50376
1975
55

50376
1975
55

N° d'ordre : 539

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

Docteur Troisième Cycle de Chimie Structurale

par

Renée HASIAK-LEMETTRE

ETUDE DU DIAGRAMME TERNAIRE H_2O-K_2SO_4-K_2CrO_4

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE

Soutenue le 8 Juillet 1975, devant la COMMISSION d'EXAMEN

Membres du Jury : MM. J. HEUBEL Président
P. DEVRAINNE Examinateur
P. PERROT Examinateur

UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE.

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. H. LEFEBVRE, R. DEFRETIN

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU — Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-électricité-Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique

PROFESSEURS TITULAIRES (suite)

M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LANSRAUX Guy	Physique
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologie
M. POUZET Pierre	Informatique (Lille)
M. PROUVOST Jean	Géologie Minéralogie
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. DERCOURT J. Michel	Sciences de la Terre
M. LEBRUN André	Electronique (Lille)
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BONNOT Ernest	Biologie
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Chimie Minérale
M. DEPREZ Gilbert	I.U.T. Lille

PROFESSEURS SANS CHAIRE (suite)

M. DEVRAINNE	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBERT Pierre	Biologie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M. LACOSTE Louis	Biologie
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX CLaude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MIGEON Michel	Chimie(Sciences Appliquées)
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. RACZY Ladislas	Physique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SALMER Georges	I.E.E.A.
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE CHARLES	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEQUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean Louis	Biologie Végétale
M. BOSCQ Denis	Mathématiques
M. BREZINSKI Claude	I.E.E.A.
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COQUERY Jean Louis	Biologie
M. COULON Jean	I.E.E.A
M. CROSNIER Yves	E.U.D.I.L
M. COUTURIER Daniel	Chimie
Mle DACCHARI MOnique	Géographie et Aménagement Spatial
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT PIerre	Sciences Appliquées
M. DHAINAUT André	Biologie
M. DELAUNAY Jean - Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DERIEUX Jean Claude	Biologie (I.U.T)
M. DOUKHAN Jean Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A
M. DUEE Gérard	Sciences de la Terre
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	pHysique
Mme EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T)
M. FONTAINE Jacques-Marie	I.U.T. Lille
M. FOURNET Bernard	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions) suite

M. HECTOR Joseph	S.E.N. Calais
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
Mle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mle LEGRAND Sölange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L
M. LEROY Yves	Electronique (Lille)
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	E.U.D.I.L
M. LOUCHET Pierre	I.U.T. Lille
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T. Lille)
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie et Aménagement Spatial
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MOTZKIN Joseph	Mathématiques
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L)
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. ROGALSKI Marc	Mathématiques
M. ROY Jean-Claude	Biologie
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SOMME Jean	Géographie
Mle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. THERY Pierre	Calais
M. TOULOTTE Jean Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique (Béthune)
M. WERNER Georges	Informatiques (I.U.T. Lille)
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques.

A MON MAITRE

LE PROFESSEUR PIERRE DEVRAINNE .

HOMMAGE DE MA PROFONDE GRATITUDE

A MON MARI

A MES ENFANTS

A MES PARENTS

A TOUTE MA FAMILLE

A TOUS CEUX QUI M'ONT AIDÉ,

Ces recherches ont été effectuées dans le laboratoire de Chimie Minérale II de l'Université des Sciences et Techniques de Lille .

Je remercie Monsieur le Professeur Devrainne des conseils qu'il m'a prodigués et qui m'ont permis de mener à bien ce travail .

Je suis très reconnaissante à Monsieur le Professeur Heubel pour la sympathie qu'il m'a toujours témoignée, et qui, malgré ses nombreuses obligations, a accepté de juger mon travail .

Je remercie également Monsieur le Professeur Perrot qui a bien voulu faire partie de mon Jury .

S O M M A I R E

- o - O - o -

- INTRODUCTION 1

- PREMIER CHAPITRE
  PRÉPARATION DES SOLUTIONS 2

- DEUXIÈME CHAPITRE
  ETABLISSEMENT DU DIAGRAMME DE SOLUBILITÉ 5

- TROISIÈME CHAPITRE
  ANALYSE CRISTALLOGRAPHIQUE 14

- QUATRIÈME CHAPITRE
  ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE 27

- CINQUIÈME CHAPITRE
  ANALYSE PAR FLUORESCENCE X 36

- RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS 42

- BIBLIOGRAPHIE 45

INTRODUCTION

- o - o - o -

Ce travail fait suite à celui ébauché par Godeau (1) sur l'établissement du diagramme de solubilité :

$$H_2O - K_2SO_4 - K_2CrO_4$$

Cette étude, effectuée à 25 et 35°C avait laissé apparaitre des résultats intéressants . En particulier, elle montrait que les corps de fond en équilibre avec la solution saturée étaient constitués de cristaux mixtes . Le chromate et le sulfate de potassium ont la même structure orthorhombique à basse température et leurs paramètres sont voisins . Godeau remarquait aussi que si on portait la variation du paramètre cristallin en fonction de la composition de la phase solide, la courbe obtenue était nettement différente de la droite représentant la loi de Végard .

Nous avons donc poursuivi cette étude à une température de 15°C et simultanémt, vérifié la variation du paramètre cristallin, en fonction de la composition de la phase solide, quand celle-ci est préparée par frittage .

Il faut considérer ce travail comme une étude préliminaire à la poursuite d'une recherche sur la cristallisation de solutions sursaturées .

- o - o - o -

PREMIER CHAPITRE

-o-o-o-

PRÉPARATION DES ECHANTILLONS

I - PREPARATION DES ECHANTILLONS PAR FRITTAGE

On utilise le phénomène bien connu de la diffusion solide des atomes dans les cristaux . La propagation des atomes y est beaucoup plus lente que pour les liquides .

