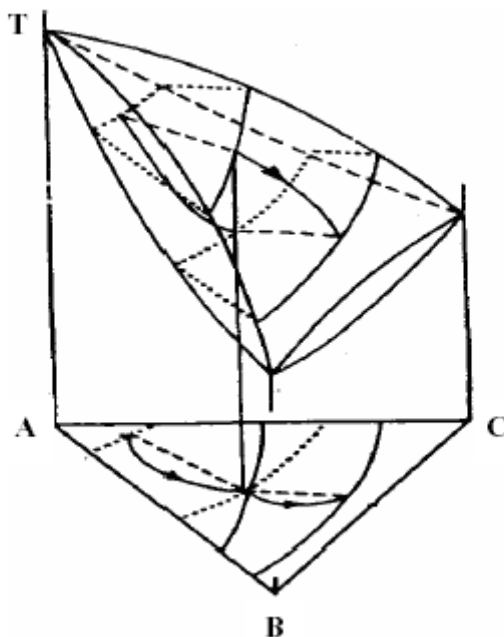


Figure I.22 : Diagramme de phase ternaire présentant une miscibilité totale.

1.6.4. Diagramme ternaire présentant une miscibilité limitée

Les solutions ternaires limitées sont fréquentes. Pour les étudier, nous considérerons d'abord deux diagrammes types assez simples dans lesquels on suppose que deux des trois métaux alliés sont solubles l'un dans l'autre en toutes proportions à l'état solide.

Les solutions ternaires limitées sont fréquentes. Pour les étudier, nous considérerons d'abord deux diagrammes types assez simples dans lesquels on suppose que deux des trois métaux alliés sont solubles l'un dans l'autre en toutes proportions à l'état solide.

- *Diagramme du premier type:* Supposons que les systèmes $A-B$ et $B-C$ présentent un point eutectique et que les métaux A et C soient solubles à l'état solide en toutes proportions (Fig. I.15). Une coupe isotherme du diagramme ternaire faite à basse température met en évidence deux solutions solides ternaires, l'une riche en métal B et l'autre pauvre en ce métal (Fig. I.16.a). Leurs domaines sont limités par deux courbes conjuguées et il existe un domaine à deux phases ternaires dans lequel la direction des segments de conjugaison est indiquée.

Lorsque la température varie, les deux courbes conjuguées engendrent des surfaces de solubilité. D'autre part, le liquidus est formé de deux nappes qui se rencontrent suivant une vallée E_1E_2 (Fig. I.23). A chacune d'elles correspond une nappe de solidus, limitée par son intersection S_1S_3 et S_2S_4 avec la surface de solubilité correspondante (Fig. I.24.b).

La figure I.25 montre la coupe du diagramme par un plan vertical parallèle à la face $A-B$ du prisme. Elle correspond aux systèmes contenant une même quantité, soit 5 %, de métal C .

On y reconnaît les intersections des deux nappes du liquidus des deux nappes de solidus, ainsi que celles du trièdre qui délimitent un domaine curviligne à trois phases, enfin les sections des surfaces d'équilibre des phases α et β .

Il sera bon de noter que ce diagramme ne peut être utilisé pour lire la composition chimique des phases en équilibre. Le point l par exemple situé sur la courbe liquidus montre que le point figuratif d'un mélange contenant

50 % de métal *B* et 5 % de métal *C* est exactement sur la nappe liquidus à la température correspondante. Le point *s* n'est pas le point du solidus correspondant à *l* car le solide en équilibre avec le liquide *l* ne contient pas en général 5 % de métal *C*, puisque les segments de conjugaison ne sont pas dans le plan vertical envisagé.

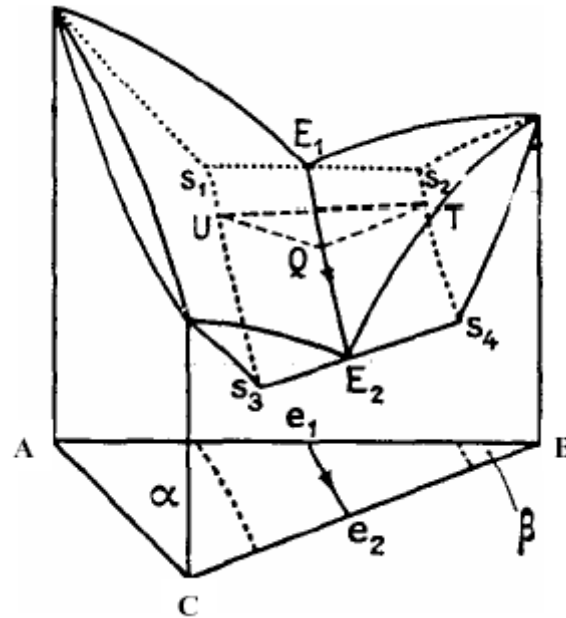


Figure I.23 : Diagramme ternaire présentant une miscibilité limitée du premier type.

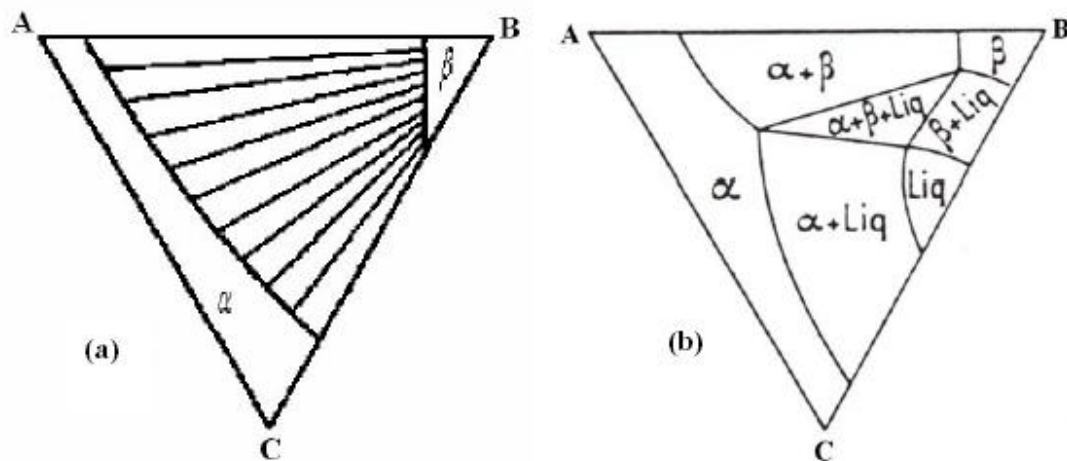


Figure I.24 : Coupes isothermes du diagramme de la figure I.23.

(a) à basse température

(b) $TE_2 < T < TE_1$

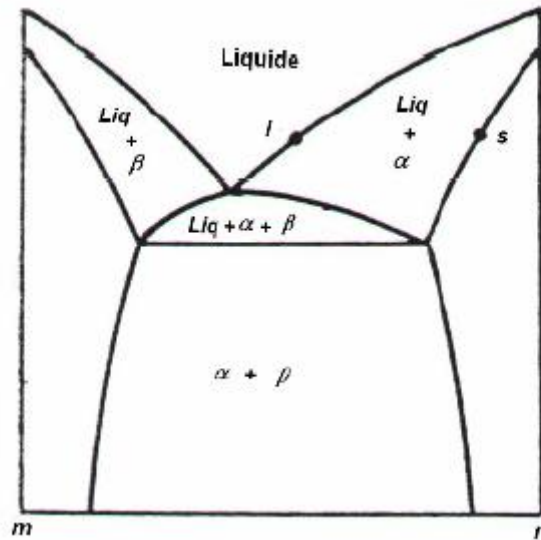


Figure I.25 : Coupe isoplèthe du diagramme de la figure I.23.

- **Diagramme du deuxième type** : Deux des systèmes binaires présentent un point péritectique. Le troisième (A-C) ne donnant aucune lacune de solubilité. Le liquidus du diagramme ternaire comporte deux nappes auxquelles correspondent deux nappes de solidus (Fig. I.26).

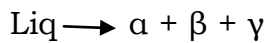
Entre les deux nappes de solidus, il existe un trièdre qui régit l'équilibre des trois phases liq., α et β , mais il faut remarquer que le triangle qui section de ce trièdre par un plan horizontal ne se présente pas de la même façon que dans le cas où deux des systèmes binaires comportent un point eutectique : cela tient à ce que la directrice $T1T2$ du trièdre sur laquelle doit se trouver le point q représentant, la phase liquide est toute entière à gauche des deux autres directrices $S1S3$ et $S2S4$ sur lesquelles sont situés les points u et i représentant les phases α et β .

Une coupe isotherme entre les températures péritectiques des deux binaires est représentée sur la figure I.27, et la figure I. 28 présente une coupe isoplèthe du diagramme ternaire de trace mn , il faut noter que cette verticale peut rencontrer la surface de solubilité ce qui peut faire réapparaître la phase β , à partir de la phase α . (et non à partir de la phase liquide). Cette apparition de la phase β est une conséquence de la baisse de la solubilité du métal B dans la solution α lorsque la température diminue.

1.6.5. Diagramme ternaire eutectique

Si les trois systèmes binaires présentent des lacunes de solubilité le diagramme ternaire met en évidence l'existence de trois solutions solide limitées ternaires auxquelles correspondent trois nappes du solidus et trois nappes du liquidus, ces dernières se rencontrent deux à deux suivant des courbes concourantes en un point qui représente un liquide en équilibre à une seule température avec les trois phases solides α , β et γ .

Dans le cas de l'eutectique (Fig. I.29), le point O représentant la phase liquide est situé à l'intérieur du triangle $m_1m_2m_3$ dont les sommets sont les points figuratifs des solutions solides. Les trois vallées sont situées au-dessus du plan horizontal du point O . Si on soustrait des calories au système formé par les quatre phases, la réaction :



se poursuit jusqu'à disparition totale du liquide.

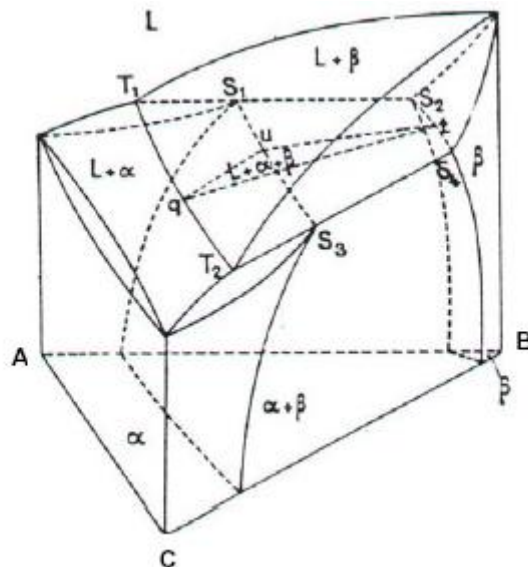


Figure I. 26 : Diagramme ternaire présentant une miscibilité limitée de deuxième type.

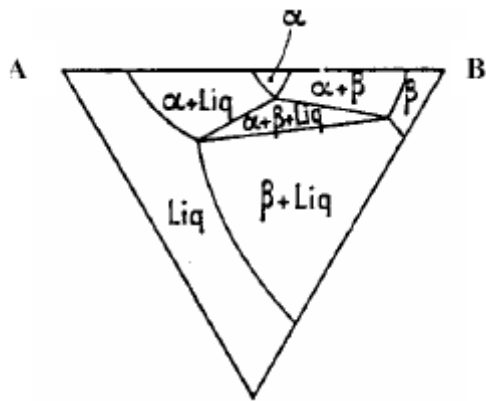


Figure I.27 : Coupe isotherme du diagramme de la figure I.18 ($T_2 < T < T_1$).

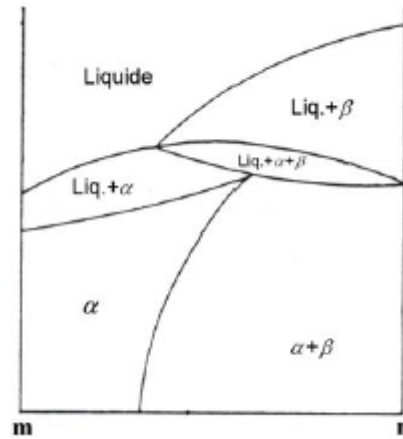


Figure I.28 : Coupe isoplèthe du diagramme de la figure I.18.

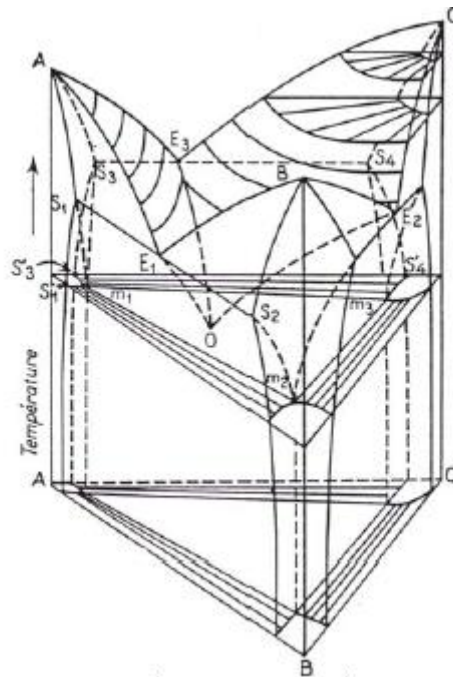


Figure I.29 : Diagramme ternaire eutectique.

A chacune des nappes du liquidus correspond une nappe de solidus. On voit nettement ces trois nappes solidus sur la figure I.29. Celle-ci montre également les surfaces de solubilité qui sont deux à deux conjuguées, parce qu'elles régissent les équilibres de deux solutions solides ternaires. Elles sont au nombre de six. Ainsi, la phase α , en équilibre avec la phase β , a son point figuratif situé sur la surface $s_1s'_1m_1$, mais si elle est en équilibre avec

la phase γ son point figuratif doit se trouver sur la surface $s_3 s'_3 m_1$ en suite que la nappe de solidus relative à la solution solide α . Il se trouve limitée par les courbes $s_1 m_1$ et $s_3 m_3$ suivant lesquelles elle rencontre les surfaces de solubilités précédentes.

Les équilibres à trois phases, dont un est liquide, sont régis par trois trièdres. Chacun de ces trièdres a pour l'une de ses directrices les vallées E_1O , E_2O et E_3O . Par exemple, le trièdre relatif à l'équilibre des phases liquide, α et β a pour directrices E_1O , $s_1 m_1$ et $s_2 m_2$. Ces trois trièdres ont un point commun O ; leurs sections par le plan horizontal passant par O dont les triangles $Om_1 m_2$, $Om_2 m_3$ et $Om_1 m_3$. Ils se rencontrent deux à deux suivant des génératrices horizontales situées dans le plan eutectique ternaire. Ainsi, les trièdres relatifs aux équilibres liquides α , β d'une part et liquide β , γ , d'autre part se rencontrent suivant la droite m_2O . La courbe de refroidissement présente deux brisures et un palier. Après solidification complète, le mélange ne contient donc que trois phases solides. Son point figuratif est alors à l'intérieur du triangle $m_1 m_2 m_3$ sur une coupe isotherme du diagramme (Fig. I.29). Ce triangle est la section d'un quatrième trièdre qui régit l'équilibre des trois solutions solides et qui est tout entier situé au-dessous du plan eutectique ternaire. On notera également sur cette coupe isotherme les traces des surfaces de solubilité, courbes conjuguées telles que $x'_3 m_1$ et $s'_1 m_1$ et qui délimitent les domaines à deux phases et les domaines à une phase.

La coupe isoplèthe du diagramme par un plan vertical parallèle à la face AB du prisme et correspondant à des alliages ternaires contenant une même quantité de C est assez compliquée si l'on suppose que sa trace sur le plan du triangle de référence est mn (Fig. I.30). Le plan vertical rencontre d'abord les deux nappes de liquidus correspondant à la cristallisation des phases α et β et leur intersection E_1O au point V (Fig. I.31). Il rencontre aussi les quatre trièdres :

- celui dont l'une des directrices est la vallée E_1O , mais seulement ses deux faces avant suivant les courbes VR et VU .
- celui dont l'une des directrices est la vallée E_2O ; une de ses faces avant suivant la courbe RM et sa face arrière suivant TM .

- celui dont l'une des directrices est la vallée E_3O suivant les courbes UN et SN . Les points T, R, V et S sont en ligne droite, puisqu'ils sont situés dans le plan eutectique ternaire. On notera que les courbes, telles que RM et TM se coupent en un point situé sur la verticale de m , car dans un mélange binaire, trois phases ne peuvent être en équilibre qu'à une seule température.
- enfin celui qui régit l'équilibre des phases α, β, γ et qui est situé au-dessous du plan eutectique ternaire.

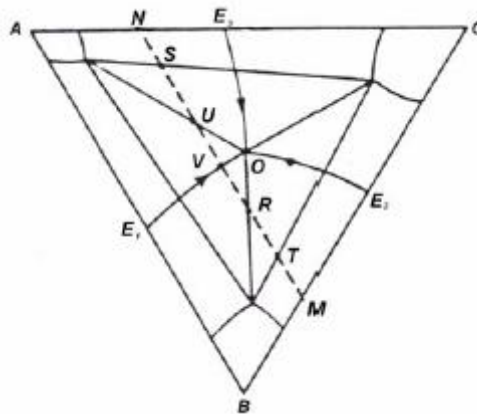


Figure I.30 : Projection des équilibres invariants du diagramme de la figure I.29.

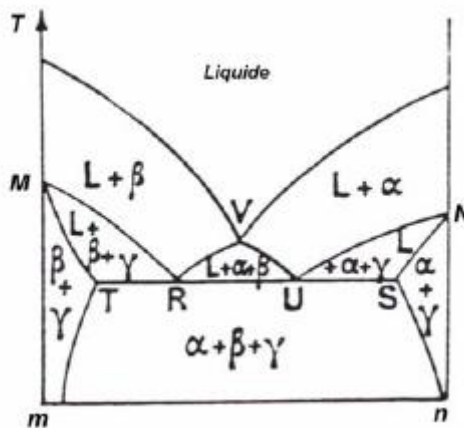


Figure I.31 : Coupe isoplèthe du diagramme de la figure I. 29.

I.6.6. Diagramme ternaire péritectique (Premier type)

Si deux des trois systèmes binaires présentent un eutectique et le troisième un péritectique, le diagramme résultant est conforme à la figure

I.32. Deux des trois vallées sont situées au-dessus du plan horizontal passant par π , le troisième est tout entier au dessous.

En orientant les flèches dans le sens des températures décroissantes, on obtient en projection la disposition de la figure I.33. Il faut donc admettre que la température de solidification d'un alliage binaire, tel que p ou e_2 est abaissée par l'addition d'un troisième élément, tandis que celle de l'eutectique e_1 est élevée par l'addition du métal C. A la température du point π , quatre phases sont en équilibre. Comme la nappe de solidus correspondant à la solution solide α dépasse vers la droite la nappe de liquidus conjuguée, le point π , qui représente la phase liquide, forme un quadrilatère avec les points m_1, m_2, m_3 qui concernent les solutions solides γ, β, α . Si on soustrait des calories au système formé de ces quatre phases, nous allons voir que la réaction :

$Liq_{\pi} + \gamma_{m_3} \longrightarrow \alpha_{m_1} + \beta_{m_2}$ se poursuit jusqu'à disparition de l'une des deux phases réagissantes. Cette réaction est totale (c'est-à-dire ne laisse d'excès ni de liquide, ni de solution γ) pour tous les alliages dont les points figuratifs sont situés sur la droite $m_1 m_2$.

Pour cela, il nous faut d'abord considérer les positions relatives des quatre trièdres qui régissent les équilibres à trois phases. Trois d'entre eux ont pour l'une de leurs directrices les courbes $p \pi, e_2 \pi$ et $e_1 \pi$ (Fig. I.33).

- **Premier trièdre**, (Liq, α, γ) directrices : $p \pi, s_1 m_1, s_3 m_3$, section à la température π : triangle $\pi m_1 m_3$, situé au-dessus du plan horizontal π .
- **Deuxième trièdre**, (Liq, β, γ) directrices : $e_2 \pi, m'_3 s_3, s_2 m_2$, section à la température π : triangle $\pi m_2 m_3$, situé au-dessus du plan horizontal π .
- **Troisième trièdre**, (Liq, α, β) directrices : $\pi e_1, m_1 s'_1, m_2 s'_2$, section à la température π : triangle $\pi m_1 m_3$, situé au-dessous du plan horizontal π .
- **Quatrième trièdre**, (α, β, γ) directrices : non visibles sur la projection, section à la température π : triangle $m_1 m_2 m_3$, situé au-dessous du plan horizontal π .

1.6.7. Diagramme ternaire péritectique (deuxième type)

La réaction $Liq + \lambda \rightarrow \alpha + \beta$ n'a pas sa correspondante dans les systèmes binaires. Elle entraîne bien la redissolution dans le liquide d'une phase solide précédemment formée, mais elle conduit à la cristallisation simultanée de deux nouvelles phases solides.

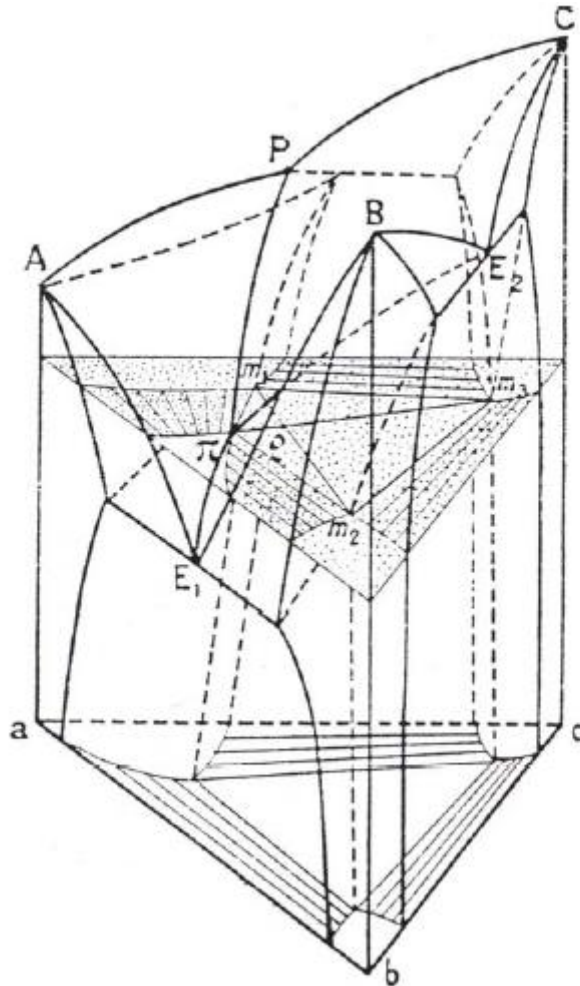


Figure I.32 : Diagramme ternaire péritectique du premier type.

