

Etude par Conductimétrie de Quelques Isothermes du Système Tertiaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{HPO}_4$

E. Bel Madani,* M. Nadifyine,† A. Mokhlisse,† et B. Tanouti*,†

*Laboratoire de Chimie du Solide Minéral and †Laboratoire de Chimie Physique, Département de Chimie, Faculté des Sciences Semlalia, B.P. S 15, Av. My. Abdellah, Université Cadi-Ayyad, Marrakech, Maroc

Received April 24, 1998; accepted May 13, 1998

Les isothermes à 40, 45, 47, et 50°C du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{HPO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4$ ont été étudiés par mesures conductimétriques. Les phases solides existantes sont les hydrates $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ainsi que Na_2SO_4 anhydre. Les domaines d'existence des diverses phases solides ont été déterminés. © 1998 Academic Press

The isotherms at 40, 45, 47, and 50°C have been investigated for the ternary system $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{HPO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4$ by conductivity measurements. The solid phases observed are the hydrates $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and anhydrous Na_2SO_4 . The nature and existence domains of the various phases have been determined. © 1998 Academic Press

I. INTRODUCTION

Le faible prix du sulfate et de l'hydrogénophosphate de sodium et leur forte enthalpie de décomposition, nous ont incité à envisager leur utilisation comme matériaux de stockage de l'énergie solaire par chaleur latente. Dans cette perspective la détermination du diagramme d'équilibre polythermique du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{HPO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4$ était un préalable à tout essai de mise au point d'un matériau de stockage. Les équilibres entre phases des systèmes binaires $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{HPO}_4$ et $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ avaient fait l'objet de nombreuses études (1, 2); mais il semble qu'aucun hydrate des deux sels ne possède de température de fusion située dans l'intervalle souhaité (15 à 30°C) pour pouvoir être utilisé à lui seul, comme matériau de stockage de l'énergie solaire.

Un seul isotherme du ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{HPO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4$ avait été signalé à 25°C (3, 4). Nous rapportons ici quatre nouveaux isothermes à 40, 45, 47, et 50°C, respectivement.

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Principe de la Technique Conductimétrique

Dans les systèmes de type eau-sels qui font l'objet de ce travail, les équilibres liquide-solide ont été déterminés par conductimétrie. Le principe de cette technique consiste à ajouter progressivement de petites quantités d'eau à une solution saturée jusqu'à dissolution complète des phases solides présentes. La conductivité de la solution est mesurée une fois l'équilibre thermodynamique établi. L'opération est répétée jusqu'à ce que tout le solide soit dissout. L'examen de la courbe donnant la conductivité de la solution en fonction du volume d'eau ajouté révèle la présence de brisures (changements de pente) à chaque changement de phase et un palier lorsque l'équilibre est invariant. Les phases solides sont identifiées par diffraction des rayons X. L'appareillage utilisé et la conduite des mesures ont été déjà décrits précédemment (5). Les isothermes sont représentés en coordonnées de Jänecke (6):

$$X_{(\text{Na}_2\text{HPO}_4)} = \frac{m(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{m(\text{Na}_2\text{HPO}_4) + m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}$$

$$Y_{(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{m(\text{Na}_2\text{HPO}_4) + m(\text{Na}_2\text{SO}_4)} \quad \text{et}$$

$$Z_{(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{m(\text{Na}_2\text{HPO}_4) + m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}.$$

III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Isotherme à 40°C

Le Tableau 1 rassemble les valeurs des solubilités observées à 40°C. L'isotherme correspondant révèle l'existence de deux phases solides en équilibre avec la solution: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (P_7) et Na_2SO_4 (S_0). La composition du point monovariant S est obtenue par extrapolation des branches de solubilité. La Fig. 1 précise les domaines d'existence.

*To whom correspondence should be addressed.

TABLEAU 1
Valeurs de la Solubilité à 40°C dans le Système
 $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{HPO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4$

Coordonnées de Jänecke			Phases solides en équilibre avec la solution saturée
X (Na_2HPO_4)	Y (Na_2SO_4)	Z (H_2O)	
100.0	0.0	181.2	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
91.1	9.0	177.9	"
80.0	20.0	169.2	"
77.5	22.5	165.0	"
76.0	24.0	163.3	"
75.0	25.0	162.2	"
72.5	27.5	158.4	"
70.0	30.0	153.8	"
67.5	32.5	148.5	"
77.5	22.5	126.5	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
76.0	24.0	128.4	"
72.5	27.5	134.0	"
60.0	40.0	131.1	"
55.5	44.5	120.8	"
65.0	35.0	146.6	Na_2SO_4
62.5	37.5	150.4	"
60.0	40.0	153.9	"
55.5	44.5	158.1	"
40.0	60.0	174.9	"
38.0	62.0	176.8	"
30.0	70.0	184.1	"
20.0	80.0	194.1	"
12.5	87.5	201.9	"
10.0	90.0	202.6	"
5.0	95.0	208.2	"
0.0	100.0	212.7	"
Coordonnées du point invariant S obtenues par extrapolation			
66.5	33.5	139.8	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