Le mélange de chromate et de sulfate, préparé par pesée est finement broyé et porté, pendant huit jours à une température de 900°C légèrement inférieure à la température de fusion du mélange considéré (2). Le four est ensuite refroidi lentement jusqu'à 550°C et l'échantillon est maintenu à cette température de façon à permettre le passage de la forme α (hexagonale) à la forme β (orthorhombique) . Ensuite le chauffage est arrêté . Le mélange fritté, subit de nouveau ce traitement après un autre broyage . Une analyse cristallographique montre que nous sommes bien en présence de solutions solides .

II - PREPARATIONS DES SOLUTIONS

- a - Préparation des mélanges :

Le chromate et le sulfate de potassium finement broyés restent à l'étuve à 120°C jusqu'à complète déshydratation, étalés en couche mince dans une capsule de porcelaine très large .

Les mélanges avec l'eau distillée se prépare par pesée .

Le fait que le corps de fond soit constitué de cristaux mixtes, et que les équilibres soient longs à s'établir (six semaines et plus) compliquent singulièrement la technique, par ailleurs simple, des mesures de solubilité . En particulier, il est utile de ne pas avoir de trop grandes quantités de corps de fond, pour favoriser la transformation relativement rapide en cristaux mixtes . Il faut donc connaître, à priori, la solubilité approximative des deux sels . Les résultats à 25 et 35°C et des mesures tirées de la littérature (3) nous ont guidés tout au long de ce travail .

- b - Technique de mise à l'équilibre :

Le thermostat est un bac en polychlorure de vinyle d'une contenance de quarante litres environ, ajusté dans un cadre métallique . Des agitateurs solidaires d'un moteur asynchrone unique, brassent, au moyen d'un système de poulies et de renvois, l'eau du thermostat et les solutions contenues dans les tubes .La régulation thermique est assurée par un thermomètre à contact Vertex associé au relais correspondant . Celui-ci commande soit des thermoplongeurs de 25 W, soit une pompe assurant une circulation réfrigérante de glycol, contenu et maintenu à 10°C par un groupe frigorifique ; cette alternance permettant de limiter l'amplitude des variations de température . La température d'expérience est de 15 ± 0,01°C .

Les mixtes sont préparés à partir de 100 g d'eau distillée dans des tubes à solubilité . Ceux-ci sont réalisés à partir d'un raccord fileté SVL 30, muni d'un bouchon en nylon percé d'un trou pour permettre le passage de l'agitateur .

L'agitation constante à l'intérieur des tubes est assez vigoureuse pour disperser toutes les particules solides dans la solution .

- c - Prélèvement de la solution :

Une décantation d'une heure précède les prélèvements . Ce temps peut-être beaucoup plus long dans certains cas .

Une pipette de Cornec-Cottet, à deux capillaires, à la même température que celle du thermostat, sert à prélever les échantillons de solutions . On détermine ainsi par pesée la masse spécifique de la solution .

Un creuset de porcelaine reçoit le contenu de la pipette ainsi que les eaux de rinçage . Le contenu de ce creuset est ensuite évaporé lentement à l'étuve vers 75°C . Quand l'eau est évaporée on porte l'étuve à 120°C . Le creuset reste à l'étuve jusqu'à constance de masse ; la pesée donne la masse de sel contenue dans la solution primitive, c'est à dire la masse de chromate et de sulfate de potassium seuls .

- d - Prélèvement du corps de fond :

Le corps de fond est séparé de la solution par essorage centrifuge à 6 000 tr/mn pendant 15 mn . Pour éviter que le courant d'air, produit par cet essorage, n'entraine l'évaporation de la solution mère mouillant le solide, ce dernier est isolé par une bande de papier filtre .

Cette façon de procéder revient à rendre plus efficace le processus classique (compression du sel entre feuilles de papier filtre), en faisant intervenir la force centrifuge, tout en évitant la critique que l'on peut formuler vis à vis de la centrifugation simple : évaporation du solvant . Le produit sort de la centrifugeuse très compact et quasiment sec . La proportion de solution restante atteint son minimum . On augmente ainsi la précision de la méthode des restes : en effet, si une certaine indétermination peut être tolérée dans les cas classiques (convergence approximative des droites de conjugaison vers un point correspondant à une composition stœchiométrique) le corps de fond doit être choisi le plus près possible du côté du diagramme . Un séjour à l'étuve et au dessicateur à anhydride phosphorique sèche complètement le corps de fond . L'expérience montre que la variation de masse au cours du séchage est inférieure à 1% dans tous les cas considérés . Cette différence étant du même ordre que l'erreur de dosage final, nous avons omis de faire figurer l'eau dans les résultats expérimentaux . Les points expérimentaux se trouvent sur la droite chromate-sulfate de potassium .

DEUXIÈME CHAPITRE

-o-o-o-

ETABLISSEMENT DU DIAGRAMME DE SOLUBILITÉ

I - ANALYSE DES ECHANTILLONS

Les dosages ont été effectués à l'aide d'un "autotitrographe automatique Taccussel" composé, en particulier, d'une burette à piston couplée mécaniquement au déroulement du papier de l'enregistreur par l'intermédiaire d'un embrayage magnétique On trace ainsi directement les courbes de titrage dans un minimum de temps et avec un maximun de précision. Rapidité et précision sont rendues conciliables par le fait que la vitesse de déroulement du papier, donc celle de l'addition de réactif, est inversement proportionnelle à la pente de la courbe de titrage, ce qui permet un ralentissement maximun au point équivalent .

Les électrodes utilisées dans chaque cas ont été :
- une électrode de référence au calomel
- une électrode indicatrice de platine .

Le dosage des deux composants aurait été souhaitable, mais en présence d'ions chromate, les ions sulfate se dosent difficilement .

Les ions chromate sont dosés par oxydo-réduction, en retour, avec une solution ferreuse de titre connu .

La solution ferreuse : sel de Mohr sensiblement N/10 en milieu sulfurique N, est dosée au début de chaque série de dosages , par une solution de Cr^{VI} de titre exact : N/10 . Le milieu est acidifié par de l'acide phosphorique à 10 % .

La masse de sulfate représente la différence entre la masse totale de sel, résidu de l'évaporation, et la masse de chromate trouvée par le dosage .

On considère avoir fait une erreur de 0,5 % sur le dosage du chromate de potassium .