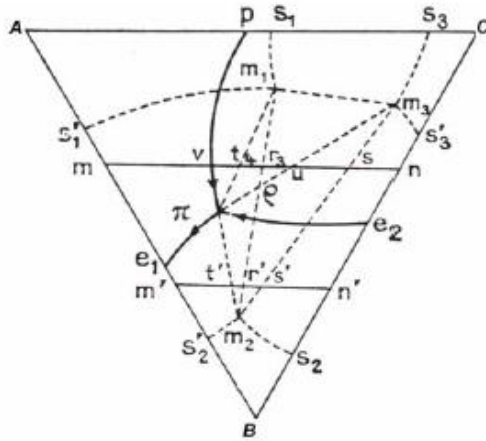


Figure I.33 : Projection des équilibres invariants.

On rencontre dans certains alliages ternaires un point péritectique d'un type différent, lorsque deux des systèmes binaires présentent un péritectique (Fig. I.34). Les trois nappes de liquidus se rencontrent alors suivant trois courbes, dont deux sont au-dessous de la température d'équilibre des quatre phases : π est situé à une température inférieure à celle de E , mais supérieure à celle de P_1 et de P_2 et la fourche formée par les trois vallées n'a pas la même disposition que dans le cas précédent.

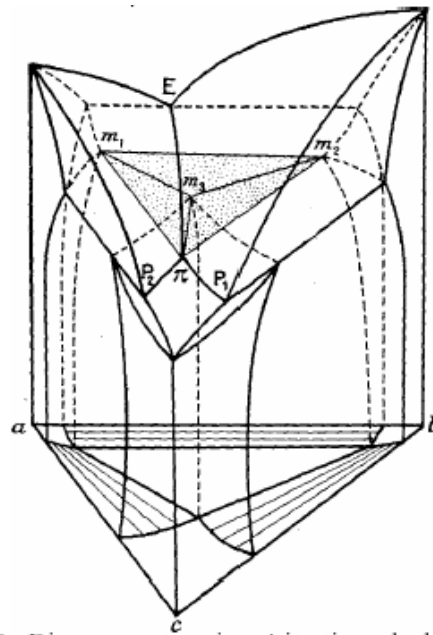
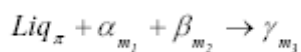


Figure I.34 : Diagramme ternaire péritectique de deuxième type.

A chacune des nappes du liquidus correspond une nappe de solidus. Les deux nappes, de solidus relatives aux solutions α et β ont des dispositions classiques et le trièdre qui régit l'équilibre entre les phases Liq, α et β est

situé au-dessus du plan horizontal π . Mais la présence des points péritectiques P_1 et P_2 dans les systèmes binaires $A-C$ et $B-C$ entraîne une disposition différente pour la nappe de solidus relative à la solution γ . Sur le plan horizontal, elle se projette suivant une surface $cs_1m_3s_3c$ plus grande que celle de la nappe de liquidus correspondante et elle la déborde vers le côté a b du triangle de référence (Fig. I.35). Il en résulte que m_1 m_2 m_3 et π , qui représentent les quatre phases en équilibre à la température du point π forment une disposition triangulaire et non plus quadrangulaire comme dans le cas précédent. Les trois autres trièdres concernant les équilibres à trois phases sont situés en dessous de la température du point π .

On voit que la disposition des quatre points m_1 m_2 m_3 et π est analogue à celle qu'on rencontre dans le cas de l'eutectique ternaire, la phase jouant ici le même rôle que la phase liquide dans le cas de l'eutectique ternaire. Cette remarque permet de prévoir la réaction qui se produit si on soustrait des calories à ce système :



La réaction n'est totale que pour l'alliage m_3 et laisse un excès des phases Liq et α , Liq et β ou α et β suivant le triangle dans lequel tombe le point figuratif du mélange.

Les trois trièdres relatifs aux équilibres $\alpha + \beta + \gamma$, $Liq + \alpha + \gamma$ et $Liq + \beta + \gamma$ sont situés au-dessous du plan horizontal passant par π . La figure I.35 montre la projection horizontale du diagramme et les sections isothermes de trois de ces trièdres ceux qui concernent l'équilibre de 3 phases dont une est liquide.

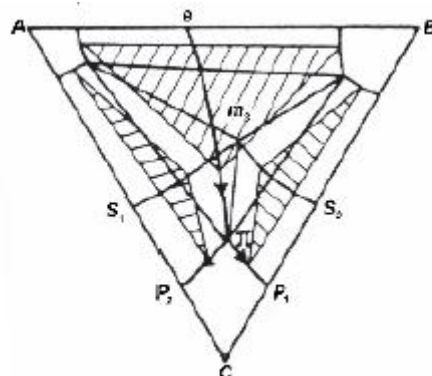


Figure I.35 : Projection horizontale du diagramme de la figure I.34.

1.7. Etude théorique des quasi-binaires [2, 31]

1.7.1. Introduction

Certaines coupes isopléthiques des systèmes ternaires contiennent les conodes d'équilibre entre les phases de ce plan. Donc, ces isoplèthes jouissent des propriétés des systèmes binaires qu'on appelle coupes quasi-binaires ou pseudo-binaires.

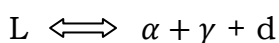
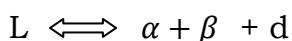
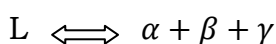
Dans cette partie, nous abordons le cas hypothétique d'un système ternaire présentant un quasi-binaire. Le cas le plus général est celui d'une coupe formée d'un composé défini binaire (composé D dans le binaire A-B) joignant le sommet adjacent du triangle (qui sera C).

Le quasi-binaire le plus courant a la forme d'un eutectique binaire. C'est pourquoi ce cas a été considéré ici. Les lignes monovariantes ternaires sont tracées pour montrer leur forme si D-C est quasi-binaire mais également lorsqu'il ne l'est pas. Enfin, nous terminons cette partie par le cas de l'existence d'un composé défini ternaire qui peut engendrer trois quasi-binaires si les systèmes à deux constituants limitrophes ne présentent pas de composés définis. Nous évoquerons aussi les figures où les coupes joignant ce composé ternaire ne sont pas quasi binaires.

1.7.2. Diagramme hypothétique présentant un composé défini D issu d'un binaire limitrophe.

Pour étudier ce type de diagrammes, on considère un système ternaire hypothétique A- B-C qui contient une seule coupe quasi-binaire, dont l'un de ces trois binaires contient un composé intermédiaire D.

On considère que les éléments A, B et C sont solubles à l'état solide en formant trois solutions solides α, β et γ et que le composé intermédiaire D a une région de solution solide très confinée (d). Dans ce cas, le ternaire présentera cinq phases α, β, γ, d et le liquide. D'ailleurs, le nombre maximum de phases qui peut coexister est quatre phases. Donc, les équilibres ternaires possibles sont :



$$L \rightleftharpoons \beta + \gamma + d$$

La combinaison la plus usuelle est celle des deux derniers équilibres. Ceci peut être envisagé lorsqu'il existe un équilibre entre D et γ . Dans ce cas le système ternaire sera divisé en deux systèmes ADC et BDC comme le montre la figure I,36.

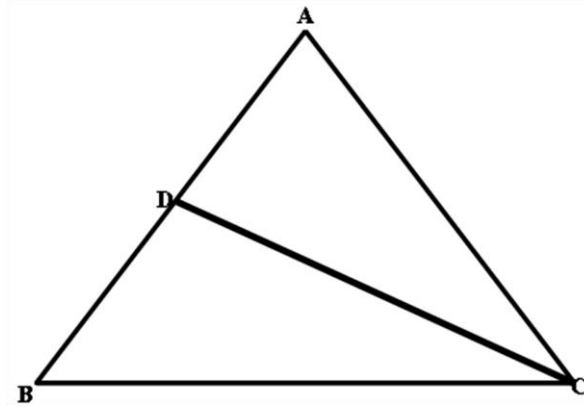


Figure 1.36 : Diagramme de phases ternaire avec coupe C-D [3]

1.7.2.1. Cas où la coupe D-C forme un quasi-binaire

Dans bien des cas, le composé D forme une coupe quasi-binaire avec l'élément C (Figure I,37). Donc le diagramme de phase ternaire présente deux eutectiques ternaires E_1 et E_2 de part et d'autre de la coupe D-C où le maximum de la température se situe sur le quasi- binaire.

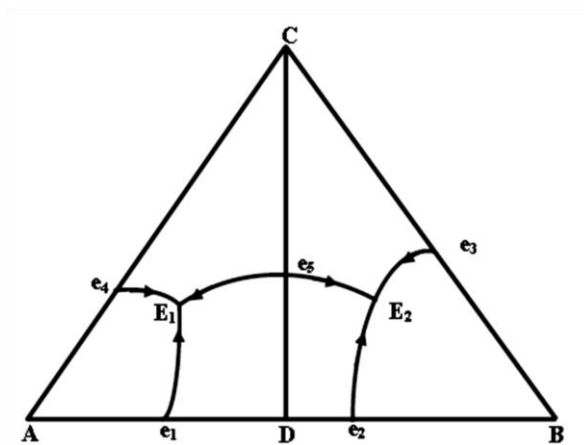


Figure 1.37 : Subdivision du système ternaire en deux systèmes partiels [2]

La section quasi-binaire subdivise le système ternaire en deux sous-systèmes qui peuvent être étudiés séparément comme s'il s'agissait de deux systèmes ternaires indépendants.

Nous avons représenté figure I,38 la coupe isopléthique D-C, lorsqu'il s'agit d'un pseudo-binaire. La section est simple, elle a la forme d'un eutectique binaire.

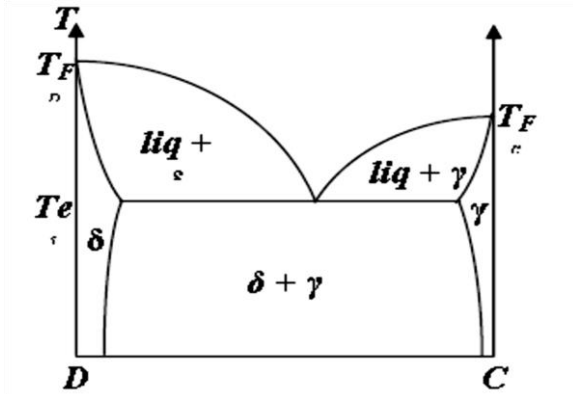


Figure 1.38 : Coupe isopléthique D-C (cas d'un quasi-binaire) [2]

La figure I,39 a montré le cas où le composé intermédiaire présente un domaine de solution solide (i). Comme dans le ternaire la présence d'un composé intermédiaire divise le binaire en deux sous-systèmes. De la même manière, la phase intermédiaire divise le diagramme binaire en deux (figure I,49b) avec dans ce cas un composé a stœchiométrie définie.

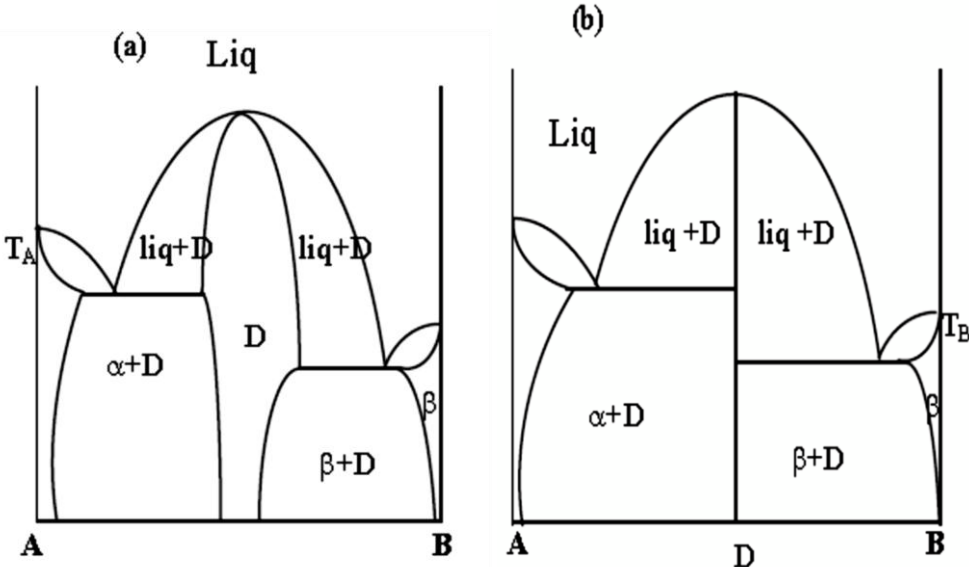


Figure 1.39 : Subdivision du système binaire par le compose D [2]

- (a) Diagramme de phases avec un composé intermédiaire a fusion congruente.
- (b) Cas limite de la figure (a)

1.7.2.2. Cas où la coupe D-& n'est pas quasi-binaire

Quand la section D-C n'est pas quasi-binaire, on peut obtenir deux cas différents mais assez similaires. Au lieu d'avoir deux eutectiques de part et d'autre de la coupe D-C, une seule transformation invariante type transitoire apparaît où la disposition des lignes monovariantes fait la différence des deux cas.

1^{er} cas : C'est le cas où deux lignes monovariantes de la transformation transitoire traversent la coupe D-C comme indiqué sur la figure I,40 et sur la figure I,41

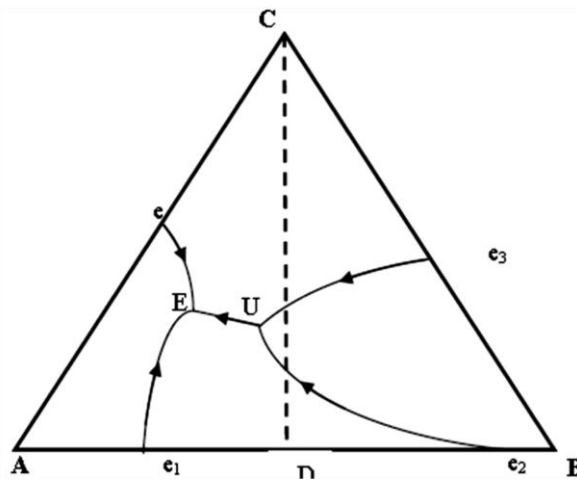


Figure 1.40 : La coupe D-C ne forme pas un quasi-binaire [2]

Cas où deux lignes monovariantes traversent la coupe

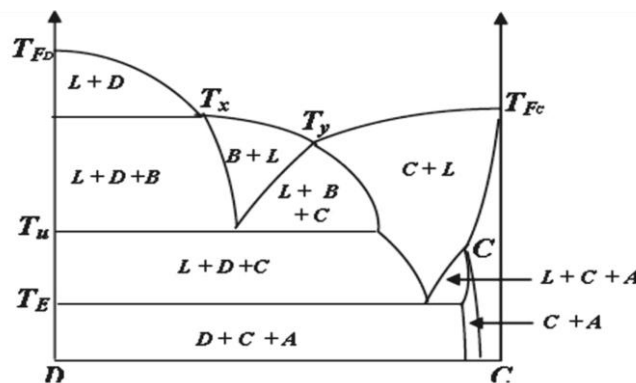


Figure 1.41 : Coupe isopléthique $D \pm C$ [2]

(Cas où deux lignes monovariantes traversent la coupe)

2^{eme} cas : C'est le cas où une seule ligne monovariante de la transformation transitoire traverse la coupe D-C comme indiqué sur la figure I,52.

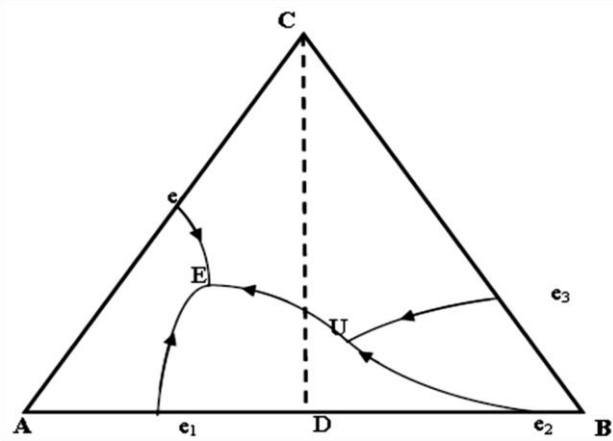


Figure 1.42 : La coupe D-C ne forme pas un quasi-binaire, [2] Cas où une seule ligne monovariante traverse la coupe

La figure I,43 représente l'isoplèthe relative au 2^{ème} cas.

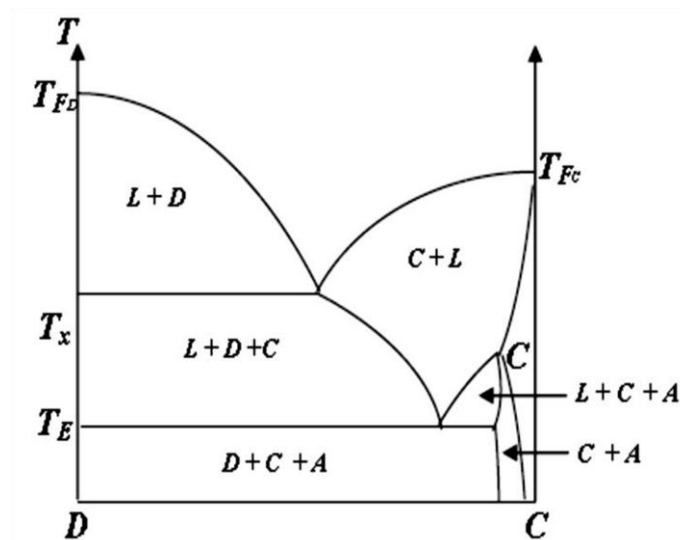


Figure 1.43 : Coupe isopléthique D-C [2]

(Cas où une seule ligne monovariante traverse la coupe)

Dans une grande majorité l'existence de composés binaires ne conduit pas automatiquement à la formation de quasi-binaires. La figure I,44 reflète un exemple typique. Sur cette figure, le binaire B-C présente un composé défini de stœchiométrie $\frac{1}{2}C$. Ce dernier joint l'élément A pour former une coupe. La disposition des lignes monovariantes montre que cette coupe ne peut pas être pseudo-binaire.

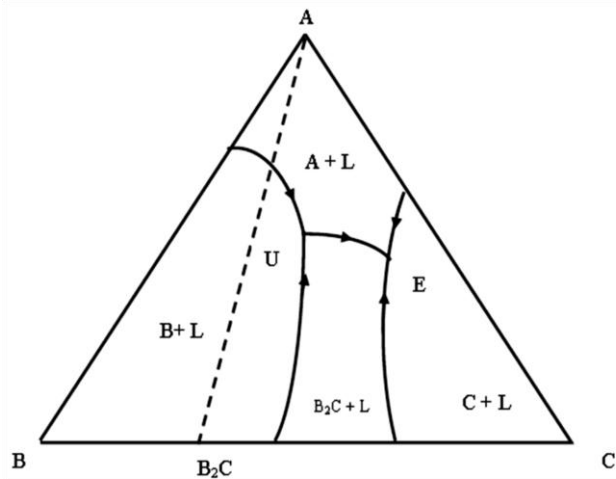


Figure 1.44 : Exemple d'un système ternaire avec une coupe joignant un composé défini mais ne formant pas de quasi-binaire, [2]

1.7.3. Existence d'un composé ternaire

L'apparition d'un composé intermétallique ternaire peut également favoriser l'apparition de coupes quasi-binaires joignant les sommets des éléments purs où des composés intermédiaires binaires. L'exemple que nous étudions ici est relatif au cas où il existe un composé ternaire ABC. En effet, ce composé aboutit à la formation de trois coupes quasi-binaires : A-ABC, B-ABC et la coupe C-A%C. Sur chaque coupe se situe l'eutectique quasi-binaire correspondant à un maximum de température qui diminue au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la coupe en prolongeant les lignes monovariantes vers les transformations eutectiques ternaires. La figure I,45 illustre l'exemple décrit ci-dessus.

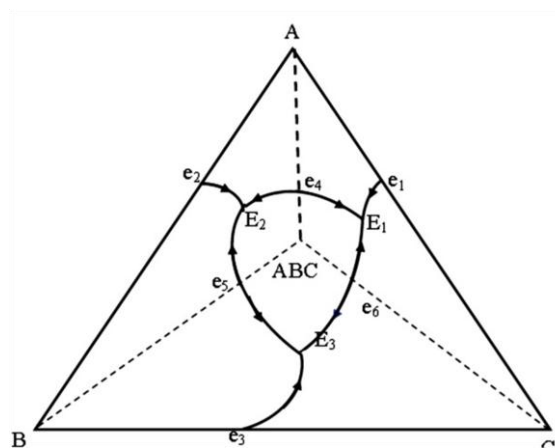


Figure 1.45: Composé ternaire entraînant la formation de trois quasi-binaires

La figure I,46 présente le cas où le composé ABC ne forme aucun quasi-binaire et où les trois types de transformations invariantes ternaires vont se loger dans un seul sous-système (triangle A-B-ABC). Plusieurs autres figures sont également possibles.

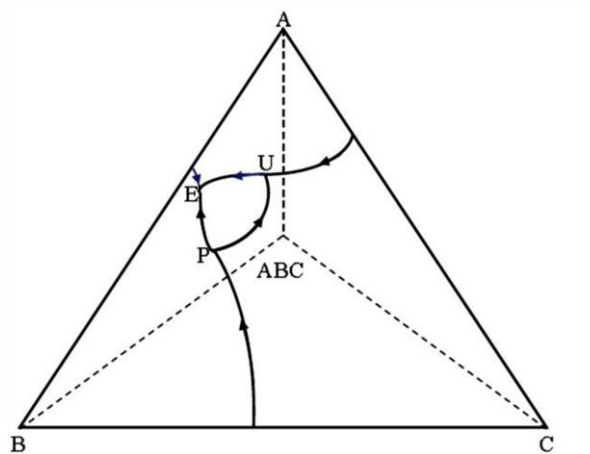


Figure 1.46 : Cas où le composé ternaire ne forme pas de quasi-binaire [3]

1.8. Conclusion

Ce chapitre a permis de décrire les équilibres à trois et quatre phases qui interviennent dans un système ternaire. Bien que ce chapitre soit assez long pour décrire les cas possibles de ces équilibres mais il est loin de montrer toute la complexité qu'il peut y avoir dans un système ternaire lorsqu'il s'agit de décrire par exemple plusieurs transformations invariantes en même temps et voir leur cheminement dans le diagramme.

**CHAPITRE II : CHOIX DU SYSTEME D'ETUDE (Zn, Cu, Al)
ET PRESENTATION DE SES BINAIRES
LIMITROPHES**

ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

L'étude des systèmes d'ordre supérieur à deux nécessite une bonne connaissance des binaires limites. Les résultats de la littérature sur chacun des binaires: $\text{H}_2\text{O}-\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, sont donnés en détail avec les caractéristiques des différents hydrates rencontrés. Des valeurs expérimentales complémentaires sont ensuite exploitées, avec celles de la littérature, dans un modèle de calcul des équilibres isobares entre phases.

A- LE SYSTEME $\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:

La synthèse des valeurs bibliographiques est donnée dans le tableau II-1. Elle conduit au diagramme de la figure II-1.

Le diagramme n'est connu que pour des compositions en nitrate de cuivre inférieures à 68% en masse. Un eutectique se manifeste entre le nonahydrate et la glace à -24°C environ. La fusion de l'hexahydrate n'est pas congruente ; il présente une décomposition péritectique à $25,4^\circ\text{C}$ et la fin de dissolution de la phase solide se fait alors à $37,7^\circ\text{C}$ (20,25, 26).