TABLEAU 2
Valeurs de la Solubilité à 45°C dans le Système
 $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{HPO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4$

Coordonnées de Jänecke			Phases solides en équilibre avec la solution saturée
X (Na_2HPO_4)	Y (Na_2SO_4)	Z (H_2O)	
100.0	0.0	146.0	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
95.0	5.0	145.0	"
90.0	10.0	142.1	"
87.5	12.5	137.5	"
85.0	15.0	134.1	"
81.0	19.0	124.2	"
85.0	15.0	112.1	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
81.0	19.0	116.2	"
75.0	25.0	113.9	"
70.0	30.0	105.8	"
75.0	25.0	133.8	Na_2SO_4
70.0	30.0	140.7	"
65.0	35.0	148.2	"
50.0	50.0	166.3	"
30.0	70.0	183.5	"
10.0	90.0	210.1	"
0.0	100.0	220.0	"
Coordonnées du point invariant R obtenues par extrapolation			
79.5	20.5	120.2	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

TABLEAU 3
Valeurs de la Solubilité à 47°C dans le Système
 $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{HPO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4$

Coordonnées de Jänecke			Phases solides en équilibre avec la solution saturée
X (Na_2HPO_4)	Y (Na_2SO_4)	Z (H_2O)	
100.0	0.0	136.4	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
97.5	2.5	133.7	"
95.0	5.0	128.5	"
92.5	7.5	124.5	"
95.0	5.0	105.9	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
92.5	7.5	117.1	$+ \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
87.5	12.5	124.2	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
85.0	15.0	123.0	"
82.5	17.5	122.8	"
81.0	19.0	121.8	"
85.0	15.0	94.8	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
82.5	17.5	107.1	"
77.5	22.5	117.9	"
70.0	30.0	105.4	"
77.5	22.5	129.6	Na_2SO_4
70.0	30.0	141.1	"
50.0	50.0	164.7	"
30.0	70.0	186.9	"
10.0	90.0	209.1	"
0.0	100.0	222.5	"
Coordonnées des points invariants J et K obtenues par extrapolation			
J 91.0	9.0	121.1	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
K 80.0	20.0	120.2	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

III.2. Isotherme à 45°C

Les diverses valeurs de la solubilité observées à 45°C sont données au Tableau 2. Le tracé de l'isotherme révèle l'existence de deux phases solides en équilibre avec la solution: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (P_7) et Na_2SO_4 (S_0), et un seul point monovariant R (Fig. 2).

III.3. Isotherme à 47°C

Les valeurs de la solubilité à 47°C sont présentées au Tableau 3. Le tracé de l'isotherme laisse apparaître la présence de trois phases solides en équilibre avec la solution: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (P_7), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (P_2), et Na_2SO_4 (S_0), et deux points monovariants J et K (Fig. 3).