Le cas des solutions pauvres en sulfate de potassium sera examiné plus loin .

II - RESULTATS ET COMMENTAIRES

Les résultats numériques figurent dans le tableau 1 (a et b) pour l'isotherme à 15°C .

On utilise x et x' pour désigner le chromate de potassium.
y et y' pour désigner le sulfate de potassium.
z pour désigner l'eau .

$\frac{x}{x + y}$ représente le rapport du nombre de moles de chromate de potassium au nombre de moles total : chromate et sulfate de potassium en solution saturée .

$\frac{x + y}{x + y + z}$ représente le rapport du nombre de moles de chromate et de sulfate de potassium au nombre de moles total, sels plus eau .

$\frac{x'}{x' + y'}$ représente la fraction molaire de chromate de potassium dans la solution solide .

Nous traçons la courbe (fig 1) :

$$\frac{x}{x + y} = f\left(\frac{x'}{x' + y'}\right) .$$

Cette figure confirme les observations précédentes de Godeau (1) . Pour une faible augmentation de la concentration en chromate de la phase solide, au voisinage du point sulfate pur, la solution saturée s'enrichit rapidement en chromate et d'autant plus, que la température est plus basse . Nous avons porté sur la figure n° 1 les isothermes à 25 et 35°C comme éléments de comparaison .

Pour des concentrations moyennes en chromate de la phase solide, la composition de la solution reste constante (points 12 à 21), quelle que soit la composition du mélange mis en agitation . Ce résultat prouve l'existence d'un point de double saturation :

K_2CrO_4 : 35 %

K_2SO_4 : 1,3 %

H_2O : 63,7 %

phase liquide saturée à la fois en :

- une solution solide de sulfate dans le chromate,
- une solution solide de chromate dans le sulfate .

La figure n° 2 représente le diagramme ternaire :

$$H_2O - K_2CrO_4 - K_2SO_4$$

Les droites en pointillés ne sont pas représentatives de la solution et du corps de fond puisque nous sommes dans le domaine de double saturation .

Nous avons représenté sur un autre diagramme ternaire (fig 3) les courbes de liquidus à 35 et 25°C établies par Godeau, à 15°C et aussi à 12,5°C avec les valeurs trouvées dans la littérature (3) .

III - OBSERVATIONS PARTICULIERES

Dans certains cas nous avons noté quelques anomalies lors de l'essorage : ceci lorsque les solutions sont doublement saturées .

Ainsi, il est arrivé que la phase solide passe partiellement à travers le filtre : la composition du corps de fond ne correspond plus à celle de la phase solide réellement en équilibre avec la phase solution . On remédie à cet inconvénient en doublant ou en triplant l'épaisseur de papier filtre dans l'essoreuse, mais néammoins une fraction du corps de fond passe encore à travers le filtre .

Pour ces phases solides l'essorage est beaucoup plus laborieux , très différent de l'essorage du corps de fond riche en sulfate . Ces derniers sèchent en donnant un belle poudre, les autres rendent la tâche plus difficile en formant une boue

donnant par séchage final des plaques d'aspect hétérogène .

Avant de faire les analyses radiocristallographiques nous supposions que celà était dû aux eaux-mères, justement riches en chromate, et retenues par le précipité, mais l'interprétation en est tout autre . Si on laisse reposer assez longtemps la liqueur issue de l'essorage centrifuge, puis que l'on prélève délicatement la liqueur surnageante, on obtient un solide, qui, après séchage par compression entre deux papiers filtres, peut être dosé afin d'en déterminer le pourcentage de chromate .

Le tableau suivant nous montre les résultats obtenus comparés à ceux qui résultent du dosage du solide retenu sur filtre lors de l'opération d'essorage .

tube	% K_2CrO_4 (retenu sur filtre)	% K_2CrO_4 (solide décanté)
VI	45,4	19,4
VII	36,4	16,7

On y constate la divergence des résultats pour un même échantillon initial .

On remarquera aussi que la possibilité d'entraîner avec le solide un peu de solution doublement saturée (très riche en chromate) entraîne un résultat par excès pour le chromate ..

Si on rapproche ces valeurs de celle du pourcentage en chromate dans la solution solide limite (15 %), obtenue par des mesures physiques, on peut se rendre compte que la phase solide la plus mal cristallisée (la plus fine) tends vers la solution solide de chromate dans le sulfate . Nous pensons que ce phénomène est du à une concurrence au niveau de la formation par cristallisation des solutions solides limites .

TABLEAU 1A

N°	masse spécifique	Composition en g % de sol. K_2CrO_4 (x)	K_2SO_4 (y)	$\frac{x}{x+y}$ %	$\frac{x+y}{x+y+z}$ %	phase solide $\frac{x'}{x'+y'}$ %
1		0	9,30	0	1,06	0
2	1,078	1,46	8,10	13,9	1,06	0,05
3	1,091	2,60	7,59	23,5	1,12	0,26
4	1,094	5,52	6,66	42,6	1,34	0,71
5	1,124	10,22	5,10	64,2	1,71	1,25
6	1,142	13,02	4,35	72,8	1,96	0,97
7	1,203	20,82	2,83	89,6	3,30	3,31
8	1,263	28,14	1,73	93,4	3,82	11,17
9	1,349	35,38	1,40	95,8	5,13	9,69
10	1,297	29,45	1,80	93,6	4,06	14,6
11	1,320	32,37	1,45	95,2	4,54	14,86
12	1,328	33,20	1,38	95,4	4,68	14,95
13	1,350	34,44	1,32	95,8	4,91	24,03
14	1,348	34,26	1,29	96,0	4,88	26,10
15	1,350	34,12	1,34	96,8	4,82	26,70
16	1,350	34,69	1,23	96,6	4,94	31,59