1-Propriétés des hydrates du nitrate de cuivre.

*le nonahydrate

très soluble, il cristallise entre -24 et -20°C (20). Il s'effleurit dans l'air sec mais devient déliquescent à l'humidité.

*l'hexahydrate

Il cristallise entre -20 et $24,5^\circ\text{C}$ sous forme de plaquettes (20) rhomboédriques (24) bleues qui sont très solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'acide nitrique dilué. Ces cristaux déliquescents à l'air s'effleurissent sous pression réduite en donnant l'hydrate inférieur.

A $25,4^\circ\text{C}$, il présente une décomposition péritectique (20 et 26):



Des travaux plus récents (27) signalent deux décompositions péritectiques :

A 23,8°C : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Liquide} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

A 25,3°C : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{liquide} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (métastable)

La température de fusion de l'hexahydrate du nitrate de cuivre est de 38°C pour RACOUSINE (28) et de 37.7°C pour ORDWAY (25).

*le trihydrate et l'hémipentahydrate

Compte tenu de la controverse sur l'existence de l'un ou de l'autre de ces deux hydrates, leurs propriétés sont présentées en respectant la dénomination utilisée par les auteurs.

Le "trihydrate" cristallise dans des solutions concentrées au-dessus de 25°C (20, 29). Ses cristaux bleus –prismes pour GERHART (30) et aiguilles pour FUNK (20)- déliquescents fondent à 115°C pour FUNK (31) et à 114,4°C pour ORDWAY (25), le liquide formé bout à 170°C.

Ces cristaux sont très solubles dans l'eau, dans l'éthanol et dans l'acide nitrique dilué mais beaucoup moins soluble dans l'acide concentré.

La valeur moyenne de la densité du "trihydrate" du nitrate de cuivre mesurée au pycnomètre avec du toluol est égale à 2,32 (32).

L'étude de la déshydratation sous vide du nitrate de cuivre "hydraté" (33) a été effectuée par diffraction électronique. A 20°C, il se forme un hydroxynitrate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ identifié par son diagramme de diffraction X. Par chauffage sous vide, de l'oxyde cuivreux est finalement obtenu.

La décomposition thermique du nitrate de cuivre "trihydraté" étudié par PELTIER et DUVAL (34) en 1948, reprise par DUVAL (35) en 1956, a été complétée par WENDLANDT (36) en 1958 par thermogravimétrie.

*le sel anhydre

DITTE (37) l'a préparé pour la première fois en dissolvant le "trihydrate" dans l'acide nitrique fumant et en refroidissant jusqu'à cristallisation: le sel est blanc, légèrement teinté de vert. Il s'hydrate très facilement à l'air.

Tableau II-1: SYSTEME H₂O - Cu(NO₃)₂
Valeurs bibliographiques

Température en °C	Fraction massique en Cu(NO ₃) ₂ en	Nature des phases solides	Références bibliographique
-------------------	---	---------------------------	----------------------------

Liquidus de la glace

-5,8	0,1470	Glace	27
-9,8	0,2254	"	27
-10	0,2300	"	20
-16	0,3093	"	20
-16,3	0,3003	"	27
-20	0,3429	"	20

Liquidus de Cu(NO₃)₂.9H₂O

-23	0,3608	Cu(NO ₃) ₂ .9H ₂ O	20
-21	0,3738	"	20
-20	0,4092	"	20

Eutectique H₂O - Cu(NO₃)₂.6H₂O

-26,37	0,3900	Glace + Cu(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	68
-27,1	0,3880	"	27

Liquidus de Cu(NO₃)₂.6H₂O

-26,5	0,3901	Cu(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	27
-21	0,3952	"	20
-10	0,4208	"	20
-0,3	0,4470	"	27
0	0,4500	"	20
0	0,4360	"	68
7,9	0,4990	"	27
10	0,4879	"	20
10	0,5030	"	68
15	0,5280	"	22
15	0,5240	"	68
20	0,5250	"	22
20	0,5558	"	20
20	0,5560	"	22
25	0,6110	"	22
25	0,6130	"	68
26,2	0,6189	"	27
26,4	0,6339	"	20

Liquidus de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

25	0,6001	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	20
30	0,6044	"	20
40	0,6151	"	20
50	0,6262	"	20
60	0,6417	"	20
70	0,6579	"	20
80	0,6751	"	20
111,2	0,7740	"	27
114,5	0,7759	"	20

Péritectique $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

23,8		$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot (6\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O})$	27
------	--	--	----

Péritectique $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$

25,3		$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot (6\text{H}_2\text{O} + 5/2\text{H}_2\text{O})$	27
25,4	0,6080	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot (6\text{H}_2\text{O} + 5/2\text{H}_2\text{O})$	22

Liquidus de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$

30	0,6120	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$	27
30	0,6100	"	21
30	0,6140	"	22
35	0,6200	"	22
40	0,6260	"	22
40	0,6260	"	21
45,6	0,6300	"	27
50	0,6350	"	67
75	0,6730	"	67
116,2	0,8060	"	27

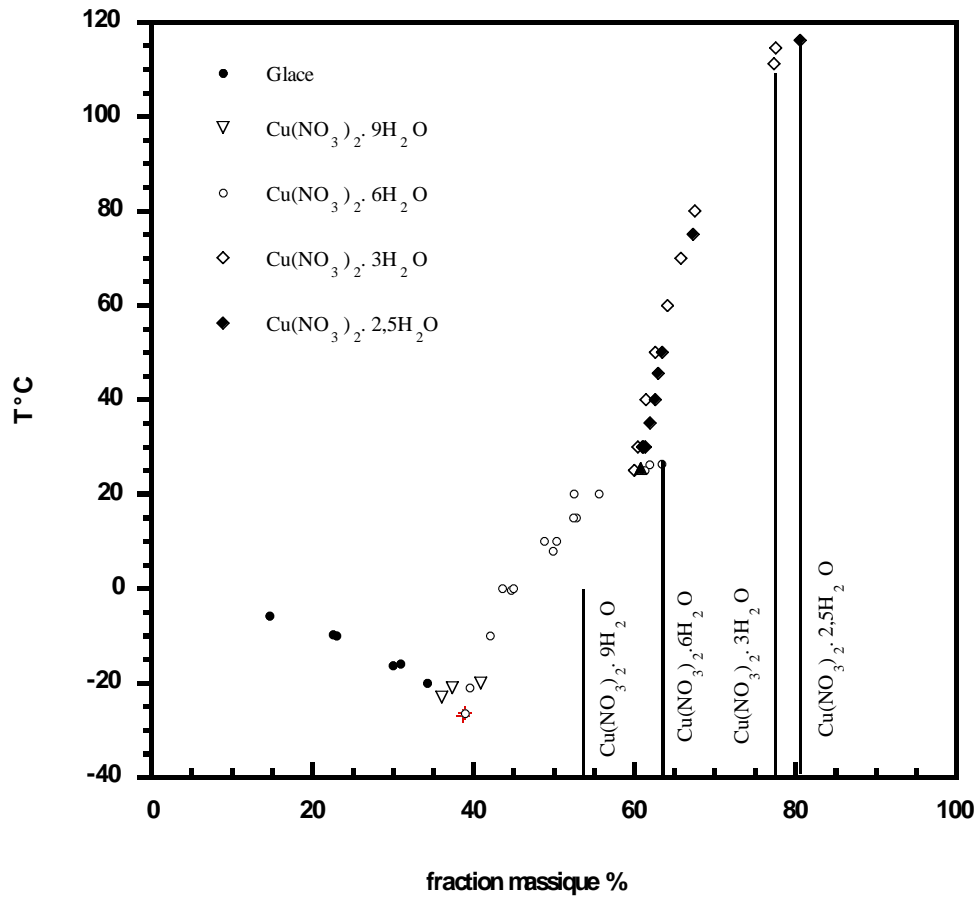


Figure II-1: H₂O-Cu(NO₃)₂
Valeurs de la littérature

B-LE SYSTEME H₂O-Zn(NO₃)₂:

1. Le diagramme des équilibres solide-liquide.

Le diagramme des équilibres solide-liquide du système H₂O-Zn(NO₃)₂ a été étudié dès 1899 par FUNK (20). Il trace les liquidus jusqu'à 80% en poids de nitrate de zinc et signale trois hydrates : un tri- et un hexahydrate à fusion congruente et un nonahydrate qui se décompose avant de fondre.

L'étude du liquidus de la glace est reprise en 1904 par JONES et GETMAN (38).

En 1933, SIEVERTS et PETZOLD (39) publient une étude du diagramme dans laquelle seul le domaine du sel anhydre n'est pas défini. Ces auteurs confirment l'existence des hydrates à six et neuf molécules d'eau et mettent en évidence l'existence de trois nouvelles espèces intermédiaires à fusion congruente : le mono-, le di- et le tétrahydrate.

La même année, ces résultats sont confirmés, au dessus de la température ambiante, par les travaux d'EWING (40).

Ces travaux ont été ensuite complétés par l'étude de la stœchiométrie de la phase solide la plus hydratée et celle du polymorphisme de l'hexahydrate.

Par analyse thermique différentielle, MARTRE et POUILLEN (41) étudient en 1967, la décomposition péritectique de l'hydrate supérieur et tracent le diagramme de Tammann correspondant. Ils concluent à l'existence d'un héptahydrate.

L'année suivante, LOUER et WEIGEL (42) isolent ce hydrate supérieur par filtration sous pression réduite à -17°C. Le dosage du zinc par l'E.D.T.A et l'azote par la méthode de Dewarda leur permet de conclure à l'existence d'un octahydrate.

Le polymorphisme de l'hexahydrate a d'abord été étudié par POUILLEN (43) qui utilise l'analyse thermique différentielle et annonce l'existence de quatre transformations à +19, -13, -31 et -116°C.

Cette étude a été reprise par WEIGEL et al (44) qui obtiennent les diagrammes de Debye-Scherrer de l'hexahydrate à -30, 0 et 25°C. Ils observent ainsi un changement de structure entre 0 et 25°C alors que les clichés obtenus sont identiques à -30 et 0°C.

Ces résultats confirment l'hypothèse de POUILLEN pour la transition de $+19^{\circ}\text{C}$ mais infirment celle émise pour la transition de -13°C .

Une étude plus récente, par calorimétrie et par analyse thermique à flux constant, a été entreprise par Berthet (45), ses résultats sont en accord avec ceux de SIEVERTS et PETZOLD (39) qui attribuent au nonahydrate des mesures qui font intervenir en fait l'octahydrate. L'existence de ce dernier a été établie sans ambiguïté par LOUER et WEIGEL (42). BERTHET obtient la décomposition de cet hydrate à $-12,0 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ alors que SIEVERTS et PETZOLD la signale à $-17,6^{\circ}\text{C}$.

Les deux variétés allotropiques de L'hexahydrate mises en évidence à 19°C par POUILLEN (43) et dont l'existence est confirmée par les travaux de WEIGEL, IMELIK et PRETTRE (44), s'obtiennent à $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ selon BERTHET (45).

L'ensemble de ces données bibliographiques est regroupé dans le tableau III-2, et présenté sur la figure II-2.

2. Propriétés des hydrates du nitrate de zinc.

La préparation du nitrate de zinc anhydre et de ses hydrates est très délicate car ses produits ont tendance à former des nitrates basiques.

Le nitrate de zinc pur fut préparé pour la première fois par EWING, BRANDNER et GUYER (46) en faisant réagir le peroxyde d'azote N_2O_2 sur l'oxyde de zinc. Il se présente alors sous la forme d'une mince pellicule saline recouvrant le métal.

L'hexahydrate est, en général, extrait d'une solution nitrique. Les hydrates inférieurs sont ensuite obtenus par déshydratation. Cependant cette méthode ne peut être poussée au-delà du monohydrate, sa déshydratation, soit par chauffage, soit sous vide à froid, est toujours accompagnée d'une décomposition partielle du nitrate avec formation de produits basiques (46).

L'hexahydrate se présente sous forme de cristaux orthorhombiques. La maille a été déterminée par FERRARI et BRAIBANTI (47) (température de fusion: $36,4^{\circ}\text{C}$)

On peut aussi obtenir le tétrahydrate, le dihydrate et le monohydrate en précipitant par l'acide nitrique, la solution obtenue par fusion de l'hexahydrate, après une évaporation plus ou moins poussée (46). les températures de fusion correspondant à ces hydrates sont respectivement 47, 56 et 75°C.

Le trihydrate aurait été obtenu par DITTE (37, 48) en laissant cristalliser une solution de nitrate au-dessus de 100°C.

L'hydrolyse des solutions (49, 50, 51) et la décomposition thermique du nitrate de zinc (36, 44, 52) ont fait l'objet de nombreux travaux. Cette décomposition est d'autant moins rapide que la température est basse et que la solution est diluée; Elle demeure lente en solution chaude concentrée (46).

Tableau II-2: SYSTEME H₂O - Zn(NO₃)₂
Valeurs bibliographiques

T (°C)	W(Zn(NO ₃) ₂) (fraction massique)	Phases solides en équilibre	Références bibliographiques
--------	--	-----------------------------	--------------------------------

Liquidus de la glace

0,0	0,0000	GLACE	45
-2,7	0,1000	"	45
-5,8	0,1640	"	39
-7,8	0,2000	"	45
-12,0	0,2540	"	39
-17,2	0,3000	"	45
-16,0	0,3000	"	20
-19,6	0,3170	"	39
-23,2	0,3500	"	45
-23,5	0,3500	"	20
-28,0	0,3710	"	39
-28,6	0,3800	"	45

Liquidus de Zn(NO₃)₂.8H₂O

-28,8	0,3960	Zn(NO ₃) ₂ .8H ₂ O	45
-29,0	0,3970	"	39
-26,7	0,4000	"	45
-22,5	0,4210	"	45
-19,0	0,4330	"	45
-16,6	0,4420	"	45
-12,0	0,4680	"	45
-11,0	0,4800	"	45
-8,4	0,4900	"	45

Eutectique H₂O - Zn(NO₃)₂.8H₂O

-32,4	0,3880	GLACE + Zn(NO ₃) ₂ .8H ₂ O	45
-------	--------	--	----

Liquidus de Zn(NO₃)₂.9H₂O

-29,5	0,3965	Zn(NO ₃) ₂ .9H ₂ O	20
-29,0	0,3970	"	39
-25,0	0,4012	"	20
-22,5	0,4075	"	20
-23,0	0,4080	"	39
-20,0	0,4203	"	20
-19,5	0,4290	"	39
-18,0	0,4359	"	20
-18,0	0,4463	"	20
-15,0	0,4526	"	20
-13,0	0,4551	"	20
-12,0	0,4575	"	20

Eutectique H₂O - Zn(NO₃)₂.9H₂O

-32,0	0,3890	GLACE + Zn(NO ₃) ₂ .9H ₂ O	39
-------	--------	--	----

Liquidus de Zn(NO₃)₂.6H₂O

-34,0	0,4285	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O métastable	20
-23,0	0,4350	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	39
-19,0	0,4450	"	39
0,4	0,4830	"	39
0,0	0,4866	"	20
6,5	0,4920	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O α	20
10,9	0,5080	"	20
12,5	0,5200	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	20
18,0	0,5350	"	20
25,0	0,5590	"	20
25,0	0,5600	"	45
25,1	0,5610	"	40
25,9	0,5630	"	40
27,3	0,5690	"	40
28,8	0,5760	"	40
29,1	0,5770	"	40
30,0	0,5810	"	39
29,7	0,5820	"	40
30,4	0,5830	"	40
30,8	0,5840	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O β	45
31,4	0,5890	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	40
31,4	0,5910	"	40
31,6	0,5920	"	40
32,4	0,5950	"	40
33,1	0,6000	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O β	45
33,3	0,6030	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	40

34,1	0,6080	"	40
34,3	0,6100	"	40
35,0	0,6120	"	39
36,1	0,6340	"	40
36,4	0,6363	"	20
35,9	0,6370		40
35,9	0,6370	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O B fusion	45
36,0	0,6473	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	20
35,4	0,6520	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	40
33,5	0,6583	"	20
33,1	0,6740	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O métastable	40

Péritectique Zn(NO₃)₂.6H₂O + Zn(NO₃)₂.8H₂O

-12	0,468	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O+Zn(NO ₃) ₂ .8H ₂ O	45
-----	-------	---	----

Transformation Zn(NO₃)₂.6H₂O α → Zn(NO₃)₂.6H₂O β

25,0	0,5600	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O α+Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O β	45
------	--------	---	----

Liquidus de Zn(NO₃)₂.4H₂O

40,0	0,6790	Zn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	40
41,6	0,6840	"	45
43,5	0,6970	"	39
43,2	0,7000	"	40
45,0	0,7020	"	39
44,0	0,7120	"	45
45,1	0,7250	Zn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O fusion	45
44,7	0,7250	Zn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	40
45,0	0,7380	"	39
43,5	0,7580	"	39

Eutectique Zn(NO₃)₂.6H₂O + Zn(NO₃)₂.4H₂O

35,6	0,6500	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O+Zn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	39
34,6	0,6620	"	40
34,6	0,6640	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O β+Zn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	45

Liquidus de Zn(NO₃)₂.2H₂O

43,6	0,7970	Zn(NO ₃) ₂ .2H ₂ O	40
46,6	0,8010	"	40
48,0	0,8020	"	45
51,0	0,8070	"	39
50,6	0,8160	"	40
51,9	0,8190	"	40
54,0	0,8320	"	39
55,4	0,8400	Zn(NO ₃) ₂ .2H ₂ O fusion	45
55,2	0,8520	Zn(NO ₃) ₂ .2H ₂ O	45
53,8	0,8600	"	45

Eutectique $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

37,0	0,7790	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	39
37,2	0,7800	"	40
37,3	0,7840	"	45

Liquidus de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$

52,8	0,8660	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	40
54,1	0,8660	"	40
59,0	0,8720	"	39
59,2	0,8760	"	40
64,3	0,8790	"	45
65,2	0,8860	"	40
66,9	0,8900	"	40
68,6	0,8940	"	40
70,3	0,8980	"	40
73,1	0,8990	"	39
70,7	0,9000	"	40
73,9	0,9120	"	39
72,1	0,9130	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ fusion	45
73,0	0,9260	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	39

Eutectique $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$

51,8	0,8620	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	39
52,0	0,8640	"	45

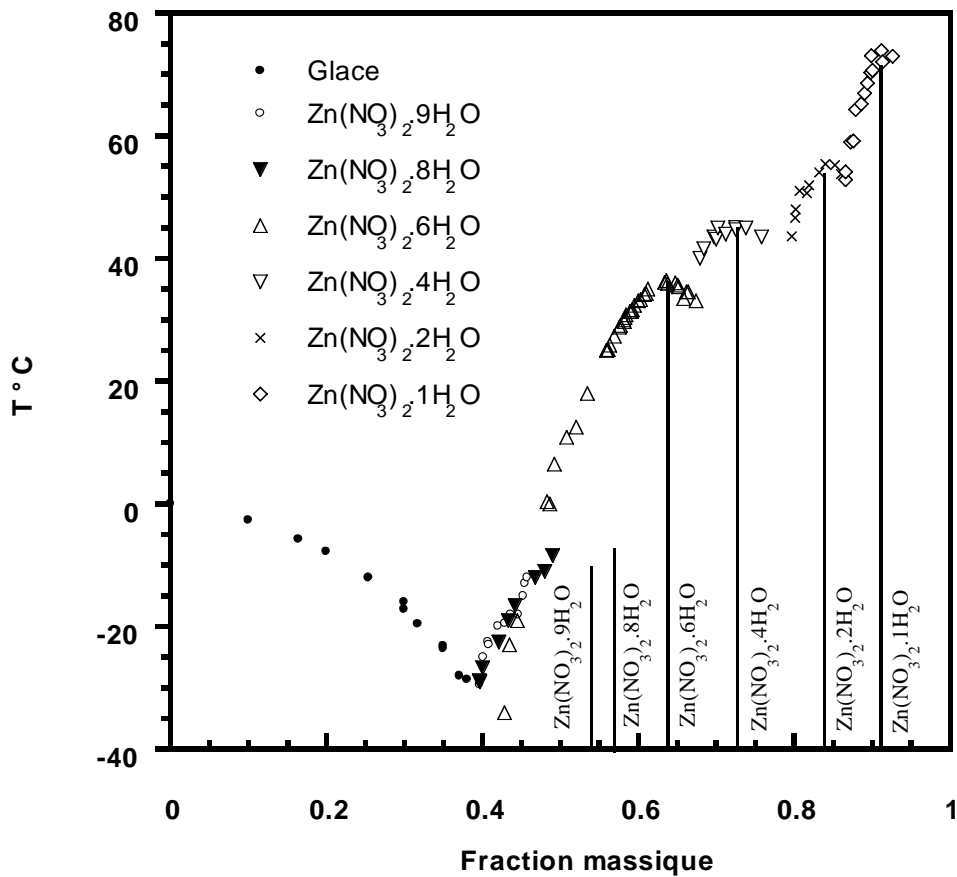


Figure II-2: H₂O-Zn(NO₃)₂
Valeurs de la littérature

C- LE SYSTEME H₂O – Al(NO₃)₃ :

1- le diagramme des équilibres solide-liquide.

Le diagramme des équilibres solide-liquide du système H₂O – Al(NO₃)₃ a été étudié expérimentalement par plusieurs auteurs jusqu'à 130°C environ. Cependant, seul le liquidus relatif à la glace a été bien défini par MALQUORI (53, 54)

Les hydrates à 6, 8 et 9 molécules d'eau ont été signalées, et leurs caractéristiques ont été plus ou moins déterminées.

Parmi ces hydrates, seul le liquidus relatif à Al(NO₃)₃·9H₂O a été plus ou moins bien étudié : les résultats expérimentaux sont abondants, cependant les valeurs de solubilités diffèrent d'un auteur à un autre.

Les résultats trouvés par les différents auteurs sont regroupés sur le tableau III-3 et illustrés sur la figure III-3.

2. Propriétés des hydrates du nitrate d'aluminium.

* le nonahydrate :

Il est très déliquescent (55, 56, 57), cependant, il peut être conservé à l'abri de l'air. Sa structure cristalline a été déterminée par HERPIN et SUDARSANAN (58). Il cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres suivants : $a = 10,86 \text{ \AA}$; $b = 9,59 \text{ \AA}$; $c = 13,83 \text{ \AA}$ et $\beta = 96^\circ 10$.

Le comportement thermique du nonahydrate a été étudié par PARANOVA et MALQUORI (59, 60), il y a formation d'un sel basique de formule $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5$ vers 140°C puis formation de l'alumine vers 200°C .

* l'octahydrate :

INAMURA (61) signale l'existence de cet hydrate par l'étude de l'isotherme 25°C du système $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Il décrit ses cristaux par des fines aiguilles. JOVITSCHITSCH (62) les représente sous forme de pyramides et SELIGMAN et WILLIAMS (63) obtiennent les cristaux de l'octahydrate sous forme de minces plaquettes.

Des travaux récents ont été effectués au sein du laboratoire (64). Deux transitions de l'octahydrate sont signalées, la première à 36°C et la deuxième à 58°C .