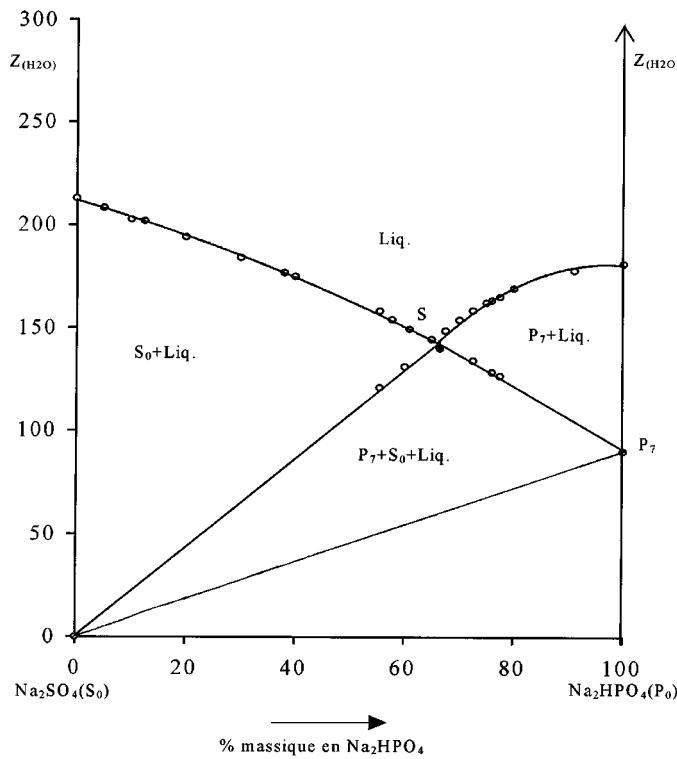
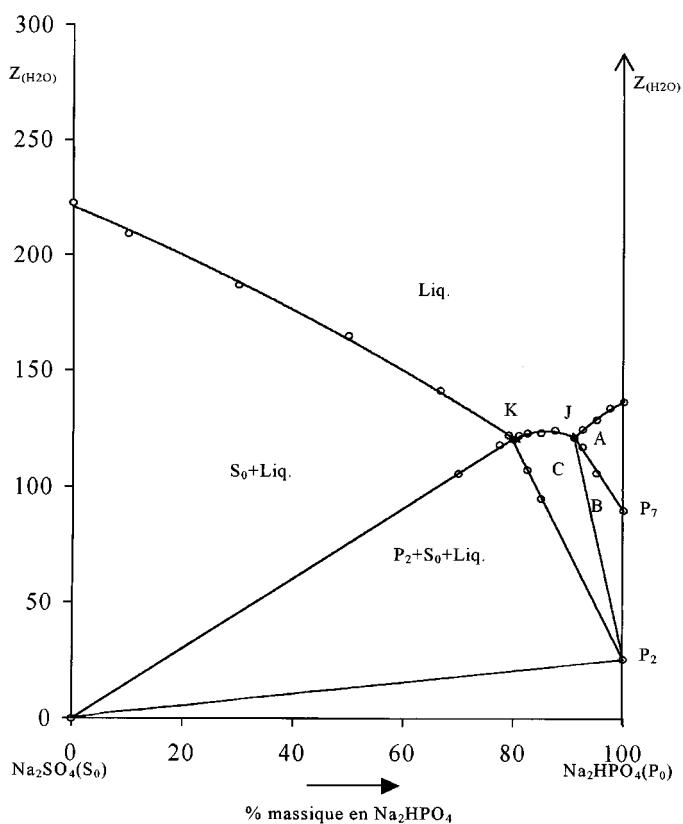
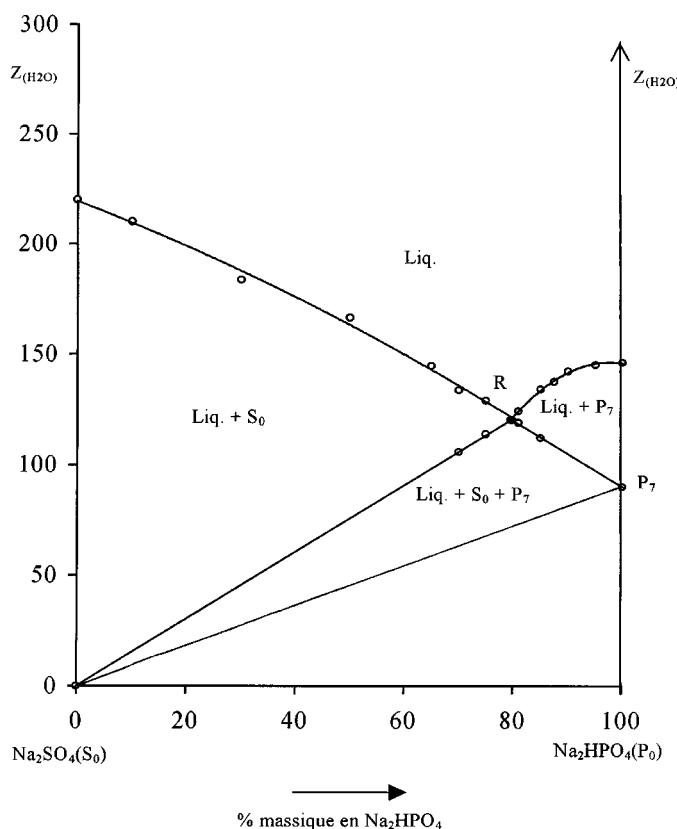
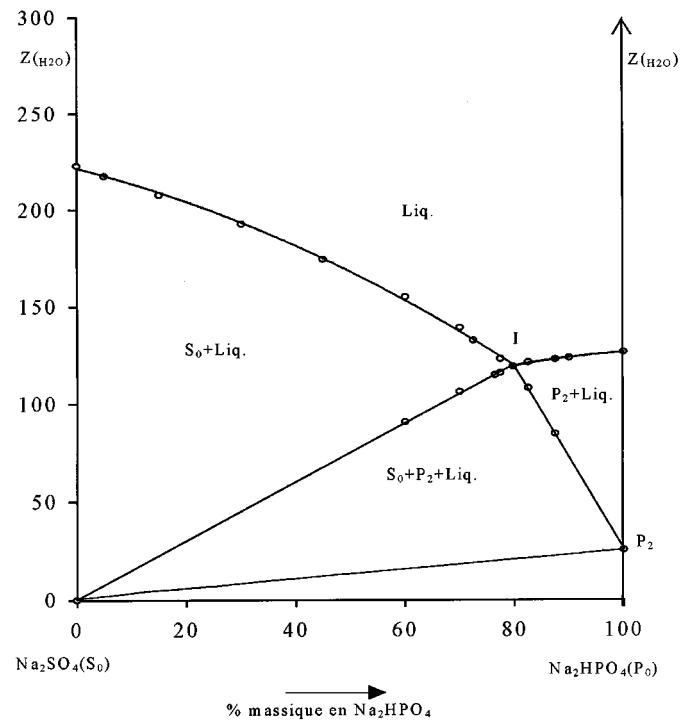
FIG. 1. Isotherme à 40°C du système $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{HPO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4$.FIG. 3. Isotherme à 47°C du système $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{HPO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4$; A = $\text{P}_7 + \text{Liq.}$; B = $\text{P}_7 + \text{P}_2 + \text{Liq.}$; C = $\text{P}_2 + \text{Liq.}$ FIG. 2. Isotherme à 45°C du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{HPO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4$.FIG. 4. Isotherme à 50°C du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{HPO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4$.