BUS LILLE

TABLEAU 1 B

N°	masse spécifique	Composition en g % de sol. K_2CrO_4 (x)	K_2SO_4 (y)	$\frac{x}{x+y}$ %	$\frac{x+y}{x+y+z}$ %	phase solide $\frac{x'}{x'+y'}$: %
17	1,350	34,54	1,30	95,9	4,95	31,98
18	1,350	35,11	1,32	95,9	5,04	36,44
19	1,350	35,50	1,21	97,2	5,09	38,20
20	1,350	34,95	1,23	96,2	5,03	42,32
21	1,349	35,20	1,20	96,8	5,02	52,29
22	1,342	35,37	1,21	96,3	5,10	59,20
23	1,340	35,62	1,23	96,7	5,11	64,13
24	1,339	35,78	1,26	96,8	5,15	72,06
25	1,347	36,20	0,99	97,0	5,20	73,37
26	1,359	36,49	1,09	97,2	5,30	80,77
27	1,367	36,58	1,02	97,5	5,32	83,23
28	1,363	36,96	0,99	97,1	5,38	86,26
29	1,363	37,24	1,03	97,9	5,48	89,31
30	1,367	37,34	0,97	97,1	5,44	92,70
31	1,368	37,80	0,63	97,7	5,49	97,23
32	1,38	38,45	0	100	5,47	100