* l'hexahydrate :

SELIGMAN et WILLIAMS (63) l'ont obtenu par cristallisation à partir d'une solution nitrique de nitrate d'aluminium. Cet hydrate est stable à 20°C dans une solution aqueuse d'acide nitrique de densité 1,5. Sa capacité calorifique à pression constante a été déterminée par SHOMATE et KELLEY (65) entre 50 et 300K.

* le tétrahydrate :

Il a été obtenu par PARRAVANO et MALQUORI (66) par action de l'acide nitrique sur l'hexahydrate à la température ambiante.

*le dihydrate

En 1879, DITTE (48) signale le dihydrate du nitrate d'aluminium, cependant les autres auteurs n'ont jamais confirmé son existence.

Tableau II-3: Système H₂O - Al(NO₃)₃
Valeurs bibliographiques

Température en °C	Fraction massique en Al(NO ₃) ₃ en	Nature des phases solides	Références bibliographique
-------------------	---	---------------------------	----------------------------

Liquidus de la glace

-5,0	0,1250	GLACE	53
-10,0	0,1900	"	53
-15,0	0,2350	"	53
-20,0	0,270	"	53
-25,0	0,2950	"	53

Liquidus de Al(NO₃)₃.9H₂O

-23,0	0,3240	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	53
-25,0	0,3126	"	64
-20,0	0,3229	"	64
-20,0	0,3250	"	53
-18,2	0,3294	"	64
-16,0	0,3360	"	53
-10,0	0,3423	"	64
0,0	0,3548	"	64
0,45	0,3600	"	69
10,0	0,3600	"	64
20,0	0,3856	"	70
25,0	0,3900	"	61
25,0	0,3925	"	53
30,0	0,4264	"	71
30,0	0,4139	"	64
35,0	0,4205	"	64
40	0,4314	"	64
40	0,4265	"	70
45	0,446	"	64
60	0,4873	"	64
65	0,5041	"	64
65	0,4982	"	71
70	0,5286	"	64

Eutectique H₂O - Al(NO₃)₃.9H₂O

-27,0	0,3045	GLACE+Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	53
-------	--------	--	----

Liquidus de Al(NO₃)₃.8H₂O

-11,5	0,3492	Al(NO ₃) ₃ .8H ₂ O	64
-10,0	0,3500	"	64
-7,3	0,3575	"	64
-3,0	0,3681	"	64
0,0	0,3750	"	64
0,0	0,3756	"	64
0,0	0,3781	"	64

10,0	0,4000	"	64
10,0	0,4015	"	64
10,0	0,3575	"	71
20,0	0,4000	"	64
20,0	0,4250	"	64
20,0	0,4299	"	64
20,0	0,3856	"	70
20,0	0,3959	"	64
25,0	0,4335	"	64
30,0	0,4494	"	64
30,0	0,4500	"	64
40,0	0,4525	"	64
40,0	0,4625	"	64
40,0	0,4700	"	64
40,0	0,4265	"	70
45,0	0,4460	"	64
50,0	0,4914	"	64
80	0,55	"	64
85	0,5696	"	64
89	0,5966	"	64

Péritectique $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

73.5	0,5418	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} +$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	64
------	--------	--	----

Liquidus de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

90	0.6050	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	64
95	0.6070	"	64
99.5	0.6112	"	64
100	0.6144	"	64
100	0.6150	"	64
103	0.6164	"	64
105	0.62	"	64

Péritectique $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

87	0,6050	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} +$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	64
----	--------	--	----

Liquidus de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

110	0.6230	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	64
111.5	0.6219	"	64
115	0.6230	"	64
116	0.6232	"	64
120	0.6250	"	64
122	0.6301	"	64
125	0.6320	"	64
129	0.6378	"	64

129	0.6380	"	64
-----	--------	---	----

Péritectique $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

107	0,6250	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	64
-----	--------	--	----

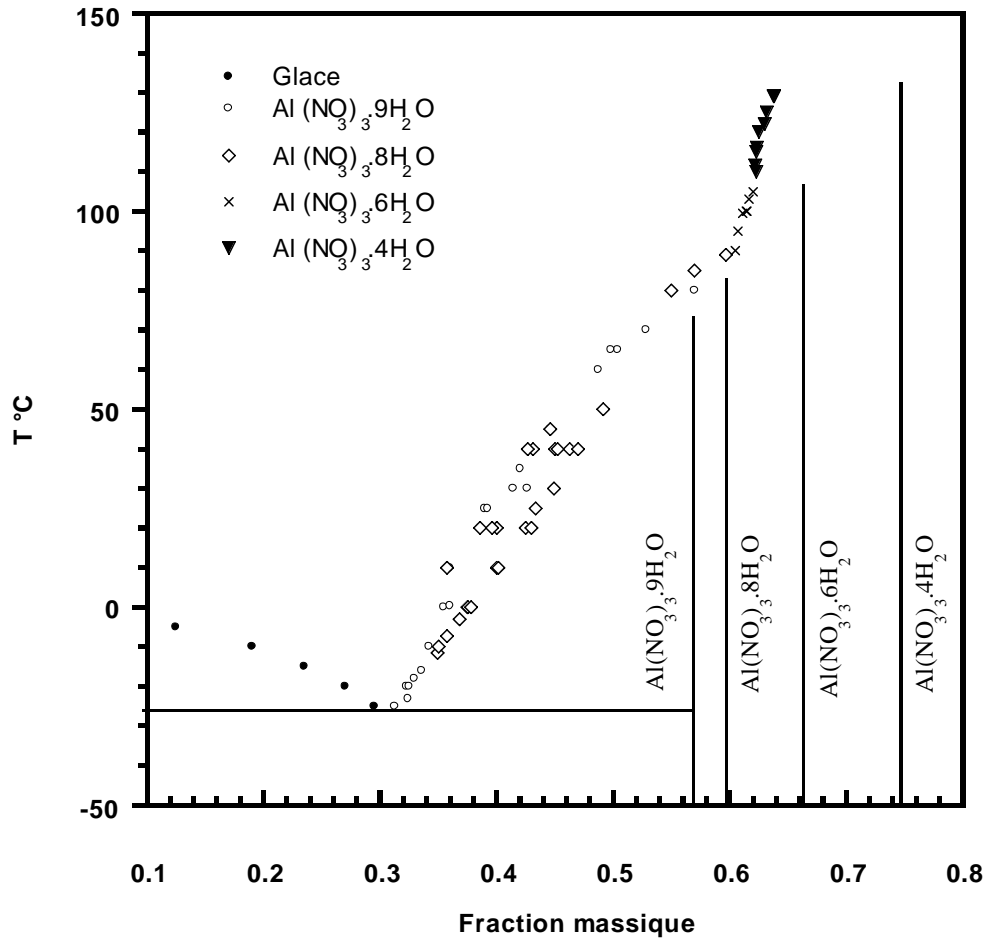


Figure II-3: H_2O - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
Valeurs de la littérature

***CHAPITRE III: TECHNIQUES D'ETUDE DES EQUILIBRES
ENTRE PHASES***

TECHNIQUES D'ETUDE DES EQUILIBRES ENTRE PHASES

L'étude des équilibres entre phases du système eau-nitrate d'aluminium-nitrate de zinc-nitrate de cuivre a été effectuée en faisant appel à deux techniques de base : La conductimétrie et la méthode des ensembles et des restes qui offrent un moyen rapide et sûr pour établir les isothermes dans un diagramme de phase et permettent souvent de limiter les domaines d'existence de chaque phase. La méthode des ensembles et des restes qui repose sur le dosage a été utilisée dans les cas où il était difficile de limiter ces domaines par le biais des autres méthodes.

A-ANALYSE CONDUCTIMETRIQUE :

Les propriétés macroscopiques d'une phase non stœchiométrique (gaz, liquide, solution solide) évoluent de façon continue avec la composition. Dans un système polyphasé en équilibre thermodynamique, l'apparition ou la disparition d'une ou de plusieurs phases se traduit par une nouvelle loi de variation de la composition et, par suite, des propriétés des phases considérées. Ce phénomène peut être exploité afin de déterminer le diagramme des équilibres entre phases.

Le choix de la grandeur physique à mesurer doit tenir compte de la sensibilité de sa variation avec la composition, de la facilité de mise en œuvre de l'appareillage correspondant et de la nature des constituants. La conductivité ou la résistivité sont des grandeurs qui semblent particulièrement bien adaptées à l'étude des diagrammes d'équilibre solide-liquide de type eau-sels.

Une méthode isotherme isobare qui permet la détermination complète, précise et relativement rapide des diagrammes d'équilibre d'ordre élevé [11, 12, 13, 14] a été utilisée. Elle consiste, en pratique, à ajouter progressivement le 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 solvant ajouté. Les courbes obtenues présentent

des points anguleux et paliers dont l'exploitation permet la détermination de la nature et des domaines d'existence de chaque phase.

1- Etude d'une isotherme d'un ternaire H₂O-A-B.

Considérons, à titre d'exemple, le cas d'un système H₂O-A-B. Si n_A , n_B , n_{H_2O} représentent respectivement les nombres de moles des constituants d'un mélange, les coordonnées de Jänecke sont définies par les relations :

$$X_A^J = \frac{n_A}{N} \quad X_B^J = \frac{n_B}{N} \quad t = \frac{n_{H_2O}}{N}$$

avec $N = n_A + n_B$

Le point représentatif de l'eau pure est ainsi rejeté à l'infini. Dans la détermination d'une isotherme, deux cas peuvent être distingués selon la nature des phases solides qui se manifestent.

1-1. Toutes les phases sont stœchiométriques

Considérons la figure III-1a dans laquelle trois phases solides apparaissent : A anhydre et les hydrates A.nH₂O et B.pH₂O. Le déplacement de l'équilibre est analysé successivement pour deux mélanges M₁ et M₂. La figure III-1b permet de suivre l'évolution de la résistivité de la solution au cours de l'expérience. Le volume d'eau qui fait passer la composition globale du premier mélange de a₁ à b₁ ne modifie pas la composition de la solution saturée H et, de ce fait, sa résistivité ρ_H reste constante. Il en est de même de c₁ à d₁ ($\rho = \rho_G$). Mais lorsque la composition globale du système passe de b₁ à c₁, le point représentatif de la solution en équilibre décrit la branche HG et sa résistivité évolue de ρ_H à ρ_G . De la même manière lorsque le segment d₁I₁ est décrit, la résistivité passe de ρ_G à ρ_I . La dernière partie de la courbe correspond à une simple dilution de la solution I₁.

Il faut remarquer que les points ai ne sont pas toujours, directement accessibles à l'expérience puisque les mesures de résistivité ne peuvent être effectuées qu'en présence d'une quantité suffisante de solution.

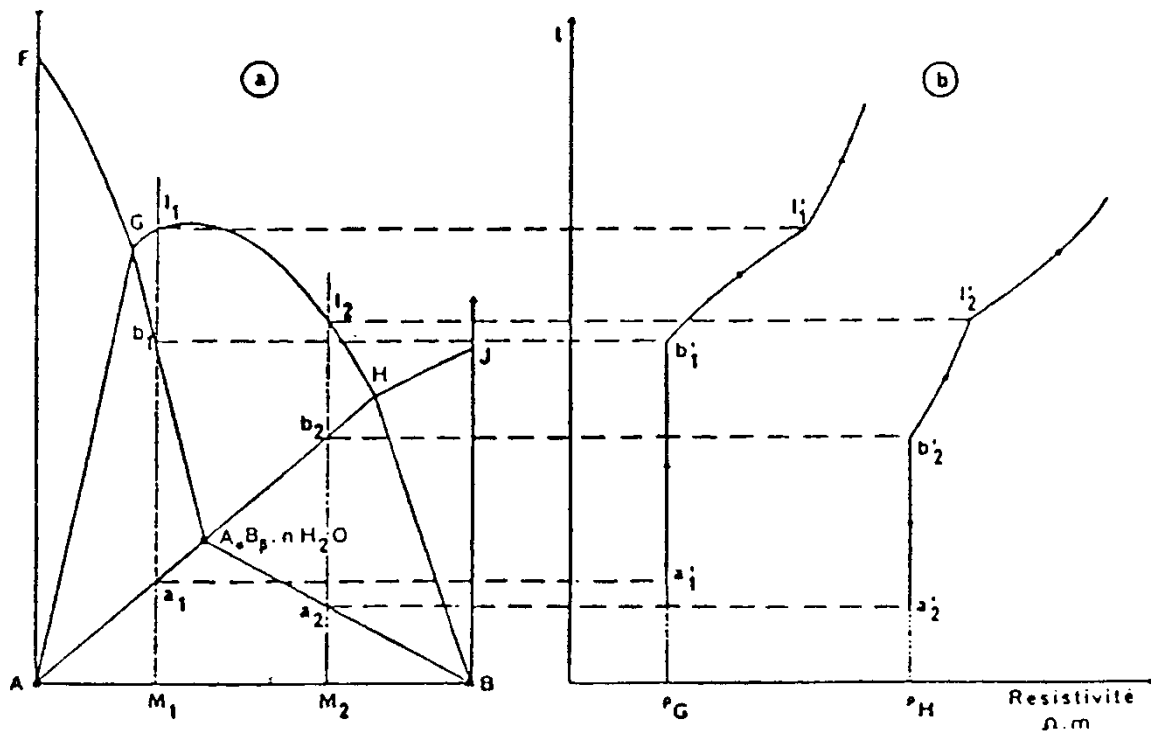


Figure III-2: Ternaire H_2O-A-B

Etude conductimétrique d'une isotherme : sel double hydraté

1-2 Manifestation d'une zone de cristaux mixtes.

La détermination du liquidus et des points invariants reste la même mais, en général, le solidus ne peut plus être défini. Toutefois, il est toujours possible de tracer les droites de conjugaison (figure III-3).

Dans un premier temps, la courbe $F'H'$, qui représente la résistivité de la solution saturée en fonction de sa teneur en eau, est tracée (figure III-3b). pour obtenir la droite EY correspondant à un mélange m , il suffit de mesurer la résistivité ρ_m du liquide en équilibre. Le diagramme III-3b donne la teneur en eau de la solution saturée (ordonnée du point E') et le diagramme II-3a permet la détermination de sa composition en sel (abscisse du point E).

Dans la mesure où la formule décrivant la solution solide est connue, il est possible de délimiter les domaines d'existence des différentes phases et

de relier les compositions du liquide et du solide. La figure III-3 illustre le cas de cristaux mixtes du type $A B_x \cdot nH_2O$.

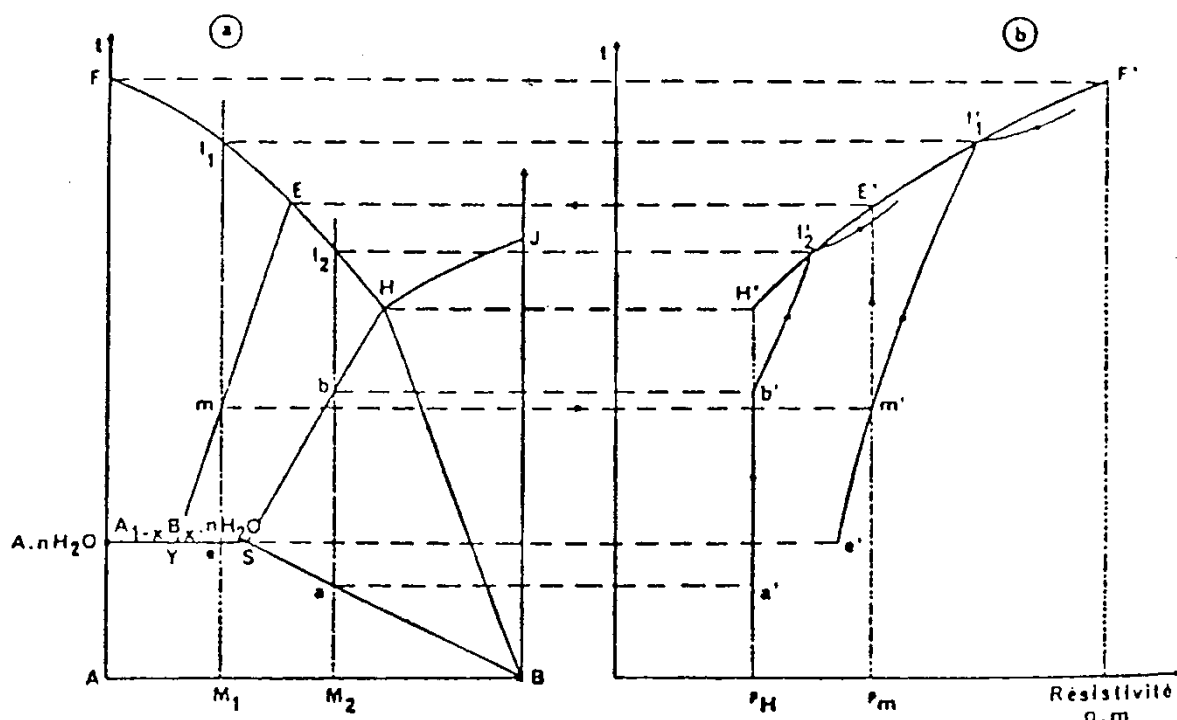


Figure III-3: Ternaire H_2O-A-B

Etude conductimétrique d'une isotherme : composé non stœchiométrique

2- Etude d'une isotherme d'un système quaternaire ou d'ordre supérieur

A pression et température constantes, un état d'un système d'ordre n est défini par $n-1$ variables ; le diagramme d'équilibre correspondant est alors représenté dans un espace à $n-1$ dimensions, dans lequel le liquidus constitue un sous-ensemble d'ordre $n-2$.

En particulier, un système quaternaire $A-B-C-H_2O$ est défini par trois paramètres. La figure III-4 montre, à titre d'exemple, l'évolution d'un mélange m de composition en sels M au cours d'une évaporation isotherme pour un système comportant quatre domaines de cristallisation : $A \cdot mH_2O$, $A \cdot nH_2O$, $B \cdot pH_2O$ et $C \cdot qH_2O$.

La solution m est progressivement évaporée et le point représentatif du système décrit la verticale du point m jusqu' en l, point de rencontre avec la nappe de cristallisation de $A.nH_2O$.

Lorsque $A.nH_2O$ précipite, la composition du liquide évolue suivant la courbe lH, intersection de la nappe de liquidus et de la coupe isopléthique de section AM. En H, le point représentatif atteint la ligne monovariante RS où $A.mH_2O$ commence à précipiter.

Si l'évaporation se poursuit, le liquidus se déplace sur la courbe HI jusqu'au point I où cristallisent les sels $A.mH_2O$ et $B.pH_2O$. Le point représentatif suit alors la ligne monovariante UT de I à T où les sels $A.mH_2O$, $B.pH_2O$ et $C.qH_2O$ précipitent simultanément.

A partir du point I, le liquide quitte la coupe isopléthique (plan mMA).

Les figures III-5a et III-5b représentent le plan vertical mMA et l'évolution de la résistivité du liquide au cours de l'évaporation. L'examen des courbes de conductimétrie de plusieurs mélanges permet, comme dans le cas d'un ternaire, de déterminer dans une coupe isopléthique la composition du liquidus l, des points invariants H et I et des espèces solides F et E. L'étude d'un ensemble d'isoplèthes permet de tracer complètement les lignes monovariantes.

RS (liquide $\leftrightarrow A.mH_2O + A.nH_2O$), UT (liquide $\leftrightarrow A.mH_2O + B.pH_2O$), VT (liquide $\leftrightarrow B.pH_2O + C.qH_2O$), WT (liquide $\leftrightarrow A.mH_2O + C.qH_2O$) et, par conséquent, l'invariant T d'équilibre à quatre phases (liquide $\leftrightarrow A.mH_2O + B.pH_2O + C.qH_2O$)

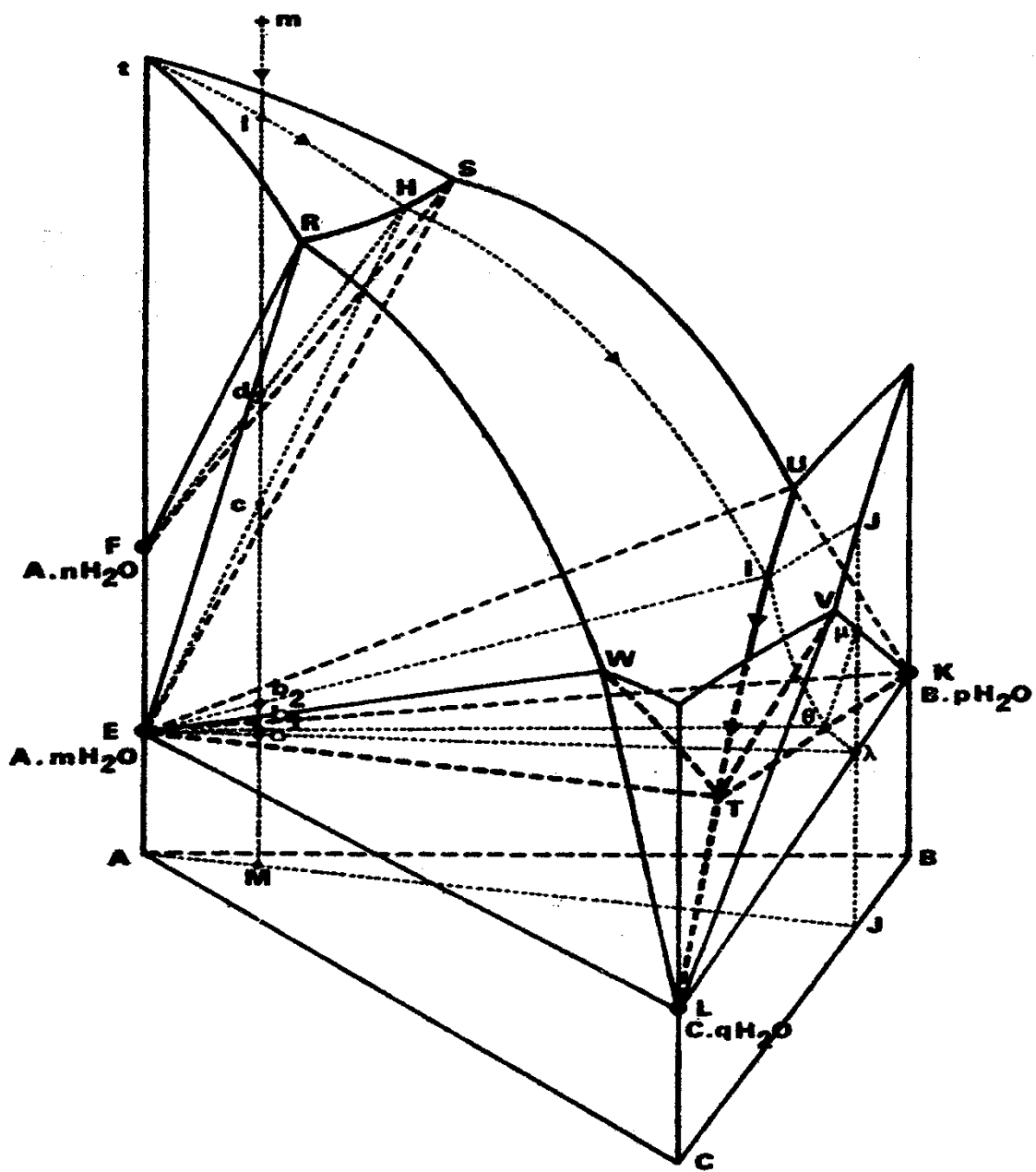


Figure III-4: Etude d'un système quaternaire.
Evaporation isotherme.