TABLEAU 4
Valeurs de la Solubilité à 50°C dans le Système
H₂O–Na₂HPO₄–Na₂SO₄

Coordonnées de Jänecke			Phases solides en équilibre avec la solution saturée
X (Na ₂ HPO ₄)	Y (Na ₂ SO ₄)	Z (H ₂ O)	
100.0	0.0	126.5	Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O
90.0	10.0	123.5	"
87.5	12.5	122.7	"
82.5	17.5	121.1	"
87.5	12.5	84.5	Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O + Na ₂ SO ₄
82.5	17.5	108.0	"
77.5	22.5	115.8	"
76.5	23.5	114.6	"
70.0	30.0	106.1	"
60.0	40.0	90.6	"
77.5	22.5	129.5	Na ₂ SO ₄
76.5	23.5	132.5	"
70.0	30.0	142.5	"
60.0	40.0	154.9	"
45.0	55.0	174.3	"
30.0	70.0	192.7	"
15.0	85.0	207.8	"
5.0	95.0	217.6	"
0.0	100.0	222.9	"
Coordonnées du point invariant I obtenues par extrapolation			
79.8	20.2	119.0	Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O + Na ₂ SO ₄

III.4. Isotherme à 50°C

Les valeurs des solubilités observées à 50°C sont rassemblées au Tableau 4. Deux phases solides sont observées, Na₂HPO₄·2H₂O (P₂) et Na₂SO₄ (S₀). L'isotherme présente, par ailleurs, un seul point monovariant I, dont la composition est obtenue par extrapolation des branches de solubilité (Fig. 4).

IV. CONCLUSION

Les isothermes à 40, 45, 47, et 50°C du système ternaire H₂O–Na₂HPO₄–Na₂SO₄ ont été établies par la méthode conductimétrique. Dans le domaine de température étudié il n'apparaît ni sel double, ni solution solide. Les Phases solides observées sont les hydrates Na₂HPO₄·7H₂O (P₇) et Na₂HPO₄·2H₂O (P₂) ainsi que Na₂SO₄ (S₀) anhydre. Les compositions des points monovariants ont été déterminées. L'isotherme à 47°C comporte deux points monovariants, alors que les autres n'en possèdent qu'un seul, illustrant la coexistence de deux des trois phases: Na₂HPO₄·7H₂O (P₇), Na₂HPO₄·2H₂O (P₂), et Na₂SO₄ (S₀) avec une solution.

BIBLIOGRAPHIE

1. R. L. Magin *et al.*, *J. Nat. Bur. Stand.* **86**, 2 (1981).
2. G. G. Urazov and L. R. Efimenko, *Zh. Neorg. Khimi.* **1**, 100–124 (1956).
3. A. V. Makin, *Uch. Zap., Yaroslavsk. Gos. Ped. Inst.* **32**, 291–296 (1959).
4. I. G. Druzhim and A. V. Makin, *Izv. Akad. Nauk-Kirgiz. S. Ser. Estestven. I. Tekh. Nauk* **2**(3), 19–24 (1960).
5. R. Lazrak, M. Nadifyine, B. Tanouti, A. Mokhlisse, J. Guion, R. Tenu, J. Berthet, and J. J. Counioux, *J. Solid State Chem.* **119**, 68 (1995).
6. E. Jänecke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **51**, 132 (1906).