BUS LILLE

COURBE DE SOLUBILITÉ

$$\frac{X}{X + Y} = F\left(\frac{X'}{X' + Y'}\right)$$

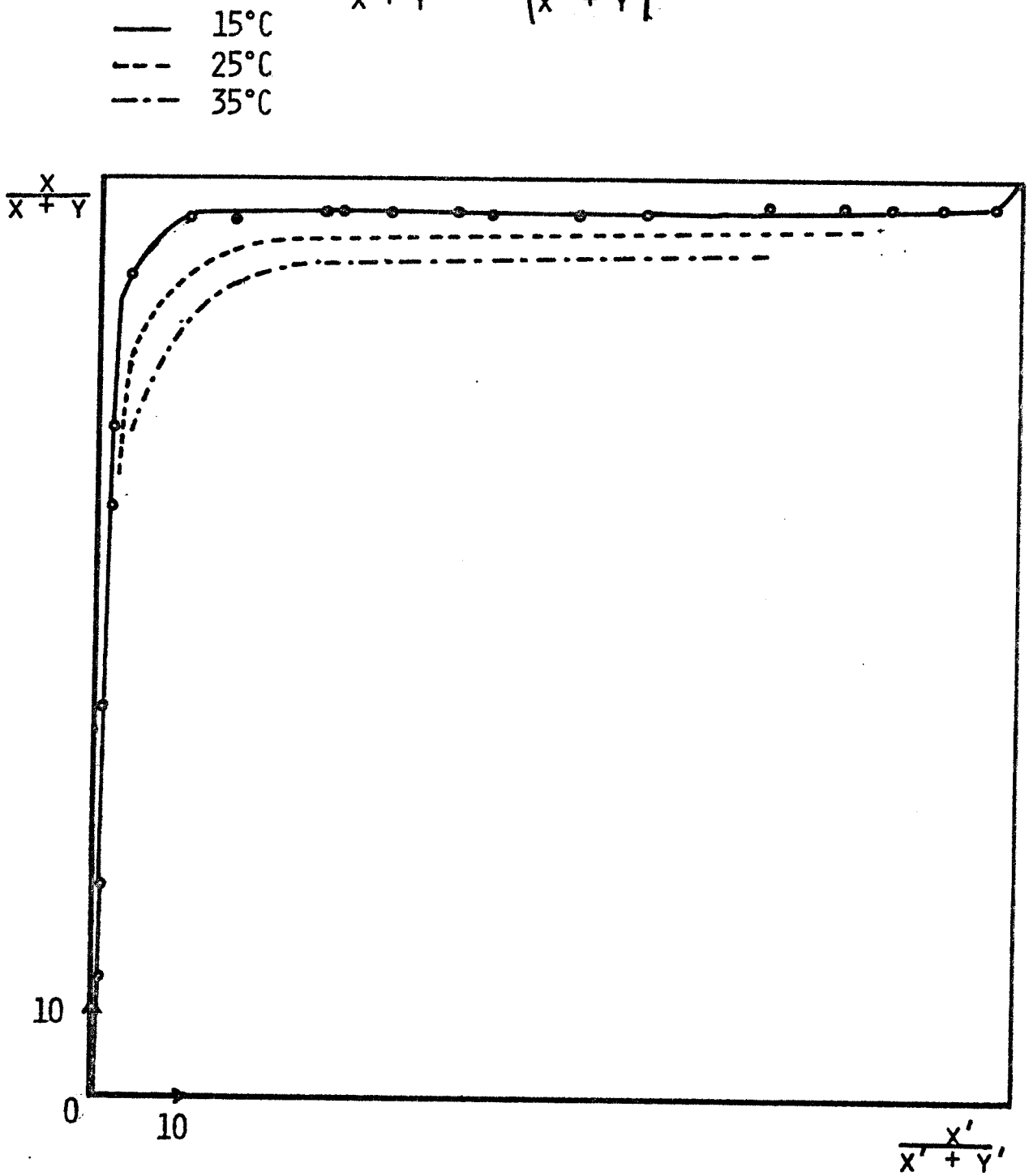


FIG 1

BUS LILLE

DIAGRAMME TERNAIRE H_2O - K_2CrO_4 - K_2SO_4 A 15°C

- - - - - DEUX PHASES SOLIDES EN PRÉSENCE

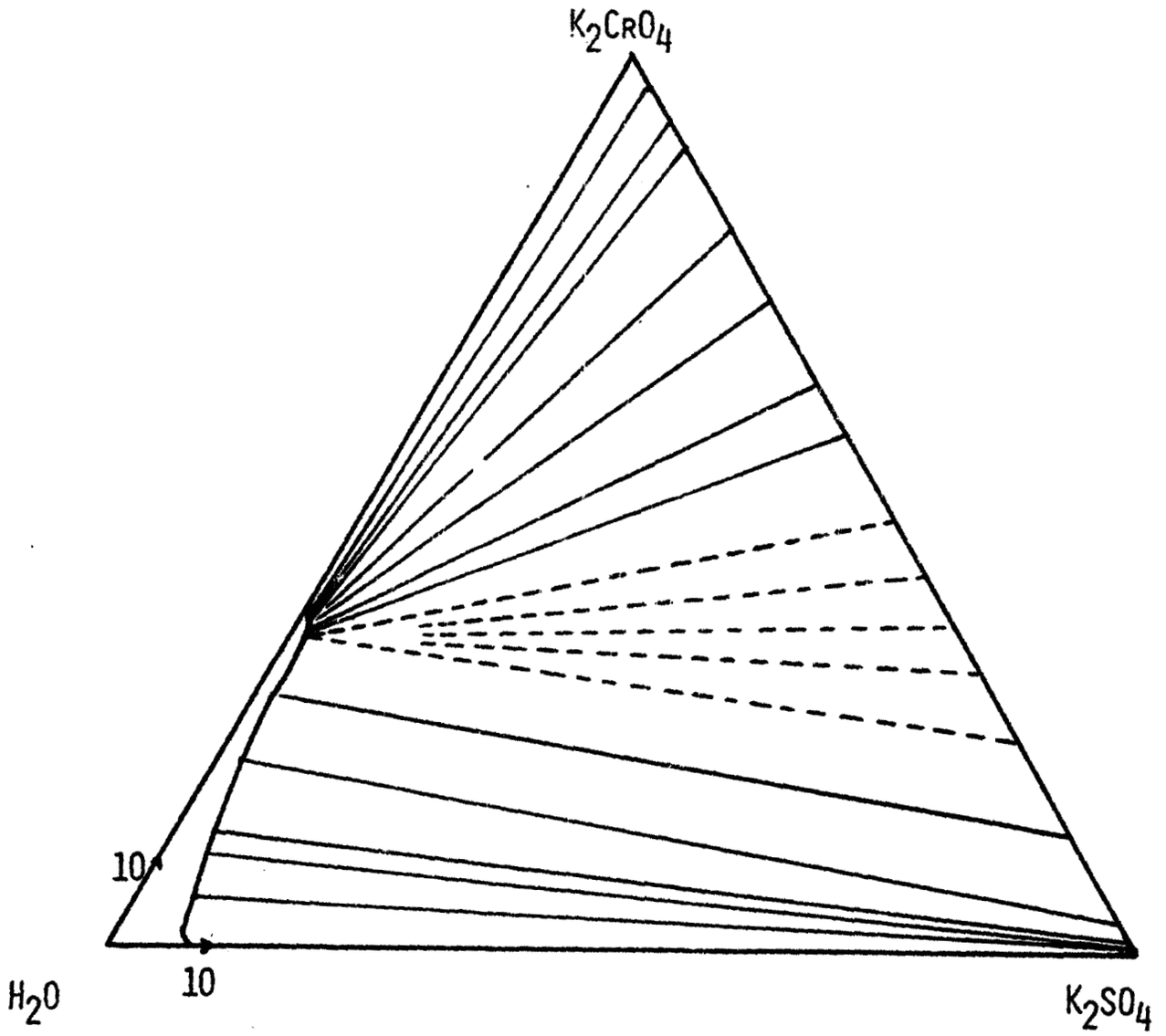


FIG 2

BUS LILLE

DIAGRAMME TERNAIRE H_2O - K_2CrO_4 - K_2SO_4 À 12,5 - 15 - 25 ET 35°C

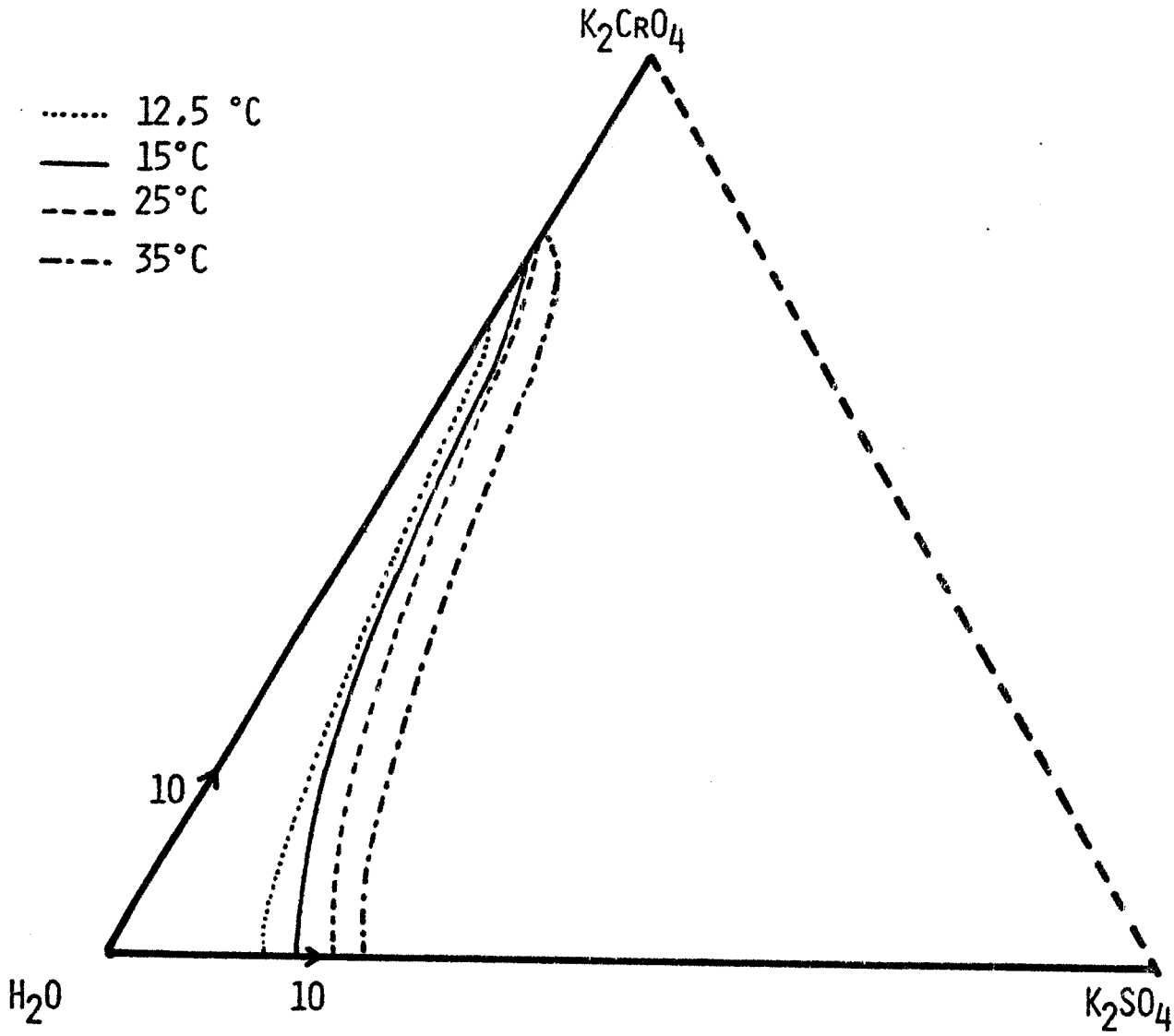


FIG 3

BUS LILLE

TROISIÈME CHAPITRE

-o-o-o-

ANALYSE CRISTALLOGRAPHIQUE

I - INTRODUCTION

Le plus souvent les composés isomorphes syncristallisent : à partir d'un mélange des solutions des deux composés purs, ils donnent des cristaux de composition mixte ; ces cristaux mixtes ont été appelés par Van t'Hoff, solutions solides (1890) . Ce terme a été retenu par la Science actuelle (4) .

Mais isomorphisme et solution solide ne sont pas des termes synonymes . Il peut y avoir isomorphisme sans production de solution solide : on dit alors qu'il y a simplement isotopie .

Par contre des solutions solides peuvent se former entre cristaux non isomorphes .

La composition des solutions solides dépend de la composition du mélange au sein duquel elle a cristallisé . Les solutions solides forment ou bien une série continue entre les deux termes extrêmes (syncristallisation en toutes proportions), ou bien une série discontinue (solutions solides limitées, solutions solides intermédiaires) .

Le chromate et le sulfate de potassium orthorhombiques à basse température sont hexagonaux ensuite . Les paramètres de la maille orthorhombique sont :

pour K_2SO_4 : a = 5,804 Å
b = 10,097 Å
c = 7,476 Å

pour K_2CrO_4 a = 5,972 Å
b = 10,393 Å
c = 7,655 Å

II - APPAREILS UTILISES

Dans ce travail il est utilisé deux méthodes d'analyse cristallographique :

- La première consiste à enregistrer directement sur papier, le spectre de diffraction X à l'aide d'un goniomètre monté sur un générateur Philips PW 1010 . C'est cette méthode qui est employée en particulier pour l'étude des spectres des solutions solides obtenues par frittage .

Le générateur est équipé d'un tube de 1 000 W à anticathode de cuivre .

La vitesse d'exploration angulaire du goniomètre est de 1/4°/mn ; celle du déroulement de papier de l'enregistreur de 1 600 mm/h . Ce qui donne pour une variation angulaire de 1° un segment de 107 mm environ .

- Dans la seconde méthode on emploie une chambre de diffraction "Nonius" dans laquelle la diffraction impressionne un film . Dans une telle chambre il est possible d'enregistrer quatre spectres à la fois, donc d'utiliser une ou deux références pour chaque analyse .