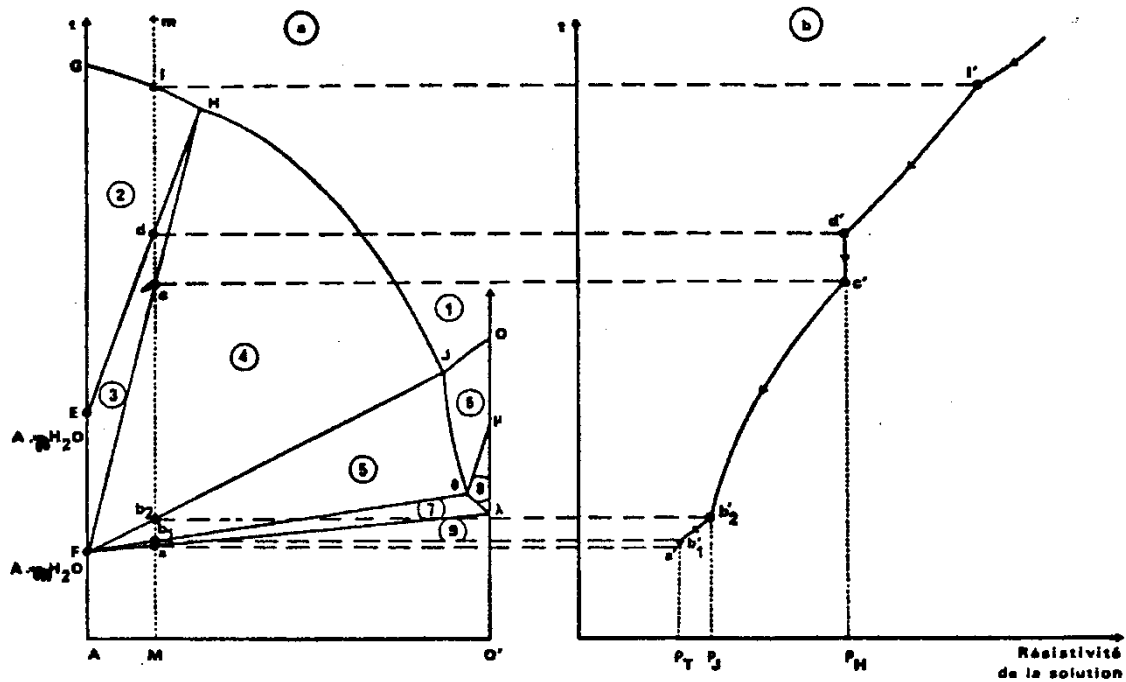


Figure III-5: Etude d'une coupe isopléthique de l'isotherme d'un système quaternaire par la méthode conductimétrique

- | | |
|---------------|-----------------|
| 1-Liquide | 5-Liquide+F+K |
| 2-Liquide+E | 6-Liquide+K |
| 3-Liquide+F+E | 7-Liquide+F+K+L |
| 4-Liquide+F | 8-F+K+L |

Ces résultats sont transposables au cas d'un système d'ordre plus élevé en se ramenant chaque fois à l'étude d'une série de coupes isopléthiques dans lesquelles le nombre de relations indépendantes entre les compositions des constituants est égal à $n-3$.

Les cheminements décrits pour une évaporation, restent valables pour l'addition d'eau qui correspond aux mesures expérimentales.

*** Dispositif expérimental :**

L'appareillage comprend essentiellement :

- un conductimètre type CD 810 de Tacussel
- une burette à piston métrohm de précision de capacité 10 ml

-un thermostat LAUDA

-un réacteur

→ le réacteur

Il est constitué d'un tube laboratoire placé dans une jaquette thermorégularisée (figure III-6). Ces deux éléments sont en verre pyrex pour faciliter les contrôles visuels en cours d'essai. le tube laboratoire est fermé par un bouchon percé de trois trous destinés au passage du thermomètre, de la cellule de mesure et de l'injecteur de solvant.

L'agitation du mélange est assurée par un barreau aimanté recouvert de téflon ;

L'injecteur utilisé est un simple tube capillaire en verre qui plonge dans la solution.

*** Conduite d'une mesure :**

Un mélange, préparé par pesée des constituants, est introduit dans une jaquette thermorégularisée. Une agitation du mélange à l'aide d'un barreau magnétique permet d'atteindre l'équilibre après un certain temps plus au moins lent. La conductivité électrique de la solution est alors mesurée et l'équilibre de solubilité est contrôlé en répétant plusieurs fois la mesure..

Après chaque ajout d'eau et chaque mise en équilibre, on mesure la conductivité électrique. En fin de manipulation, la courbe de la conductivité électrique en fonction du volume d'eau ajouté est tracée puis exploitée. Elle permet de déterminer la composition de la solution saturée.

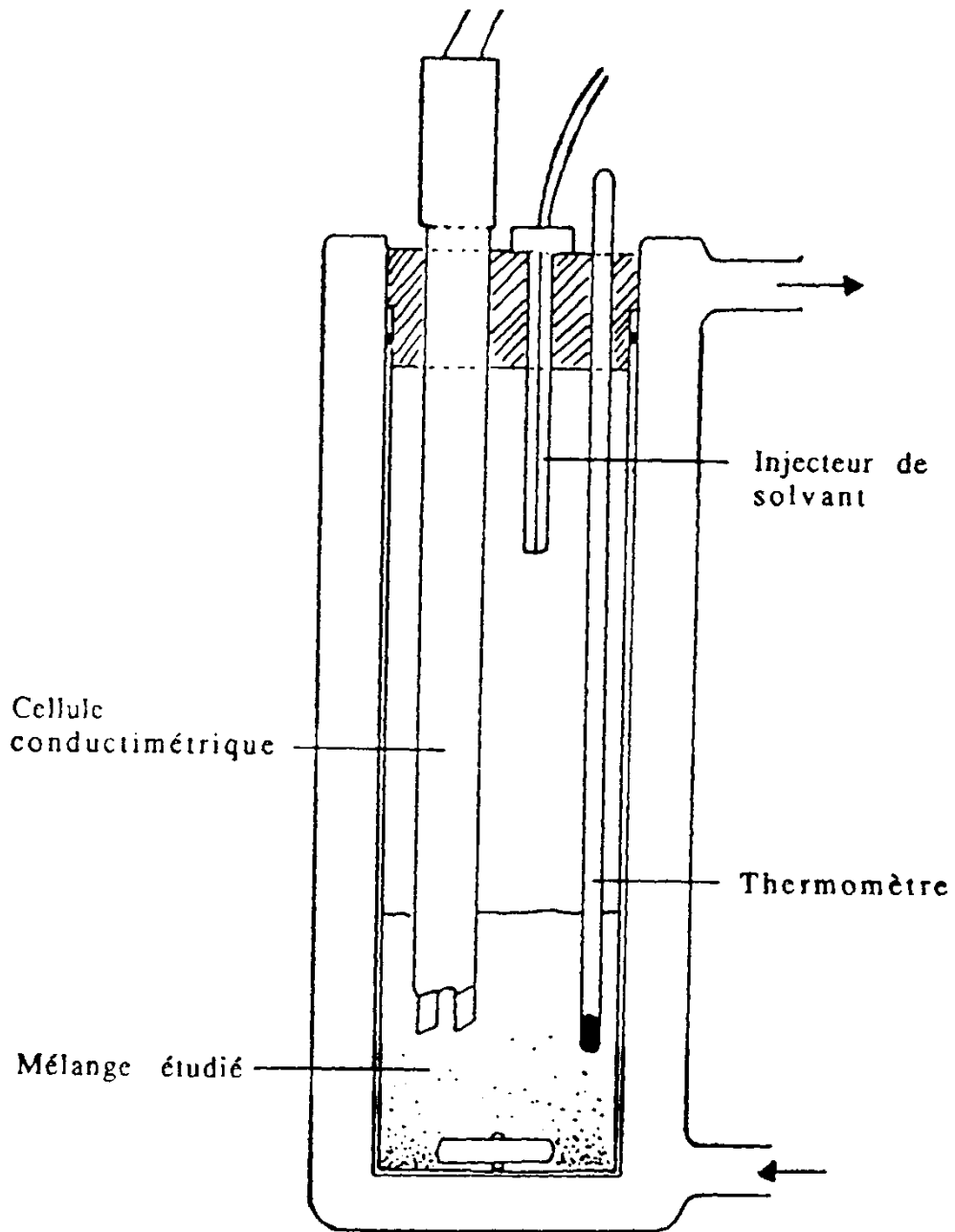


Figure III-6: Conductimétrie
Enceinte de mesure

CHAPITRE IV: ETUDE EXPERIMENTALE DU SYSTEME
(Zn, Cu, Al)

ETUDE EXPERIMENTALE

Avant d'entreprendre l'étude des équilibres solide-liquide du système quaternaire $H_2O-Zn(NO_3)_2-Al(NO_3)_3-Cu(NO_3)_2$, nous avons procédé à l'étude systématique des ternaires limites $Al(NO_3)_3-Zn(NO_3)_2-H_2O$, $Al(NO_3)_3-Cu(NO_3)_2-H_2O$ et $Zn(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-H_2O$.

Deux coupes isopléthiques $[Zn(NO_3)_2/2Al(NO_3)_3]-Cu(NO_3)_2$ et $[3Cu(NO_3)_2-2Al(NO_3)_3]-Zn(NO_3)_2$ ont permis à la fin de tracer l'isotherme $10^\circ C$ du quaternaire.

Les sels de départ sont le nitrate de zinc à six molécules d'eau (Prolabo) et à quatre molécules d'eau (Merck "pour analyse"), le nitrate d'aluminium à neuf molécules d'eau (Merck "pour analyse") et le nitrate de cuivre à trois molécules d'eau (Panreac).

L'eau, préalablement permutée par passage sur une résine échangeuse d'ions, est bidistillée avant emploi.

L'analyse de la solution en équilibre avec les différentes phases solides a été effectuée par conductimétrie.

La méthode des ensembles et des restes a été utilisée dans les cas où il était difficile de limiter les domaines d'existence des phases par conductimétrie.

Le mode de représentation de Jänecke étant le plus adéquat pour tracer un diagramme de phase quaternaire. L'isotherme $30^\circ C$ des trois ternaires limites sera représentée simultanément en coordonnées classiques et en coordonnées de Jänecke.

Dans cette étude, nous avons adopté les définitions et les notations suivantes :

*les coordonnées classiques sont définies telles que :

$$\% (Cu(NO_3)_2) = \frac{m(Cu(NO_3)_2)}{m_t} 100$$

$$\% (Zn(NO_3)_2) = \frac{m(Zn(NO_3)_2)}{m_t} 100$$

$$\% (Al(NO_3)_3) = \frac{m(Al(NO_3)_3)}{m_t} 100$$

avec m_t = masse totale des sels pour le système étudié + $m(\text{H}_2\text{O})$

*les coordonnées de Jänecke sont définies telles que :

$$X(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = \frac{n(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)}{n_t} 100$$

$$Y(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = \frac{n(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2)}{n_t} 100$$

$$U(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = \frac{n(\text{Al}(\text{NO}_3)_3)}{n_t} 100$$

$$Z(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n_t} 100$$

avec n_t = nombre de moles total des sels pour le système étudié.

Les phases solides qui se manifestent sont présentées par:

- Cu_6 : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Cu_3 : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cu}_{2.5}$: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$
- Zn_8 : $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
- Zn_6 : $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Zn_4 : $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- Al_9 : $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Les phases solides qui se manifestent simultanément sont reliées par le symbole +.

1- Le système $Al(NO_3)_3$ - $Cu (NO_3)_2$ - H_2O [75]

Le système ternaire a été étudié entre 10 et 50°C.

- L'équilibre solide-liquide du système ternaire H_2O - $Cu (NO_3)_2$ - $Al-(NO_3)_3$ a été étudié en utilisant une méthode synthétique basée sur des mesures de conductivité. Cinq isothermes entre 10 et 50 °C ont été établies et les phases stoechiométriques qui apparaissent sont, respectivement :
 - à 10 et 20 °C : $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ et $Cu (NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
 - à 30,40 et 50°C : $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ et $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$

1-1-Isothermes 10 et 20°C (tableaux IV-1 et IV-2, figures IV-1 et IV-2)

Les résultats expérimentaux de l'isotherme de solubilité obtenu à 10 et 20°C sont donnés respectivement sur la Fig. **IV-1** et **IV-2**.

*Quatre domaines sont présentés.

- (I) la solution saturée est en équilibre avec une phase solide $Al (NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
- (II): les phases solides en équilibre avec leur saturation solution sont $Al (NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ et $Cu (NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.
- (III): les phases solides en équilibre avec la solution saturée est $Cu (NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.
- (IV): phase liquide. un seul point invariant de l'isotherme Et isobare à 10 et 20°C se trouve dans la composition de points de coordonnées (tableau IV1).

Les valeurs expérimentales sont rassemblées sur les tableaux IV-2 et IV-3.

Chaque isotherme présente un seul point invariant. Les coordonnées des points invariants ainsi que les équilibres correspondant sont regroupés dans le tableau IV-3.

Tableau IV-1 Composition de coordonnées du point invariant à 10 et 20° C

T, °C	W $Cu (NO_3)_2$, %	W $Al (NO_3)_3$, %	Domaines limites
10	31,56	15,80	$Al_9 + Cu_6 + Liq$
20	48,11	5,40	...

Tableau IV-2: Les données de solubilité mesurées du système ternaire H₂O - Al (NO₃)₃ - Cu (NO₃)₂; isotherme 10°C

W (Cu (NO₃)₂),%	W (Al (NO₃)₃),%	Domaines limites
0	36,84	AL ₉ + Liq
5,41	32,39	...
12,97	27,21	...
21,23	18,17	...
25,73	18,17	...
31,56	15,80	AL ₉ + Cu ₆ + Liq
33,71	12,84	Cu ₆ + Liq
36,75	9,19	...
41,69	5,00	...
42,99	4,52	...
45,36	3,67	...
46,04	2,21	...
46,50	1,08	...
48,37	0	...
51,85	5,27	AL ₉ + Cu ₆ + Liq
40,06	12,22	...
23,90	25	...

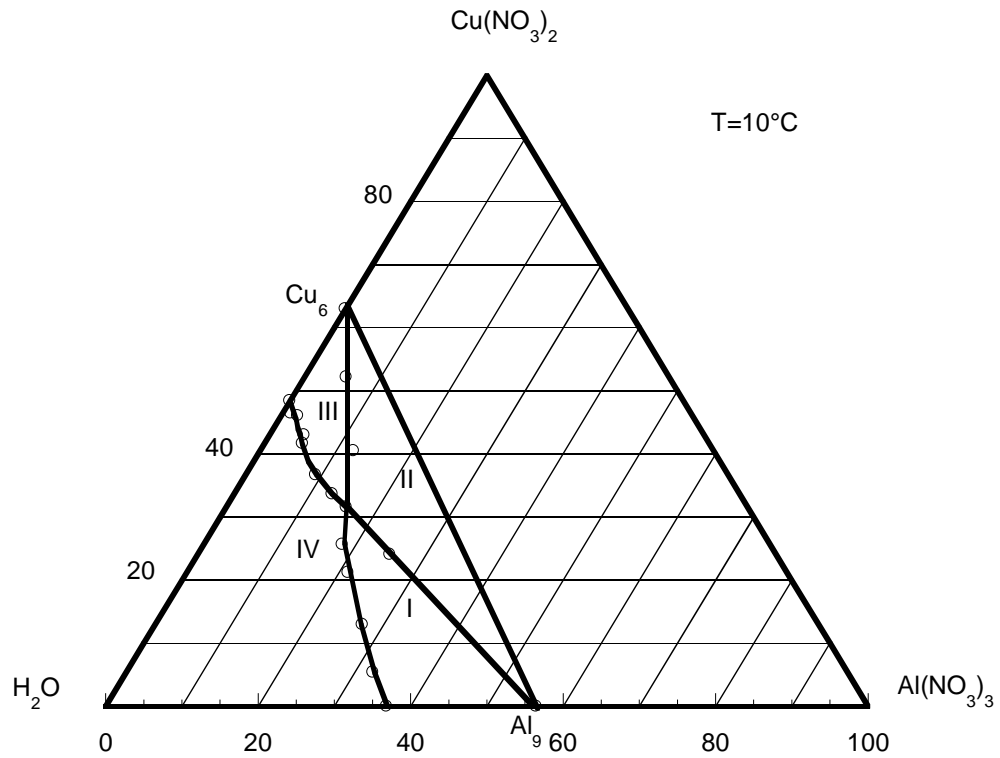


Figure IV-1: Système H₂O - Al (NO₃)₃ -Cu (NO₃)₂; isotherme 10°C
(pourcentage massique)

Tableau IV-3: Système H₂O - Al (NO₃)₃ -Cu (NO₃)₂; isotherme 20° C

W (Cu (NO ₃) ₂),%	W (Al (NO ₃) ₃),%	Domaines limites
0	38,67	AL ₉ + Liq
8,02	32,31	...
13,91	28,10	...
22,28	22,44	...
31,70	16,17	...
35,13	14,02	...
37,08	12,58	...

38,94	11,06	...
42,37	9,16	...
44,36	7,53	...
44,29	6,86	...
48,11	5,40	AL ₉ + Cu ₆ + Liq
50,16	3,63	Cu ₆ + Liq
51,27	1,81	...
52,57	0	...
39,73	16,11	AL ₉ + Cu ₆ + Liq
27,27	27,22	...

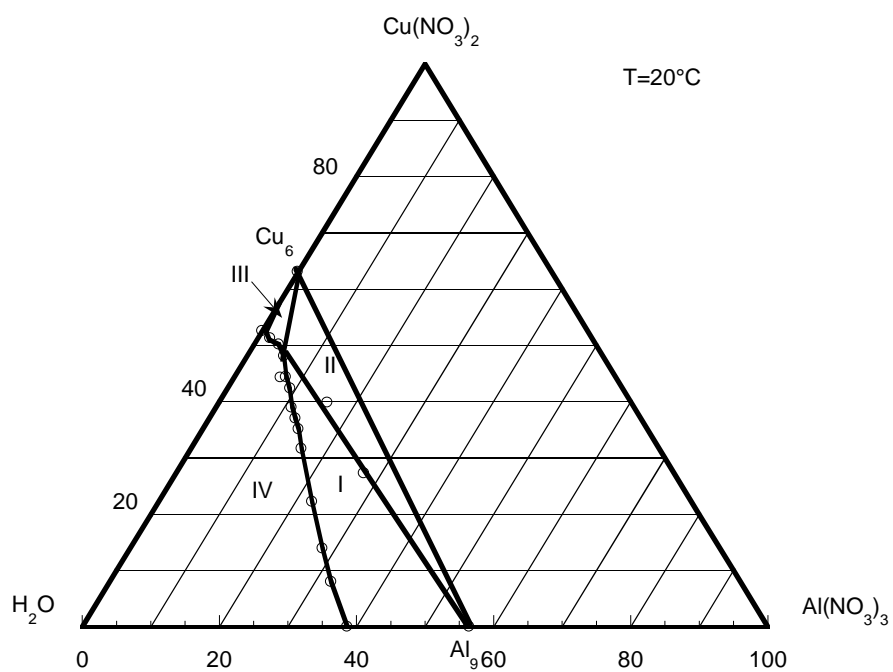


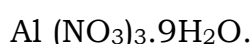
Figure IV-2: Système H₂O - Al (NO₃)₃ -Cu (NO₃)₂; isotherme 20° C
(pourcentage massique)

1-2- Isothermes 30,40 et 50°C (tableaux IV-5, IV-6 et IV-7 ; figures IV-3, IV-4, IV-5a et IV-5b)

Les résultats expérimentaux de l'isotherme de solubilités obtenues à 30, 40 et 50°C sont donnés respectivement sur la Fig. 3 à 5,

. Quatre domaines sont présentés sur la Fig. 3 et 5:

- (I) la solution saturée est en équilibre avec une phase solides



- (II): la solution saturée est en équilibre avec une phase solide



- (III): les solutions saturées est en équilibre avec une phase solide



- (IV): phase liquide.

Un seul point invariant isotherme et isobare se trouve à 30,40 et 50°C (tableau 5).

Tableau 5 Composition du coordonnée du point invariant à 30, 40 et 50°C.

T, °C	W (Cu (NO₃)₂),%	W (Al (NO₃)₃),%	Domaines limites
30	53,07	6,63	AL ₉ + Cu ₃ + Liq
40	51,42	7,22	...
50	49,97	10,81	...

Les coordonnées des points invariants à 30, 40 et 50°C sont regroupées sur le tableau IV-7.

Tableau IV-4 : Les données de solubilité mesurées du système ternaire H₂O - Al (NO₃)₃ - Cu (NO₃)₂; isotherme 30°C

W (Cu(NO₃)₂)	W (Al(NO₃)₃)	Domaines limites
%	%	
0	40,6	AL ₉ + Liq

6,51	35,60	-----
11,63	32,13	-----
19,17	26,76	-----
24,44	23,26	-----
30,70	19,37	-----
39,39	14,45	-----
44,23	12,55	-----
50,35	8,40	-----
53,07	6,63	AL ₉ + Cu ₃ + Liq
55,00	4,31377138	Cu ₃ + Liq
57,15	1,79	-----
60,16	0	-----

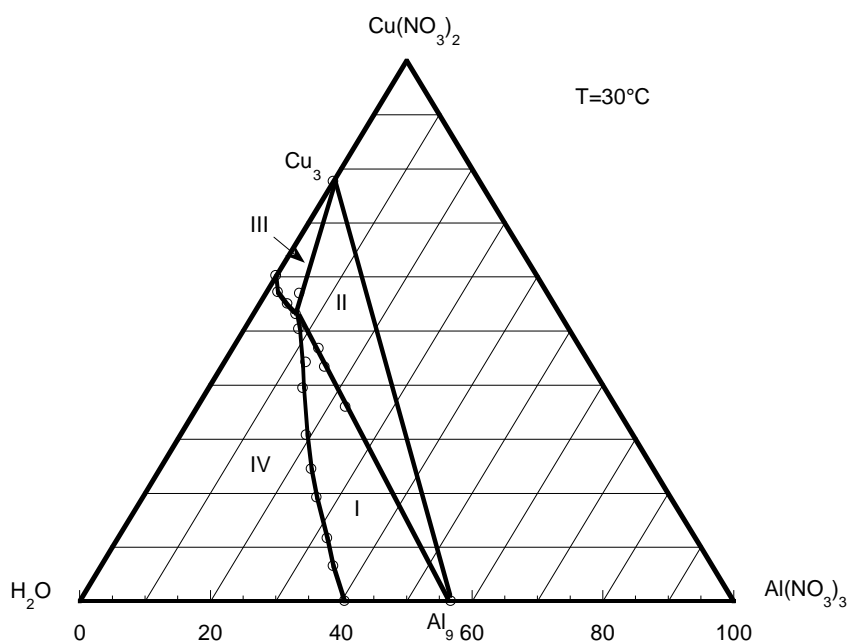


Figure IV-3: Système H₂O - Al (NO₃)₃ - Cu (NO₃)₂; isotherme 30° C

Système ternaire. Cu₃ = Cu (NO₃)₂.3H₂O; Al₉ = Al (NO₃)₃.9H₂O (pourcentage massique)

Tableau IV-5: Les données de solubilité mesurées du système ternaire H₂O - Al (NO₃)₃ - Cu (NO₃)₂; isotherme 40°C

<i>W (Cu(NO₃)₂)</i>	<i>W (Al(NO₃)₃)</i>	<i>Domaines limites</i>
%	%	
0	42,03	AL ₉ + Liq
9,29	35,32	-----
18,14	29,64	-----
31,57	20,17	-----
43,75	12,42	-----
51,42	7,22	AL ₉ +Cu ₃ + Liq
55,15	4,71	Cu ₃ + Liq
57,96	2,74	-----
58,04	2,04	-----
60,97	0	-----

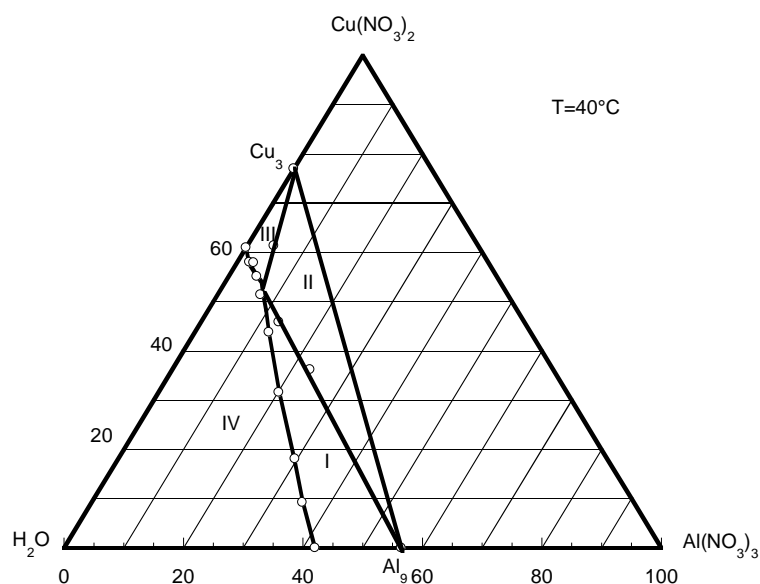


Fig. 4 Système H₂O-Al (NO₃)₃-Cu (NO₃) isotherme 40°

Cu₃ = Cu(NO₃)₂.3H₂O; Al₉ = Al(NO₃)₃.9H₂O(Pourcentage massique)

Tableau IV-5 : Les données de solubilité mesurées du système ternaire H₂O
 - Al (NO₃)₃ - Cu (NO₃)₂; isotherme 50°C

	<i>W (Al(NO₃)₃)</i> %	<i>Domaines limites</i>
0	44,06	Al ₉ + Liq
9,75	37,09	-----
21,13	29,33	-----
27,88	24,88	-----
35,16	19,66	-----
41,69	15,78	-----
46,02	13,07	-----
49,97	10,81	Al ₉ + Cu ₃ + Liq
53,22	7,47	Cu ₃ + Liq
56,47	4,83	-----
58,47	2,77	-----
62,21	0	-----

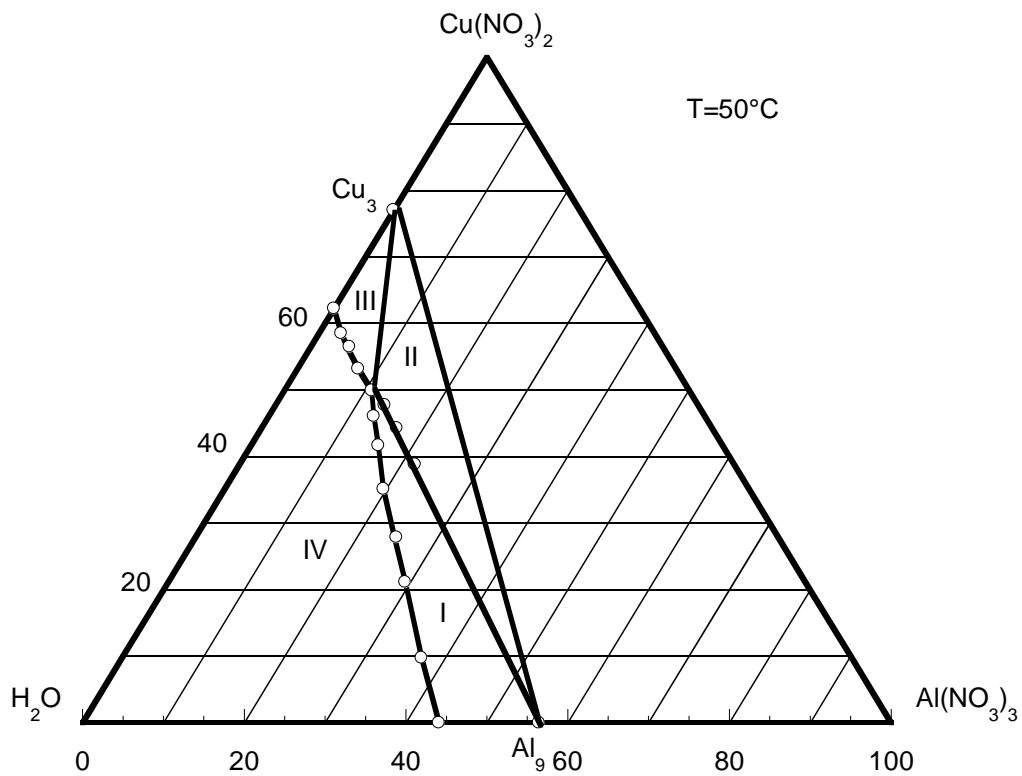
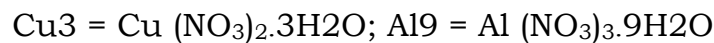


Figure IV-4: Système H₂O- Al (NO₃)₃ - Cu (NO₃)₂; isotherme +50° C

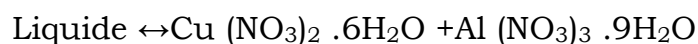


(pourcentage massique)

Conclusion

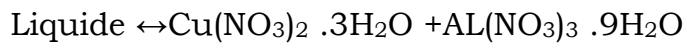
Dans ce travail, nous avons étudié le diagramme de phase du système ternaire H₂O-Cu (NO₃)₂-Al (NO₃)₃ à 10, 20, 30,40 et 50°C, en utilisant la technique qui est la conductimétrie thermique.

- Les 10° et 20°C isothermes de H₂O-Al (NO₃)₃ -Cu (NO₃)₂ système contient deux courbes, l'une correspondante à le liquidus de la phase solide Cu (NO₃)₂ -6H₂O et Al (NO₃)₃ -9H₂O. L'intersection de ces deux courbes est un isotherme isobare invariant associé à la réaction de :



- Le 30°, 40°, et 50°C isothermes isobares parcelles du nouveau système H₂O-Al (NO₃)₃ -Cu (NO₃)₂ affichera deux lignes de liquidus mais dans

ce cas ils sont pour le $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ phases solides et leur point d'intersection définie le point invariant associé à l'équilibre:



- Les phases solides rencontrées dans ce travail sont :
 - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Cu6)
 - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Cu3)
 - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Al9)

2- Le système $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$

2-1-Isotherme 10°C (tableau IV-9, figure IV-10) [71]

Dans l'isotherme 10°C , Trois phases solides stœchiométriques présentent des équilibres stables avec la solution : l'hexa- et le trihydrate du nitrate de cuivre et l'hexahydrate du nitrate de zinc.

L'isotherme présente deux invariantes isothermes isobares ternaires de composition :

T °C	g % $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	g % $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	Liquide correspondant
10	21.540	34.457	Liq \leftrightarrow $\text{Cu}_3 + \text{Zn}_6$
10	39.443	13.788	Liq \leftrightarrow $\text{Cu}_3 + \text{Cu}_6$

Tableau IV-9: Système $\text{H}_2\text{O} - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; isotherme $+10^\circ\text{C}$

Fraction massique en $(\text{CuNO}_3)_2$ %	Fraction massique en $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2)$ %	Nature des domaines limites
--	---	-----------------------------

Liquidus de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

50,57	00,00	$\text{Cu}_6 + \text{Liq}$
47,29	03,39	„
43,95	06,31	„
40,77	09,58	„

Liquidus de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

34,22	19,08	$\text{Cu}_3 + \text{Liq}$
-------	-------	----------------------------

27,27	25,70	,,
22,57	31,30	,,

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

05,84	46,30	$Zn_6 + Liq$
12,07	41,39	,,
16,34	37,94	,,
19,41	34,31	,,
00,00	50,40	,,

Limite du domaine à trois phases

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O - liquide$

17,69	41,07	$Zn_6 + Cu_3 + liq I / Zn_6 + liq$
20,62	36,445	,,
30,58	28,82	$Zn_6 + Cu_3 + liq I / Cu_3 + liq$

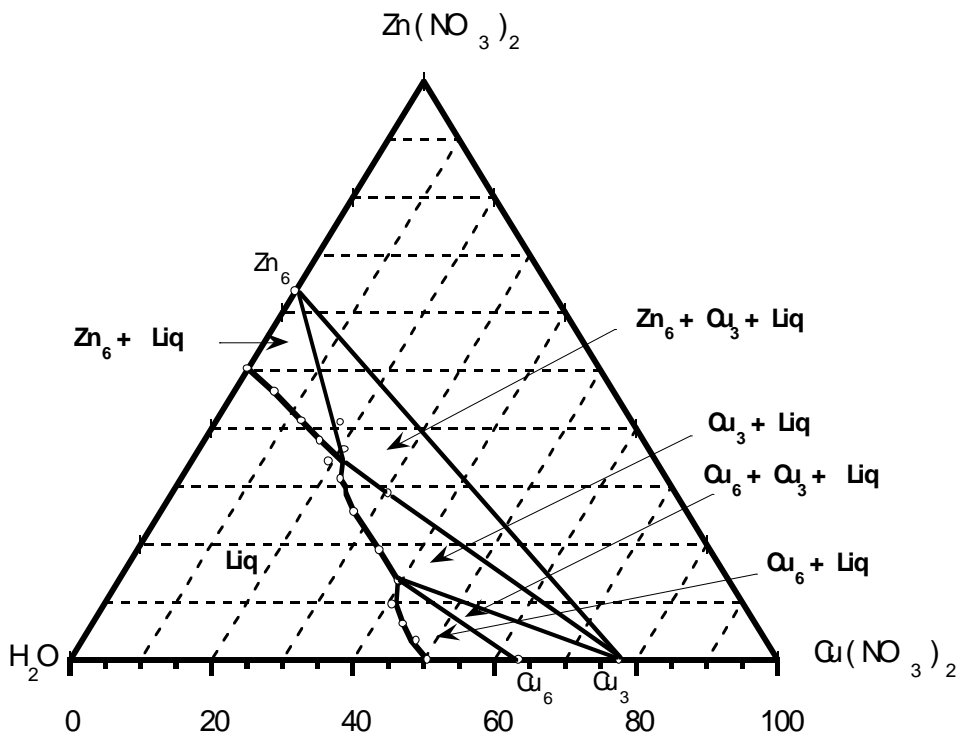


Figure IV-10: Système $H_2O - Zn(NO_3)_2 - Cu(NO_3)_2$; isotherme $+10^\circ C$
(pourcentage massique)

A $10^\circ C$ le système $H_2O - Zn(NO_3)_2 - Cu(NO_3)_2$ présente deux domaines de cristallisation correspondant à : $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

2-1-Isotherme 30°C (tableau IV-10, figure IV-11) [71]

L'isotherme 30°C du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ s'est avérée complexe à cause de la présence d'équilibres métastables.

Plusieurs mélanges ont été étudiés par conductimétrie. Cette méthode a permis de visualiser, non seulement la fin de solubilité des produits, mais aussi de limiter des domaines à deux phases solides. En effet l'exploitation de ces phénomènes est toujours délicate car les mélanges sont très riches en phase solide. L'étude d'autres mélanges par la méthode des ensembles et des restes a permis d'identifier les phases solides et de limiter les domaines de leur existence.

L'utilisation de cette méthode montre l'existence de deux phases solides stables : le trihydrate du nitrate de cuivre et l'hexahydrate du nitrate de zinc, ainsi que l'existence d'une phase métastable : l'hémipentahydrate du nitrate de cuivre.

L'hexahydrate du nitrate de zinc présente deux variétés allotropiques et la température de transition est obtenue à $25 \pm 1^\circ\text{C}$ [45] ce qui explique la coexistence de deux courbes de liquidus au niveau du domaine relatif à $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Des études sur d'autres systèmes ternaires $\text{M}(\text{NO}_3)_x-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$ [27] montrent qu'en plus de la phase solide stable $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, des équilibres métastables de l'hémipentahydrate du nitrate de cuivre se manifestent à 30°C.

Les résultats expérimentaux de la conductimétrie sont rassemblés dans le tableau IV-10 et illustrés sur la figure IV-11 en coordonnées de Jänecke.

Un agrandissement du diagramme au voisinage des quatre points invariants est présenté sur la figure IV-12.

La nature des principaux domaines délimités sur la figure IV-12 est présentée en détail sur le tableau IV-11.

Les coordonnées des quatre points invariants, déterminés par extrapolation graphiques, sont regroupées dans le tableau IV-12.

Les valeurs expérimentales de la méthode des ensembles et des restes sont représentées sur la figure IV-13.

Tableau IV-10: Système H₂O - Cu (NO₃)₂ - Zn (NO₃)₂; isotherme +30°C

Fraction massique en Cu(NO ₃) ₂ %	Fraction massique en Zn(NO ₃) ₂ %	X _{Cu(NO₃)₂} Fraction molaire en Cu(NO ₃) ₂ par rpt aux sels(%)	Y _{Zn(NO₃)₂} Fraction molaire en Zn(NO ₃) ₂ par rpt aux sels(%)	Z _{H₂O} Ordonnées de Jänecke molaires
---	---	--	--	---

Cu(NO₃)₂· 3H₂O

60,16	00,00	100,00	0,00	689,83
58,25	01,38	97,71	2,29	705,38
55,76	04,09	93,23	6,77	699,27
53,62	06,70	88,99	11,01	686,00
51,68	08,61	85,84	14,16	687,08
45,19	16,09	73,94	26,06	659,92
42,36	18,74	69,54	30,45	665,23
37,95	23,29	62,21	37,79	661,82
33,57	28,29	54,52	45,48	645,20
22,68	40,78	35,97	64,03	603,68

Cu(NO₃)₂· 2,5H₂O (métastable)

48,28	13,67	78,11	21,89	641,22
44,91	17,43	72,24	27,76	631,05
44,50	17,98	71,43	28,57	627,34
28,65	34,90	45,33	54,67	600,77
26,42	37,72	41,43	58,56	585,84
21,91	44,00	33,47	66,53	542,40

Zn(NO₃)₂· 6H₂O α

0.1832	0.4490	29,19	70,81	610,37
0.1242	0.4789	20,76	79,24	691,02
0.0382	0.5727	6,31	93,69	669,77
0.0193	0.5901	3,20	96,80	674,21
0.0000	0.6042	00,00	100,00	689,29

Zn(NO₃)₂· 6H₂O β (métastable)

16,14	47,16	25,69	74,31	608,48
09,76	52,52	15,80	84,19	636,27
09,55	52,73	15,46	84,53	636,29
07,26	54,46	11,87	88,13	651,83
02,88	59,07	4,69	95,30	645,98

Limite du domaine à trois phases

Cu(NO₃)₂· 3H₂O - Zn(NO₃)₂· 6H₂O α - liquide

13,30	51,30	20,75	79,25	583,24
-------	-------	-------	-------	--------

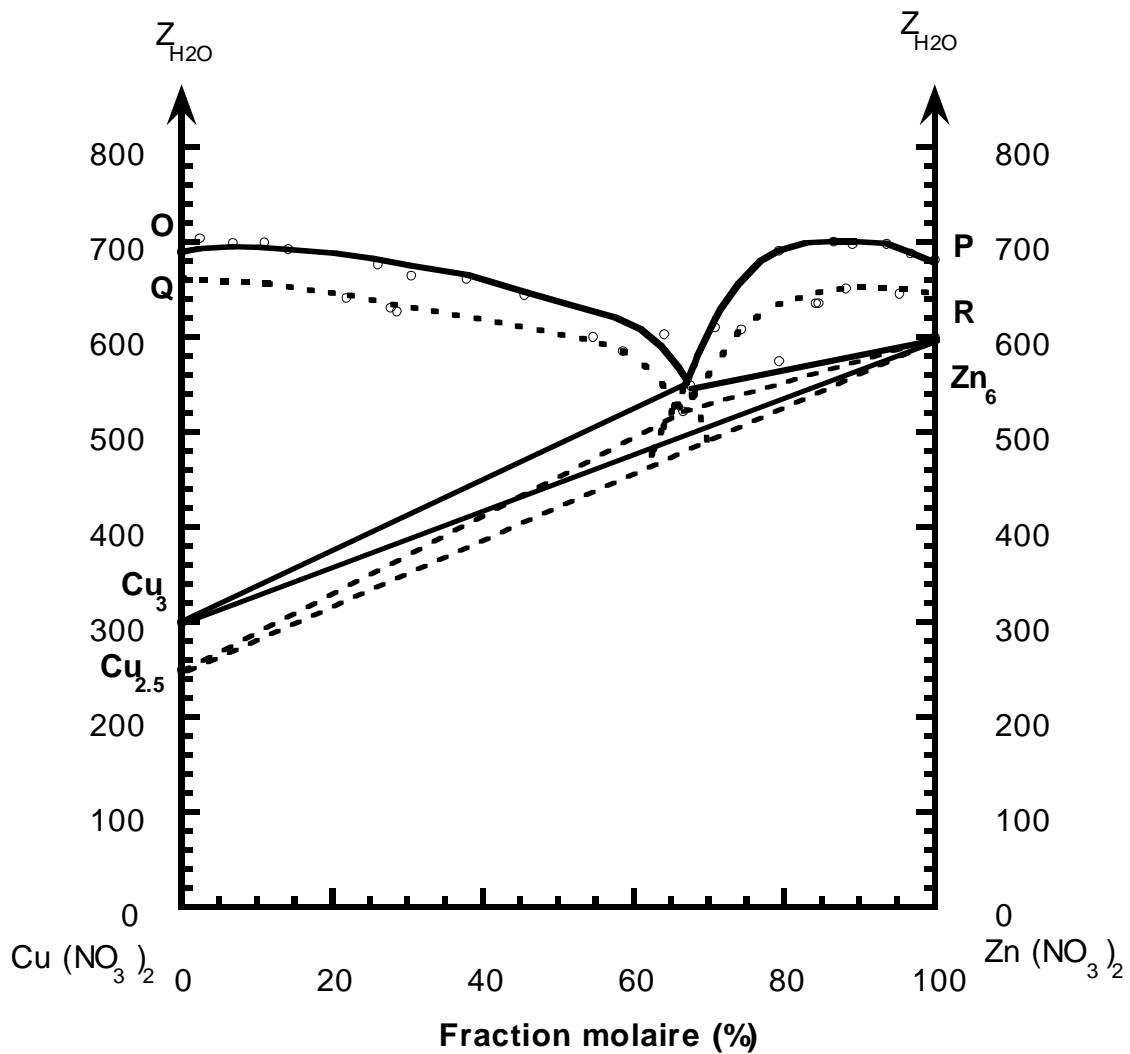


Figure IV-11: Système $\text{H}_2\text{O} - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; isotherme $+30^\circ\text{C}$
(représentation de Jänecke)

— : Liquidus stable

--- : Liquidus métastable

Tableau IV-11: Nature des principaux domaines de l'isotherme 30°C du ternaire $\text{H}_2\text{O} - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

Nature des différentes Phases du domaine	Définition du domaine	Domaine stable
Liquide	P-H ₂ O-O	P-H ₂ O-O
Liquide + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	O - i'' ₁ - Cu ₃	O - i ₁ - Cu ₃

Liquide + Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O α	P - i'' ₁ - Zn ₆	P - i ₁ - Zn ₆
Liquide + Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O + Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O α	Cu ₃ - i ₁ - Zn ₆	-
Liquide + Cu(NO ₃) ₂ .2,5H ₂ O	Q - i' ₁ - Cu _{2,5}	-
Liquide + Zn(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O β	R - i' ₁ - Zn ₆	-
Liquide + Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O + Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O β	Cu ₃ - i''' ₁ - Zn ₆	-
Liquide + Cu(NO ₃) ₂ .2,5H ₂ O + Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O α	Cu _{2,5} - i'' ₁ - Zn ₆	-
Liquide + Cu(NO ₃) ₂ .2,5H ₂ O + Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O β	Cu _{2,5} - i' ₁ - Zn ₆	-

Tableau IV-12: Composition des points invariants

(*: phase solide métastable)

T °C	X(Cu(NO ₃) ₂)	Y(Zn(NO ₃) ₂)	Z _{H₂O}	Liquide correspondant
i ₁	32.60	67.40	549.8.00	Liq<=>Cu ₃ + Zn ₆ α
i' ₁	33.50	66.50	522.10	Liq <=>Cu _{2,5} * + Zn ₆ β*
i'' ₁	34.20	65.80	533.40	Liq <=>Cu _{2,5} * + Zn ₆ α
i''' ₁	32.15	67.85	537.20	Liq <=>Cu ₃ + Zn ₆ β*