Ces films sont ensuite dépouillés à l'aide d'un microdensitomètre : reproduction à l'échelle x 5 du spectre de diffraction . Il faut pour obtenir de bons résultats que le film obtenu soit clair et peu impressionné .

Les raies intéressantes sont reconnues pour le chromate et le sulfate de potassium par la lecture du fichier A.S.T.M. . On ne retient que les raies : 002 - 020 - 200 , qui permettent une détermination facile des paramètres de la maille .

III - SPECTRES DES SOLUTIONS SOLIDES OBTENUES PAR FRITTAGE

L'exploration est faite pour des angles compris entre 16,5 et 18° - 22,5 et 24° - 29,5 et 32°, angles qui correspondent respectivement aux limites entre lesquelles peuvent se déplacer les raies dues aux plans 020 - 002 - 200 , pour le chromate et le sulfate de potassium purs .

Les paramètres du chromate et du sulfate ne diffèrent que de quelques dixièmes d'angström . L'exploitation quantitative des résultats est délicate en raison de cette faible variation .

L'observation attentive montre que les raies se décalent d'un cliché à l'autre au fur et à mesure que la proportion de chromate dans la phase solide augmente . Le diagramme d'abord voisin de celui du sulfate pur devient par la suite voisin de celui du chromate pur (fig 4) .

Nous avons utilisé les raies 200, 020 et 002 pour calculer les paramètres a, b et c . La courbe représentative (fig 5) montre une variation linéaire du paramètre c en fonction de la fraction molaire de chromate dans la phase solide . La loi de Végard qui indique une variation linéaire des paramètres de la maille cristalline en fonction du pourcentage d'un corps A dans un corps B (ex : Cu-Ni) est approximativement suivie .

Les écarts observés pourraient provenir de résidus de dilatation dus à un refroidissement trop rapide des échantillons après leur maintien à 550°C, pour transformer le phase α (haute température) en la phase β (basse température) . Pannetier et Gaultier (5) signalent en effet que les paramètres a, b et c prennent pour des températures de 20 à 570°C les valeurs respectives de 5,72 - 5,92 ; 10,06 - 10,30 et 7,48 - 7,81 dans le cas du sulfate de potassium . Une mise très lente à température serait donc nécessaire pour obtenir, avec une bonne précision les différents paramètres des phases solides .

Un second traitement thermique, avec refroidissement plus

lent, suivi d'une analyse cristallographique, montre en effet que les solutions solides chromate-sulfate de potassium sont parfaites puisque l'écart à la loi de Végard est tout à fait négligeable (fig 5) .

Les résultats numériques sont portés dans les tableaux 2 et 3.