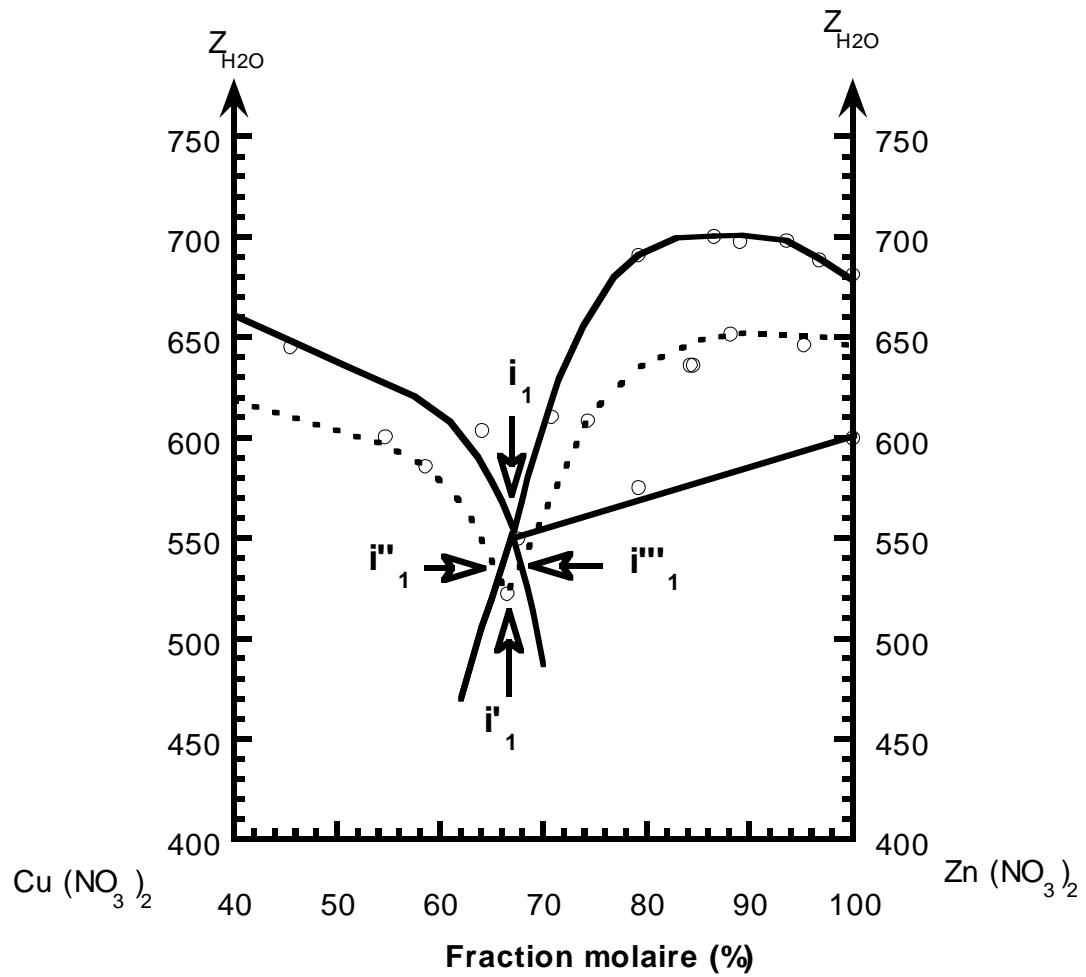


Figure IV-12 : Système $\text{H}_2\text{O} - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; isotherme $+30^\circ\text{C}$
 Détail du diagramme au voisinage des quatre points invariants

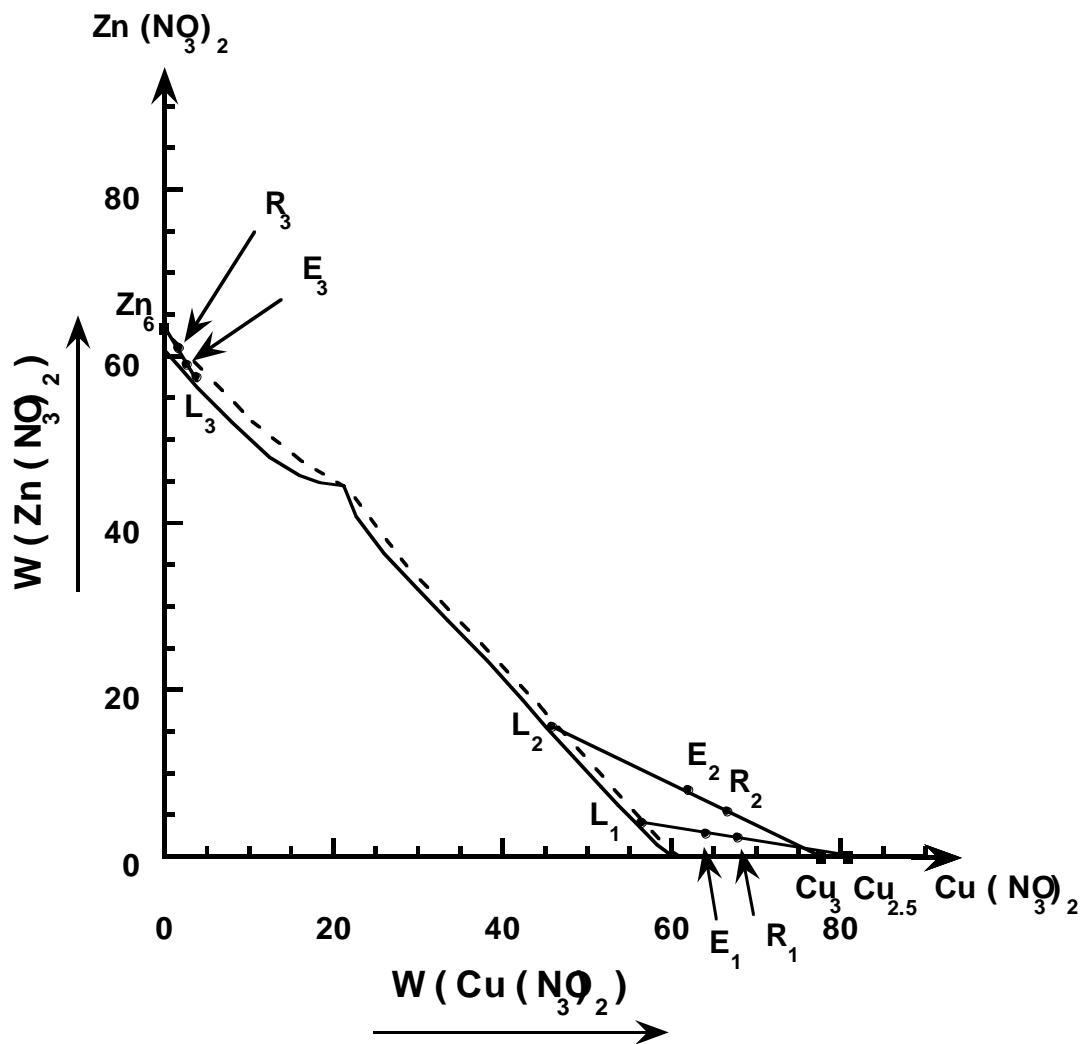


Figure IV-13 : Système $\text{H}_2\text{O} - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
 isotherme $+30^\circ\text{C}$ en coordonnées rectangulaires
 (résultats de la méthode des ensembles et des restes)

Conclusion

A 30°C le système $\text{H}_2\text{O} - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ présente deux domaines de cristallisation correspondant à : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. En outre, cette isotherme présente également un équilibre métastable avec deux autres phases solides: le $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$ et la phase $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Diagramme de phase du système quaternaire (74)

Al (NO₃)₃-Cu (NO₃)₂-Zn (NO₃)₂-H₂O à 10 ° C.

3. Résultats et discussion

3. 1. Système ternaire H₂O-Cu (NO₃)₂-Zn (NO₃)₂

Les coordonnées molaires Jänecke des points des mélanges considérés ont été calculées en utilisant les expressions suivantes:

$$X (\text{Cu (NO}_3)_2) = 100 \frac{n(\text{Cu(NO}_3)_2)}{n_t}$$

$$Y (\text{Zn (NO}_3)_2) = 100 \frac{n(\text{Zn(NO}_3)_2)}{n_t}$$

$$Z (\text{H}_2\text{O}) = 100 \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n_t}$$

$$n_t = n (\text{Cu (NO}_3)_2) + n(\text{Zn(NO}_3)_2)$$

Les résultats expérimentaux de l'isotherme de solubilité obtenue à 10°C sont résumés dans le tableau V-1 et sont présentés dans la figure V-1.

On peut voir que la solution saturée est en équilibre avec une phase solide Cu (NO₃)₂ · 6H₂O dans le domaine 'Ae1' courbe. Par ailleurs, dans le domaine Be1, la phase solide Zn (NO₃)₂ · 6H₂O a été trouvée.

Un point invariant se trouve:

- Au point invariant e1, une phase liquide est en équilibre avec Cu (NO₃)₂ · 6H₂O et Zn (NO₃)₂ · 6H₂O. Les coordonnées molaires Jänecke du point e1 sont les suivantes:

$$X \text{ Cu (NO}_3)_2 = 35; \quad Y \text{ Zn (NO}_3)_2 = 65; \quad Z \text{ H}_2\text{O} = 853$$

Tableau (V-1): Système H₂O-Zn (NO₃)₂-Cu (NO₃)₂

Coordonnées Jänecke

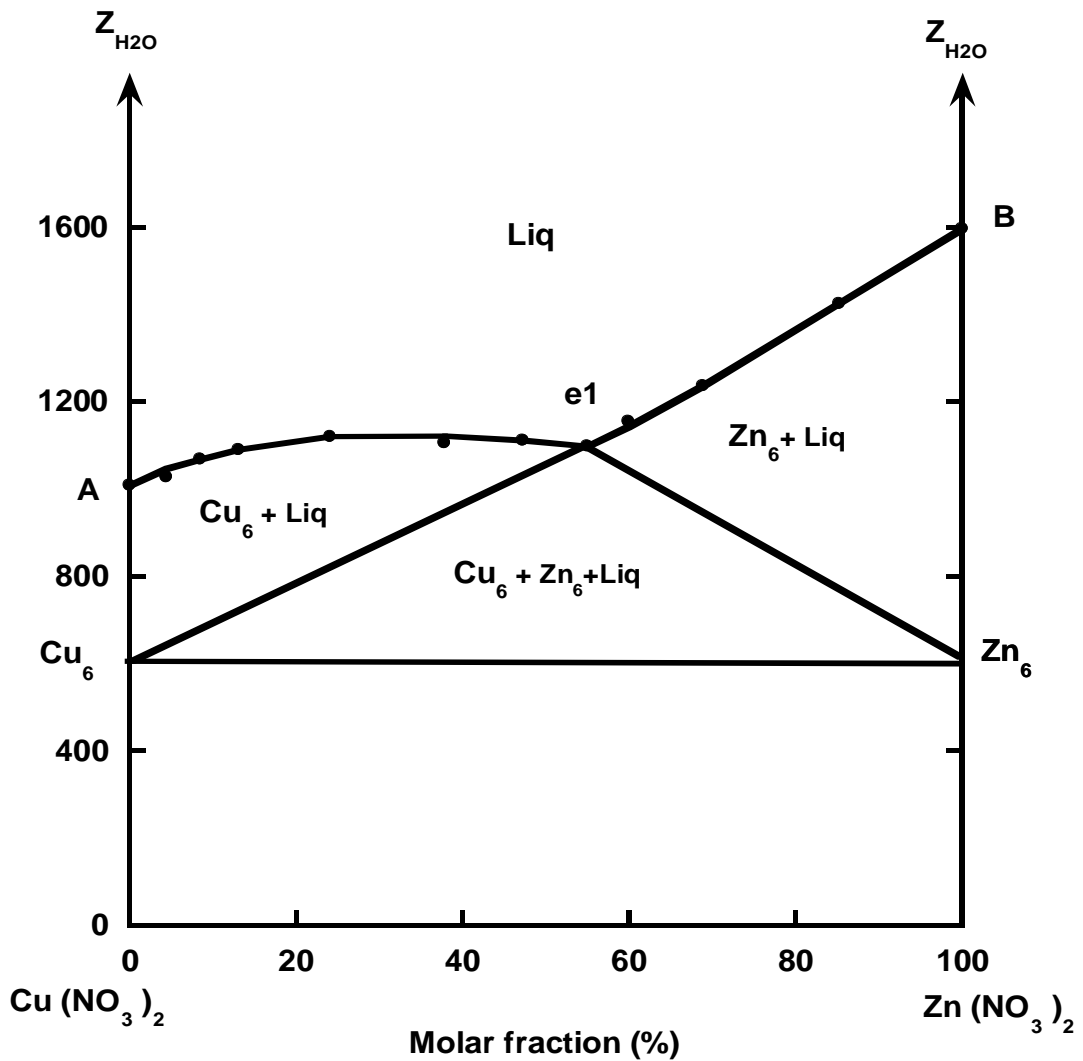
X (Cu (NO ₃) ₂)	Y (Zn(NO ₃) ₂)	Z (H ₂ O)
--	---	-----------------------------

Cu (NO₃)₂.6H₂O

100,00	0,00	1007,65
93,37	6,63	1003,93
87,55	12,45	1021,44
81,14	18,86	1018,74
67,29	32,71	992,91
51,73	48,27	919,55
42,14	57,86	887,57

Zn (NO₃)₂.6H₂O

30,33	69,67	875,64
22,75	77,25	904,23
10,19	89,81	979,38
0,00	100,00	1041,00



FigureV- 1. La solubilité isotherme du système ternaire à 10 ° C : H₂O-
Cu(NO₃)₂-Zn(NO₃)₂: Cu₆ = Cu (NO₃)₂, 6H₂O; Zn₆ = Zn (NO₃)₂, 6H₂O

3. 2. Système ternaire H₂O-Al (NO₃)₃-Cu (NO₃)₂

Les résultats expérimentaux de l'isotherme 10°C obtenus sont résumés dans le tableau (V-2) et sont présentés dans la figure (V-2).

Deux domaines sont trouvés:

- Dans le domaine A-e₂-Al₉: les solutions saturées sont en équilibre stable avec la phase solide Al (NO₃)₃ · 9H₂O.

- Dans le domaine B-e₂-Cu₆, les solutions saturées sont en équilibre avec une phase solide Cu (NO₃)₂ · 6H₂O.

Dans le cas contraire, on trouve un seul point invariant (isothermes et isobares) e_2 , avec les coordonnées molaires Jänecke suivantes:

$$X_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = 70; Y_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3} = 30; Z_{\text{H}_2\text{O}} = 1194$$

Les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau (V-2).

Tableau (V-2): Système $\text{H}_2\text{O}-\text{Al}(\text{NO}_3)_3-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Coordonnées Jänecke

X $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3)$	Y $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)$	Z (H_2O)
---------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

100,00	0,00	2028,58
83,91	16,09	1906,66
64,64	35,36	1681,35
46,55	53,45	1493,67
38,09	61,91	1391,47

Liquidus $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

24,92	75,08	1227,27
17,89	82,11	12,4509
9,46	90,54	1193,43
8,39	91,61	1152,99
4,01	95,99	1112,15
1,98	98,02	1139,00
0,00	100,00	1100,28

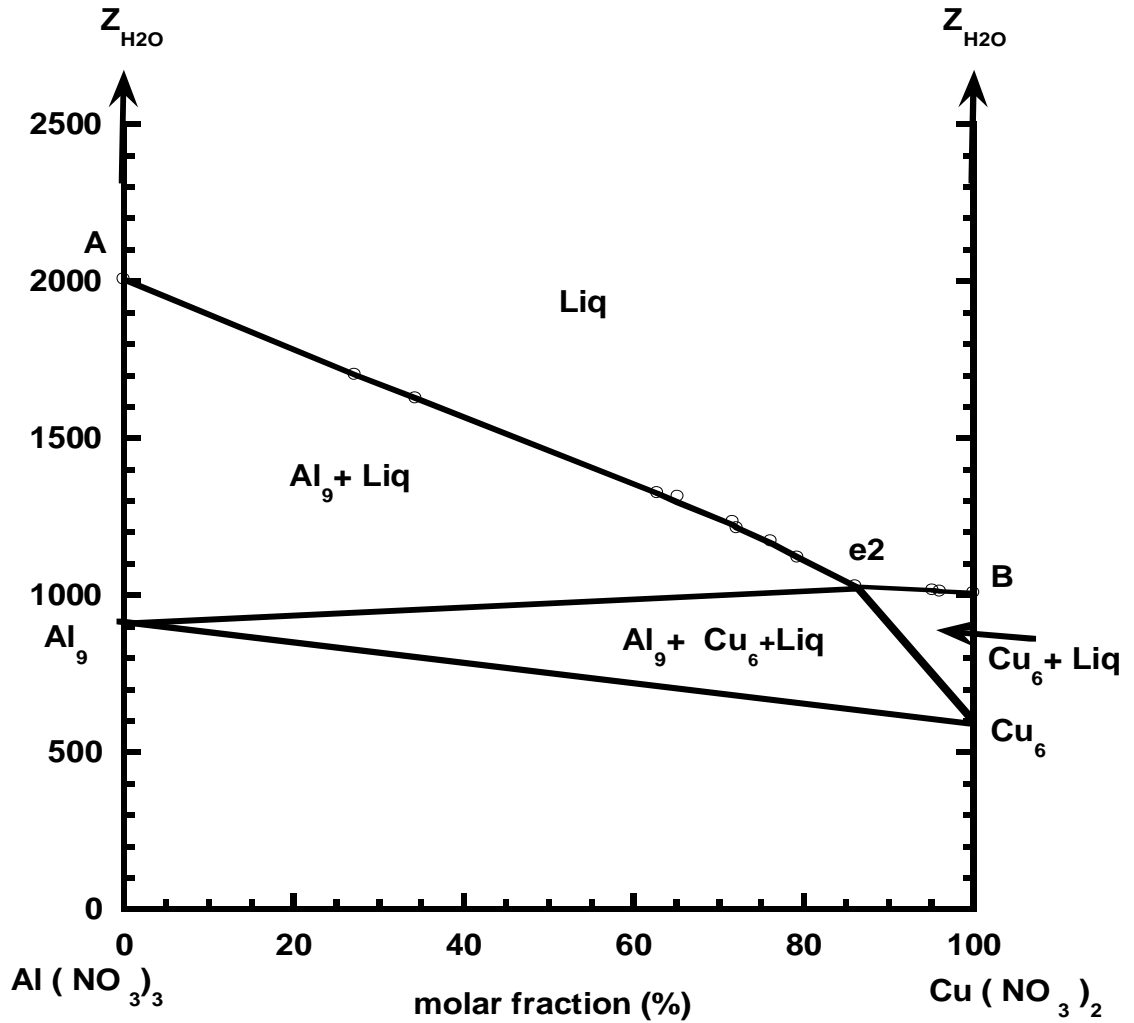


Figure V- 2. La solubilité isotherme du système ternaire à 10 ° C :

$\text{H}_2\text{O}-\text{Al}(\text{NO}_3)_3-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: $\text{Cu}_6 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}_9 = \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$;
 Liq = Liquide

2. 3. Système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2-\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

Les résultats expérimentaux de l'isotherme obtenue à 10°C sont résumés dans le tableau (V-3) et sont présentés dans la figure (V-3).

La ligne de solubilité de S à e3 correspond à la solution d'équilibre avec la phase solide $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

la ligne de solubilité de e3 à T correspond à la solution d'équilibre avec la phase solide $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

On observe Un point invariant e_3 .avec les coordonnées molaires Jänecke suivantes :

$$X_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3} = 14; Y_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} = 86; Z_{\text{H}_2\text{O}} = 1020$$

Les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau (V-3)

Tableau (V-3): Système $\text{H}_2\text{O}-\text{Al}(\text{NO}_3)_3-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

Coordonnées Jänecke

X $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3)$	Y $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2)$	Z (H_2O)
---------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------

Liquidus $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

0,00	100,00	996,58
3,91	96,09	1002,71
4,70	95,30	1004,99
13,78	86,22	1019,42

Liquidus $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

20,27	79,23	1104,47
23,62	76,38	1162,74
34,53	65,47	1303,10
36,97	63,03	1315,19
65,36	34,64	1621,03
72,58	27,42	1695,75
100,00	0,00	2006,06

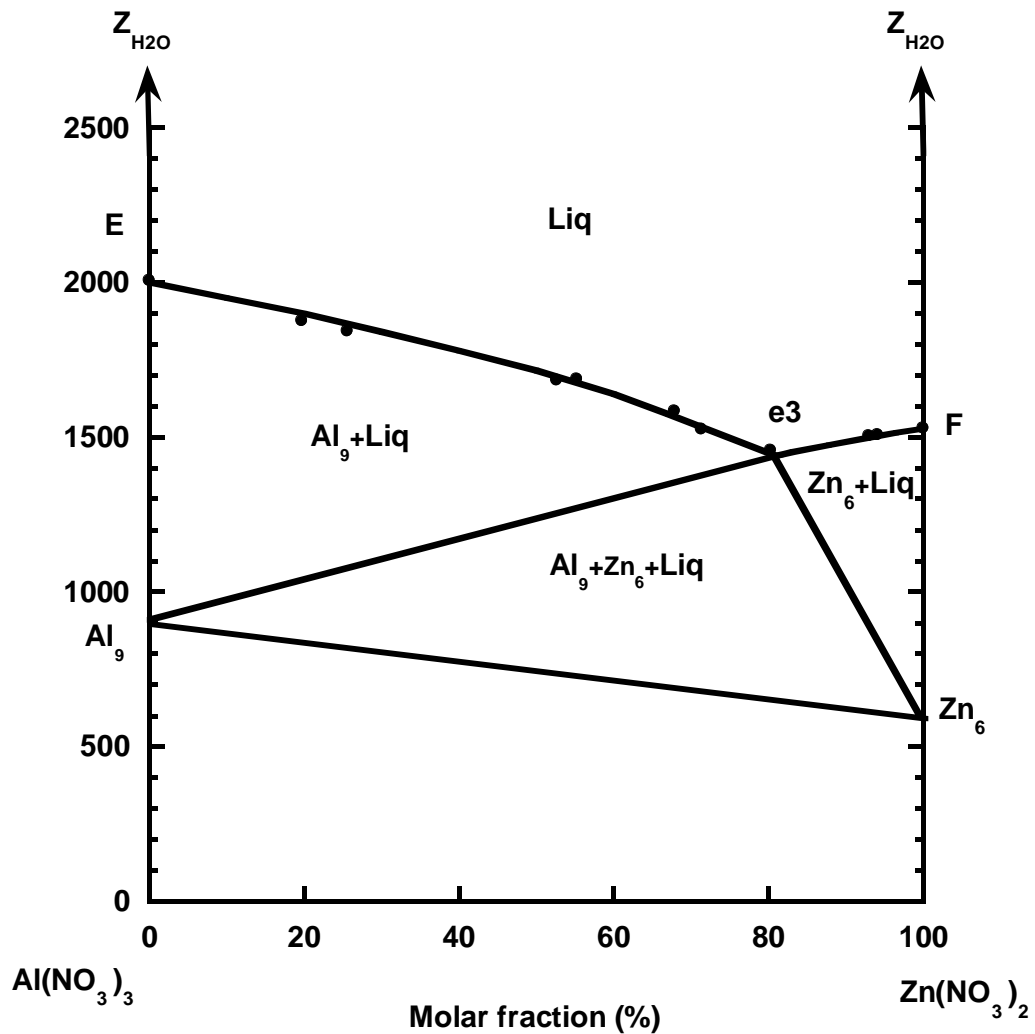


Figure V-3. La solubilité isotherme du système ternaire à 10°C de H₂O-Al (NO₃)₃-Zn (NO₃)₂.

Zn₆ = Zn (NO₃)₂ · 6H₂O; Al₉ = Al (NO₃)₃ · 9H₂O; Liq: Liquide

3. 4. Le système quaternaire H₂O-Zn (NO₃)₂-Al (NO₃)₃-Cu (NO₃)₂

La connaissance de l'équilibre solide-liquide du système ternaire permet de dessiner un ou plusieurs projets de système quaternaire. Afin de définir avec plus de précision les différentes zones de cristallisation et de lignes monovariantes de ce système, nous avons étudié deux sections isoplèthes de du diagramme d'équilibre de phase.

► **Section isoplèthe: [Zn (NO₃)₂ / 2Al (NO₃)₃-Cu (NO₃)₂]**

Les données de mesure sont présentées dans le tableau (V-4) et sont illustrés dans la figure (V-4). Les phases solides rencontrées dans cette section isoplèthe sont:

- Zn (NO₃)₂. 6H₂O (Zn6)
- Cu (NO₃)₂. 6H₂O (Cu6)
- Al (NO₃)₃. 9H₂O (Al9)

Ces phases solides interviennent dans six domaines énumérés sur la figure(V-4).