IV - SPECTRES DES SOLUTIONS SOLIDES OBTENUES PAR VOIE HUMIDE

Pour cette étude, nous choisissons une raie facilement exploitable :

- par son isolement (raie parfaitement définie)
- par le seul paramètre qu'elle représente (calcul plus rapide)

La figure n° 6 représente les spectres du chromate et du sulfate de potassium dans la zone 15 à 35° . Il apparait sur ces spectres que la raie la plus facilement exploitable est la raie du plan 002. La raie 020 est légèrement étalée et si la 200 est bien nette quand il s'agit du chromate, elle se confond facilement avec la raie qui lui est accolée pour le sulfate .

On remarque deux espèces de spectres :

- le premier ne comporte qu'un système de raies : ce sont les solutions solides riches en sulfate d'une part et riches en chromate d'autre part .
- le second comporte deux systèmes de raies : ce sont les solutions solides intermédiaires (fig 7) .

Le tableau 4 donne en fonction de la fraction molaire de chromate de potassium dans la (les) solution (s) solide (s) le paramètre calculé c et la variation de 0 à 100 % de ce paramètre :

- 1° - quand on considère la variation par rapport au chromate et au sulfate mis sur la même plaquette .
- 2° - quand on considère la variation par rapport aux paramètres de chromate et de sulfate de potassium : $7,59_5$ et $7,39_4$ valeurs qui reviennent le plus fréquemment lors de nos exploitations .

Remarque :On trouve dans la littérature des valeurs assez différentes (5) pour le sulfate de potassium :

pour a : de 5,29 à 5,83 Å
pour b : de 10,008 à 10,27 Å
pour c : de 7,424 à 7,533 Å

Si on trace la courbe de la variation du paramètre c en fonction de la composition (fig 8), on remarque que :

- de 0 à 15 % la variation se situe entre la droite resentant la loi de Végard et une parallèle située à + 13 % .
- de 59 à 100 % la variation se situe aussi dans ce même intervalle .
- entre ces deux valeurs, on trouve à chaque composition deux paramètres différents variant entre 0 et 24 % maximun pour l'un et 55 et 75 % pour l'autre . Cependant il faut signaler que l'erreur sur le calcul de la variation du paramètre peut être de l'ordre de 20 % étant donné la précision que l'on peut obtenir avec de tels clichés .

CONCLUSION : il y a donc formation de solutions solides limites lorsqu'on les prépare en phase aqueuse à 15°C . La première limite semble assez facile à déterminer, étant donné qu'aux environs de 15 % en chromate on a trois points de composition très voisines et que l'un d'entre eux justement présente deux solutions solides . Pour la seconde, on la détermine sur la courbe aux environs de 55 %, valeur comprise entre 52 et 59 % (à 52 % il y a deux phases solides, à 59 % il n'y en a plus qu'une seule).

Soient :une phase solide se composant de 15 % de K_2CrO_4 et de 85 % de K_2SO_4 .

une phase solide se composant de 55 % de K_2CrO_4 et de 45 % de K_2SO_4environ .

N°	$\frac{x'}{x' + y'}$	paramètres a	b	c	$\frac{\Delta a}{a}$ %	$\frac{\Delta b}{b}$ %	$\frac{\Delta c}{c}$ %
1	0	5,804	10,097	7,476	0	0	0
2	25,45	5,834	10,104	7,507	2	17	10
3	33,79	5,856	10,166	7,532	23	31	20
4	39,44	5,866	10,196	7,541	33	36	34
5	58,35	5,899	10,232	7,571	45	53	51
6	68,68	5,910	10,254	7,578	53	56	61
7	77,97	5,928	10,282	7,597	62	67	67
8	87,87	5,954	10,322	7,628	79	85	84
9	100	5,972	10,393	7,655	100	100	100

T A B L E A U 2

BUS LILLE

N°	$\frac{x'}{x' + y'}$	paramètre c	variation de c en %
1	0	7,476	0
2	25,45	7,524	26
3	33,79	7,542	36
4	39,44	7,549	40
5	58,35	7,570	52
6	68,68	7,597	67
7	77,97	7,616	78
8	87,87	7,629	85
9	100	7,655	100