Tableau (V-4). Système [Zn (NO₃)₂ / 2Al (NO₃)₃-Cu (NO₃)₂]

Cu (NO ₃) ₂ (mol %)	Al (NO ₃) ₃ (mol %)	Zn(NO ₃) ₂ (mol %)	ZH ₂ O	Solubilité limite
			Autre changements de phases	
0	71,5	28,5		1673
4	63,9	32,0		1622
8	61,3	30,7	1205	1616
20	53,3	26,7	1233	1544
30	46,7	23,3	1161	1494
40	40,0	20,0	1267	1400
50	33,3	16,7	1235	1328
60	26,6	13,4	915	1189
70	20,0	10,0		1272
80	13,3	6,6	922	1268
90	6,7	3,3kl		1262
100	0,0	0.0		1050

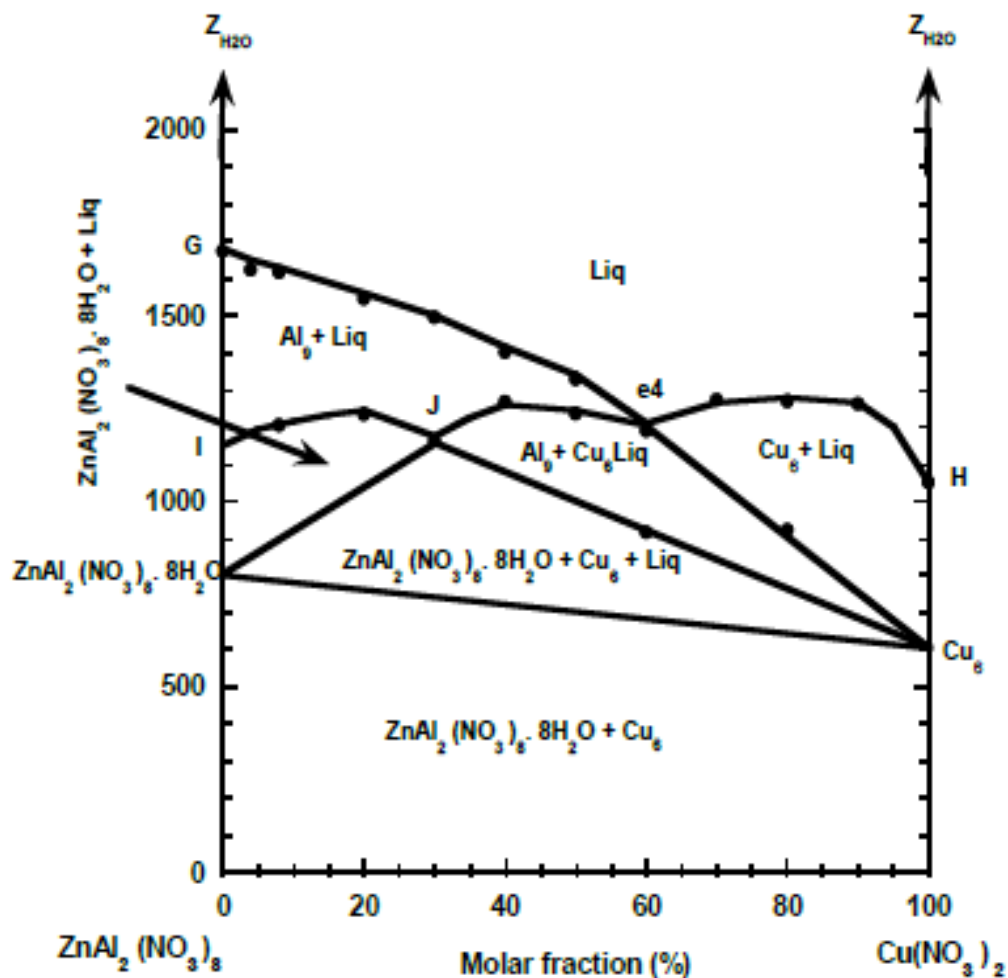


Figure V- 4. Section isoplèthe Isotherme 10°C du $2\text{Zn}(\text{NO}_3)_3\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$.

L'isotherme complète est représentée respectivement sur la figure (V-5). Dans la même figure, la projection monovariante des lignes est représentée dans le plan des compositions de sel. Brièvement, trois phases solides en équilibre avec la solution sont observées à 10°C :

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

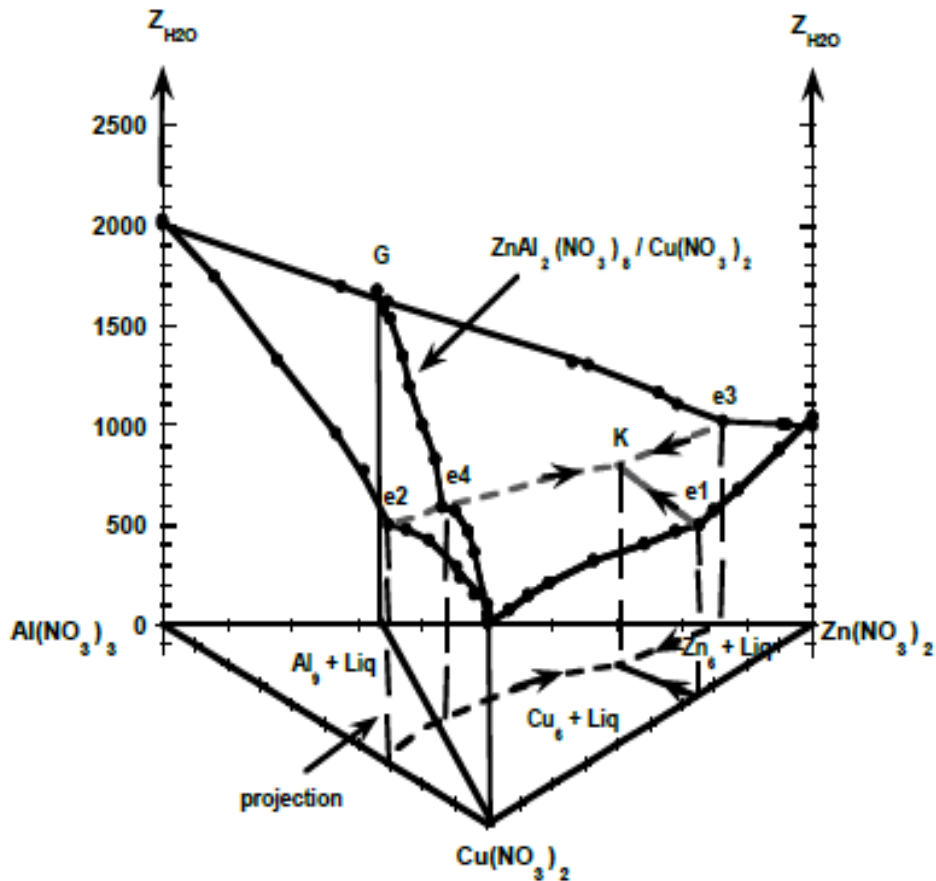
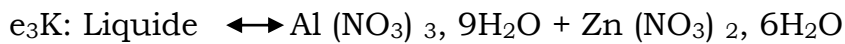
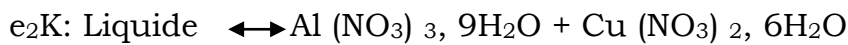
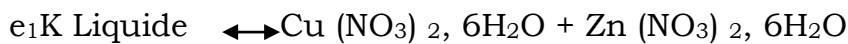


Figure V- 5. L'isotherme à 10 ° C du système quaternaire:

H₂O-Al (NO₃)₃-Cu (NO₃)₂-Zn(NO₃)₂. (Coordonnées molaires Jänecke)

Trois lignes monovariants sont définies:



Un seul point invariant **K** apparaît à cette température, il correspond à l'équilibre:



CONCLUSION

Les catalyseurs à matrices d'oxyde de zinc semblent être des précurseurs intéressants pour l'élaboration de matériaux appelés stabilisateurs de catalyseur et dont le rôle est de prévenir ou d'inhiber toute interaction métal-support.

Ces mélanges d'oxydes sont en général obtenus par un traitement thermique des nitrates métalliques correspondants. La maîtrise des proportions des entités constitutives de ces catalyseurs et des mécanismes mis en jeu au cours de cette synthèse nécessite une bonne connaissance des équilibres entre phase dans les systèmes ainsi constitués.

Avant d'entreprendre l'étude des équilibres solide-liquide du système quaternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2-\text{Al}(\text{NO}_3)_3-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, nous avons procédé à l'étude systématique des ternaires limites $\text{Al}(\text{NO}_3)_3-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$. Deux coupes isopléthiques $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/2\text{Al}(\text{NO}_3)_3]-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et $[3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-2\text{Al}(\text{NO}_3)_3]-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ont permis à la fin de tracer l'isotherme 10°C du quaternaire.

Ces diagrammes de phases peuvent facilement être déterminés en utilisant une méthode synthétique basée sur la mesure de la conductivité électrique.

Nous avons ensuite étudié le système quaternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2-\text{Al}(\text{NO}_3)_3-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et les trois ternaires limites $\text{Al}(\text{NO}_3)_3-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$.

On remarque que le nonahydrate du nitrate d'aluminium présente des domaines de précipitation importants et les autres nitrates de zinc et de cuivre sont en général, relativement solubles.

Le système $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ a été étudié à 10°C . L'isotherme 10°C met en évidence trois domaines de cristallisation correspondant à l'hexa- et au trihydrate du nitrate de cuivre et l'hexahydrate du nitrate de zinc. A 30°C , il y a disparition de l'hexahydrate du nitrate de cuivre en faveur de son trihydrate dont le domaine de cristallisation devient plus large.

En outre, l'isotherme 10°C présente des équilibres métastables et deux autres phases solides se manifestent, il s'agit de l'hémipentahydrate du

nitrate de cuivre ($Cu_6=Cu(NO_3)_2,6H_2O$) et l'hexahydrate du nitrate de zinc ($Zn_6=Zn(NO_3)_2,6H_2O$).

L'isotherme $10^\circ C$ du système $H_2O-Cu(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$ se compose de deux courbes de liquidus attribuables aux deux phases solides : $Cu(NO_3)_2,6H_2O$ et $Al(NO_3)_3,9H_2O$.

Finalement, l'étude expérimentale de deux coupes isopléthiques [$Zn(NO_3)_2 / 2Al(NO_3)_3 - Cu(NO_3)_2$] et [$3Cu(NO_3)_2 / 2Al(NO_3)_3 - Zn(NO_3)_2$] permet de tracer l'isotherme complète du système quaternaire à $10^\circ C$. Elle fait intervenir trois phases solides : le nonahydrate du nitrate d'aluminium, le trihydrate du nitrate de cuivre et l'hexahydrate du nitrate de zinc. Le domaine de précipitation du nitrate d'aluminium à neuf molécules d'eau est largement prépondérant devant les domaines de cristallisation des autres phases solides.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H. Bernard, P. Philippe, Techniques de L'ingénieur, M 76, 1999.
- [2] J. Hertz, Diagrammes D'équilibre, Alliages ternaires et Multi constitués, Techniques de l'ingénieur Edition 2000
- [03] J. Hertz, « Diagramme d'Equilibre, Alliages Ternaires et Multiconstitués » ; Technique de l'Ingénieur, M 4105, (2003).
- [04] M. Hillert « Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations, their thermodynamic basis », Cambridge University Press, (1998).
- [05] T. B. Massalski, « Binary Alloy Phase Diagrams », ASM International, (1990).
- [06] L. Guillet, « Diagramme de Phases en Métallurgie », Edition Masson & Cie, (1964).
- [7] F. Le Peltier, P. Chaumette, J. Saussey, M.M. Bettahar, and J.C. Lavlley, In Situ FT- IR and Kinetic Study of Methanol Synthesis from CO₂/H₂ Over ZnAl₂O₄ and Cu-ZnAl₂O₄ Catalysis, J. Mol. Catal. A, 1998, 132, p 91-100
- [8] A. Monzon, E. Romeo, C. Royo, R. Trujillano, F.M. Labajos, and V. Rives, Use of Hydrotalcites as Catalytic Precursors of Multimetallic Mixed Oxides. Application in the Hydrogenation of Acetylene, Appl. Catal. A, 1999, 185, p 53-63
- [9] H.G. El-Shobaky, M. Mokhtar, and G.A. El-Shobaky, Physicochemical Surface and Catalytic Properties of CuO-ZnO/Al₂O₃ System, Appl. Catal. A, 1999, 180, p 335-344
- [10] A. Molt, Effect of the Ionizing Radiation on the Catalytic Activity of the BASF K-3- 10 Catalyst in the Low-Temperature Conversion of Carbon Monoxide by Water Vapour, Collect. Czechoslov. Chem. Commun., 1986, 51(8), p 1571-1578
- [11] A. Andrev, V. Kafedzhiiski, T. Halachev, B. Kunev, and M. Kaltchev, Raney Type Copper-Zinc-Aluminium Catalyst for Water-Gas Shift Reaction, Appl. Catal. A, 1991, 78, p 199-211
- [12] M.J.L. Gine's, A.J. Marchi, and C.R. Apesteguia, Kinetic Study of the Reverse Water-Gas Shift Reaction Over CuO/ZnO/Al₂O₃ Catalysts, Appl. Catal. A, 1997, 154, p 155-171
- [13] G.A. El-Shobaky, G.A. Fagal, and M. Mokhtar, Effect of ZnO on Surface and Catalytic Properties of CuO/Al₂O₃ System, Appl. Catal. A, 1997, 155, p 167-178

- [14] C.J. Jiang, D.L. Trimm, M.S. Wainwright, and N.W. Cant, Kinetic Study of Steam Reforming of Methanol Over Copper-Based Catalysts, *Appl. Catal. A*, 1993, 93, p 245-255
- [15] J.-L. Li, X.-G. Zhang, and T. Inui, Improvement in the Catalyst Activity for Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Synthesis Gas Through Enhancing the Dispersion of CuO/ZnO/c-Al₂O₃ in Hybrid Catalysts, *Appl. Catal. A*, 1996, 147, p 23-33
- [12] R. Tenu, J.J. Counieux, and R. Cohen-Adad, Détermination conductimétrique de l'isotherme 45 °C du système H₂O-CaCl₂-SrCl₂-BaCl₂. Méthode d'étude et application au ternaire H₂O-CaCl₂-SrCl₂, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1979, 3(4), p 82-85
- [16] L. Laallam, M. Kaddami, S. El Allali, L. Missali, R. Tenu, J. Berthet, and J.J. Counieux, Diagramme de phases du système ternaire H₂O-Al(NO₃)₃-Zn(NO₃)₂ entre 20 et 40 °C, *Ann. Chim. Mat.*, 2004, 29(4), p 133-142
- [17] L. Laallam, A. Jouaiti, S. El Allali, and M. Ferhat, Phase Diagram of the Ternary Cu(NO₃)₂-Zn(NO₃)₂-H₂O System, *J. Mat. Lett.*, 2003, 57(18), p 2707-2709
- [18] L. Laallam, A. Jouaiti, A. Barroug, S. El Allali, J. Berthet, R. Tenu, and J.J. Counieux, Phase Diagram of the Quaternary Al(NO₃)₃-Cu(NO₃)₂-Zn(NO₃)₂-H₂O System, *J. phase Equilib.*, 2011, 32(6), p 543-550
- [19] A. Chretien, Etude du système quaternaire. Eau, nitrate de sodium, chlorure de sodium, sulfate de sodium, *Ann. Chim.*, 1929, 12, p 26-54
- [20] F.A.H. Schreinemakers, Graphical Deductions from the Solution Isotherms of a Double Salt and Its Components, *Z. Phys. Chem.*, 1893, 11, p 109-765
- (21) F.A.H. SCHREINMAKERS, G. BERKHOF et K. POSTHUMUS, *Rec. Trav. Chim.*, 43(1924) 508/11
- (22) K.W. WILCOX, C.R. BAILEY, *J. Chem. Soc.*, (1927) 150-3
- (23) M.I. ZHIRKHAREV, M.R. PETROV, O.N. ROSLYAKOVA, *Zh. Neorg. Khi*, 23(1978) 1700-3
- (24) T. GRAHAM, *Lieb. Ann.*, (1839) 1-35
- (25) J.M. ORDWAY, *Am. J. Sci.* (2) 27(1859) 14-19
- (26) S. JACUBSOHN, M. RABINOWITSCH, *Z. Phys. Ch.*, 116(1925) 359-70
- [27] R. Bouchet-Schricke, Thèse de Doctorat, Lyon (1992)
- (28) A. RACOUSINE, *Bull. Soc. Chim.*, (4) 49(1931) 1585-90

- (29) JONES et BASSET, *J. Am. Chem. Soc.*, 33(1905)578 et 34(1905)295
- (30) GERHART, *Ann. Chim. Phys.*, (3)18(1846)178-88
- (31) R. FUNK, *Abh. Phys. Techn. Reichsanst.*, 3(1899)435-43
- (32) R. PORTILLO, *Revista Acad. Sci.*, 213(1941)240-2
- (33) R. LECUIR, *C.R. Acad. Sci.*, 234(1952)93-5
- (34) S. PELTIER, S. DUVAL, *C.R. Acad. Sci.*, 226(1948)1727
- (35) D. DUVAL, *Anal. Chim. Acta.*, 16(1956)221
- (36) W. W. WENDLANDT, *Texas. J. Sci.*, 10(1958)392-8
- (37) DITTE, *C.R. Acad. Sci.*, 89(1879)576 et 641
- (38) H. JONES et F. H. GETMAN, *Z. physik. Chem.*, 49(1904)416
- (39) A. SIEVERTS et W. PETZOLD, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 212(1933)49
- (40) W. W. EWING, J. J. GOVERN et G. E. MATHEWS, *J. Am. Chem. Soc.*, 55(1933)4827
- (41) A. M. MARTRE et P. POUILLEN, *C.R. Acad. Sci.*, 263(1966)337
- (42) D. LOUER et D. WEIGEL, *Bull. Soc. Chim.*, 10(1967)3857
- (43) P. POUILLEN, *C.R. Acad. Sci.*, 250(1960)3318
- (44) D. WEIGEL, B. IMELIK et M. PRETTRE, *Bull. Soc. Chim.*, 4(1964)836
- [45] J. Berthet, Thèse, Lyon (1982)
- (46) W. W. EWING, J. D. BRANDNER et W. R. F. GUYER, *J. Am. Chem. Soc.*, 61(1939)260
- (47) FERRARI et BRAIBANTI, *Ann. Chim. Rome*, 48(1958)1232
- (48) C. R. DITTE, *Ann. Chim. Phys.*, 18(1879)325
- (49) C. KULLGREN, *Z. Physik. Chem.*, 85(1914)466
- (50) H. GUITER, *Ann. Chim.*, 12(1947)72
- (51) E. CARRIERE, H. GUITER et M. ANOUAR, *Bull. Soc. Chim.*, (1946)405
- (52) I. D. CAMPBELL, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 73(1977)487
- (53) G. MAQUORI, *Atti. Accad. Lincei*, 6(1927)892-6, 451-2 et 801-2;
6(1929)569-72
- (54) G. MALQUORI, *Gazz. Chim. ital.* 58(1928)781-91
- (55) J. M. ORDWAY, *Am. J. Sci.*, 9(1850)33
- (56) M. SCURGEMOW, *Bull. Acad. Pétersb.*, 7(1913)407
- (57) E. THORY, *Z. Pharm. Russ.*, 10(1871)321

- (58) P. HERPIN, K. SUDARSAMAN, Bull. Soc. Franç; min. Crist;, 88(1965)595-601
- (59) N. PARRAVANO, Mem. Accad. Italia, 1(1930)chimica Nr. IS. 7
- (60) N. PARRAVANO, G. MALQUORI, AttiIII, Congr. Naz. Chim. Pura Appl. Palermo, (1926)1132
- (61) K. INAMURA, Mem. Coll. Sc; Kyoto., 4(1919)105-10
- (62) JOVITSCHITSCH, Monatsh., 33(1912)16
- (63) R. SELIGMAN, WILLAMS, J. Chem. Soc., 09(1916)612
- [64] M. KADDAMI, Thèse Doctorat D'Etat, Rabat (1995)
- (65) C. HOWARD, SHOMATE, K. KELLEY ? J. Am. Chem. Soc., 66(1944)1490-2
- (66) N. PARRAVANO, G. MALQUORI, AttiIII, Congresso. Chim. Pura Applicata., (1926)1131
- (67) A.A. KAZANTZEV, Trudy Inst. Cistych Chim. Reaktivov(russe)., 2(1923)10-27
- (68) P. BRULANTS, W. MUND, Bl. Acad. Belg., (1919)113-8
- (69) MELLIGAN, J. Am. Chem. Soc., 44(1922)567
- (70) ZASLAWSKY, ETtinger, Z. Anorg. Chem., 223(1935)277-87
- (71) L. LÂALLAM, A. JOUAITI, S.EL ALLALI, M. FERHAT, Materials Letters, 57(2003)2707
- (72) L. LÂALLAM, S.EL ALLALI, M. FERHAT, Phys.Chem.News7 (2002)117
- (73) L. LÂALLAM, A. JOUAITI, S.EL ALLALI, M. FERHAT, Phase Diagram; of the Ternary $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ System, J.Mat.lett., 2003, 57(18), p2707-2709
- (74) L. LÂALLAM, A. JOUAITI, A.BARROUG, S.EL ALLALI, M. FERHAT, R.TENU, and J.J COUNIOUX, Phase Diagram; of the Quaternary $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ System, J.Mat.lett., 2011
- (75) A.BARROUG, L. LÂALLAM, .:BOULGHALLAT, and A. JOUAITI, Phase Diagram; of the Ternary $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-Al}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$ Between 10 and 50°C, JMat.lett., 2012

Résumé

Les mélanges d'oxydes multimétalliques sont largement utilisés en catalyse ; Ils sont des précurseurs très intéressants pour l'élaboration de catalyseurs caractérisés par une haute activité et une grande durabilité.

Ces mélanges peuvent être obtenus par décomposition thermique de nitrates métalliques qui mènent à des solides de structure spinelle ($ZnAl_2O_4$, $NiAl_2O_4$, $CuAl_2O_4$).

Pour ce faire, nous avons étudié le système ternaire $Al(NO_3)_3$ - $Cu(NO_3)_2$ - H_2O et le système quaternaire $Zn(NO_3)_2$ - $Cu(NO_3)_2$ - $Al(NO_3)_3$ - H_2O . Par un travail expérimental qui a été préalablement effectué pour déterminer les composés définis qui existent dans ces systèmes. Plusieurs techniques ont été utilisées telles que : la conductimétrie, méthode des restes. Ensuite, nous avons tracé des diagrammes de phases du système ternaire et quaternaire Zn - Cu - Al - H_2O dans des différentes températures avec comme données expérimentales et les travaux relatifs aux binaires se trouvant dans la bibliographie.

Mots clés :

Diagrammes de phases, système ternaire H_2O - $Al(NO_3)_3$ - $Cu(NO_3)_2$
Solubilité, isothermes de solubilité, isopléthique, Modèle Pitzer, système quaternaire $Al(NO_3)_3$ - $Zn(NO_3)_2$ - $Cu(NO_3)_2$ - H_2O