TABLEAU 3

BUS LILLE

SPECTRES DE RAYONS X

VARIATION DU PLAN 002

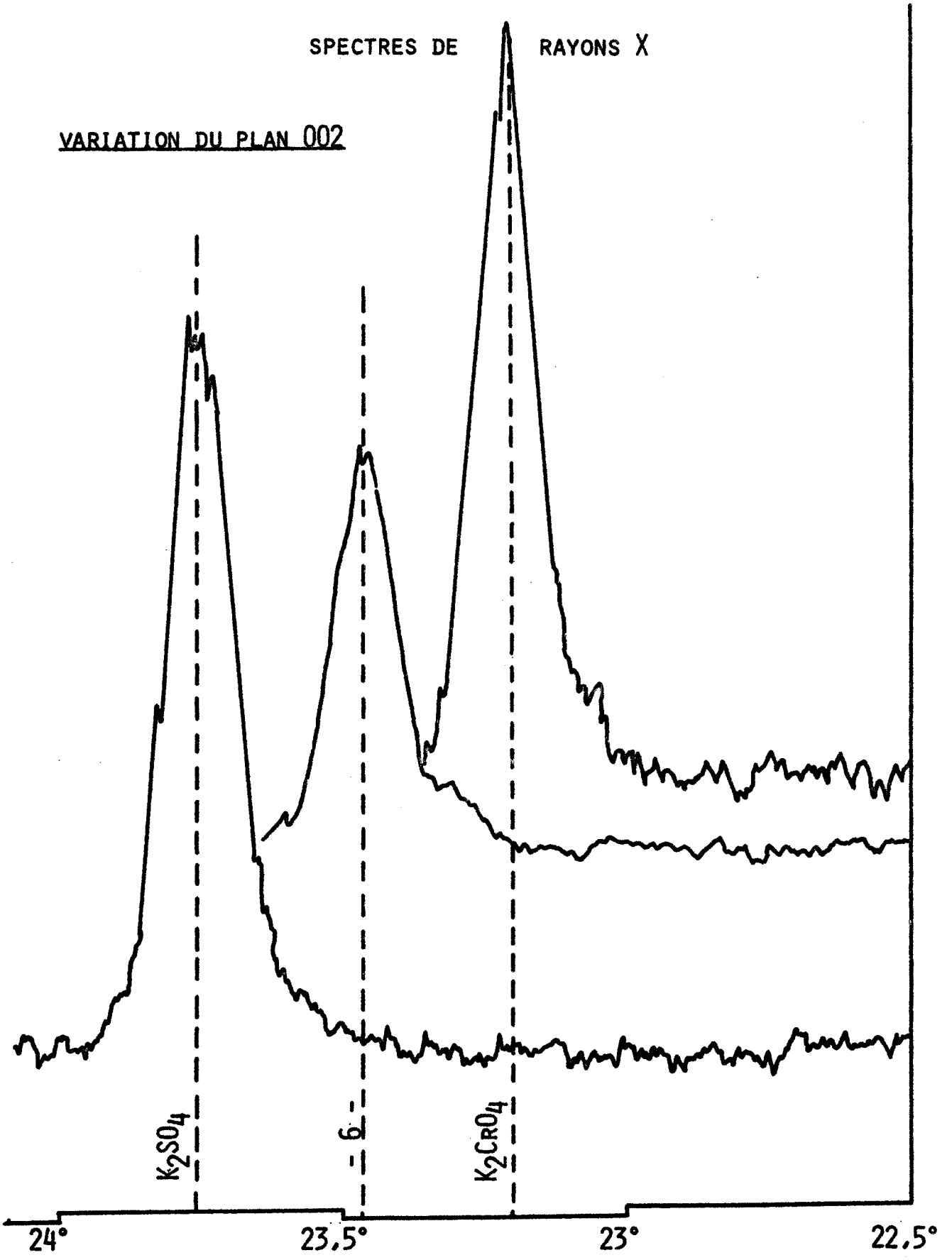
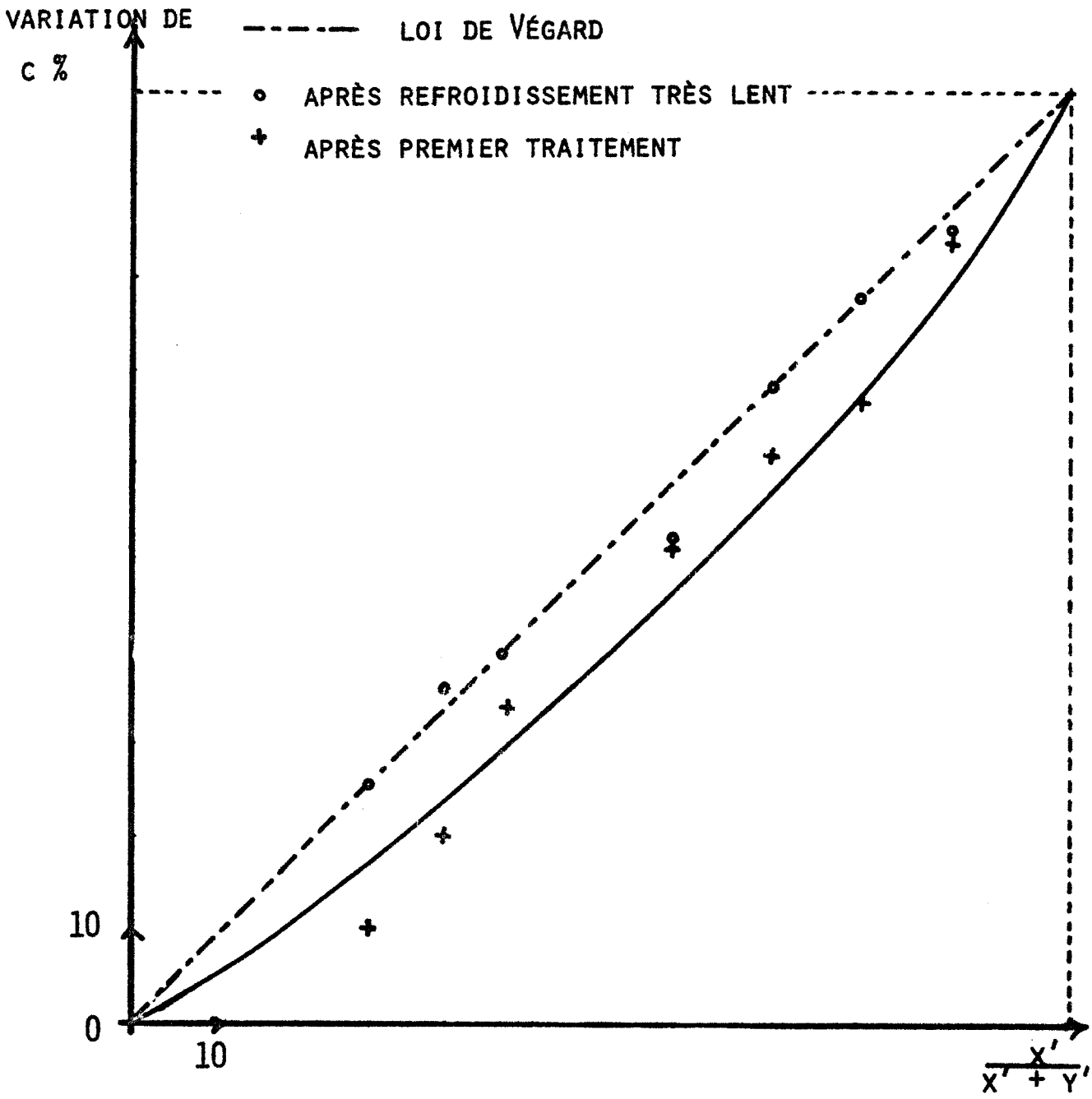


FIG 4

BUS LILLE

VARIATION DU PARAMÈTRE C EN FONCTION DE LA COMPOSITION



BUS LILLE

FIG 5

SPECTRES DE RAYONS X

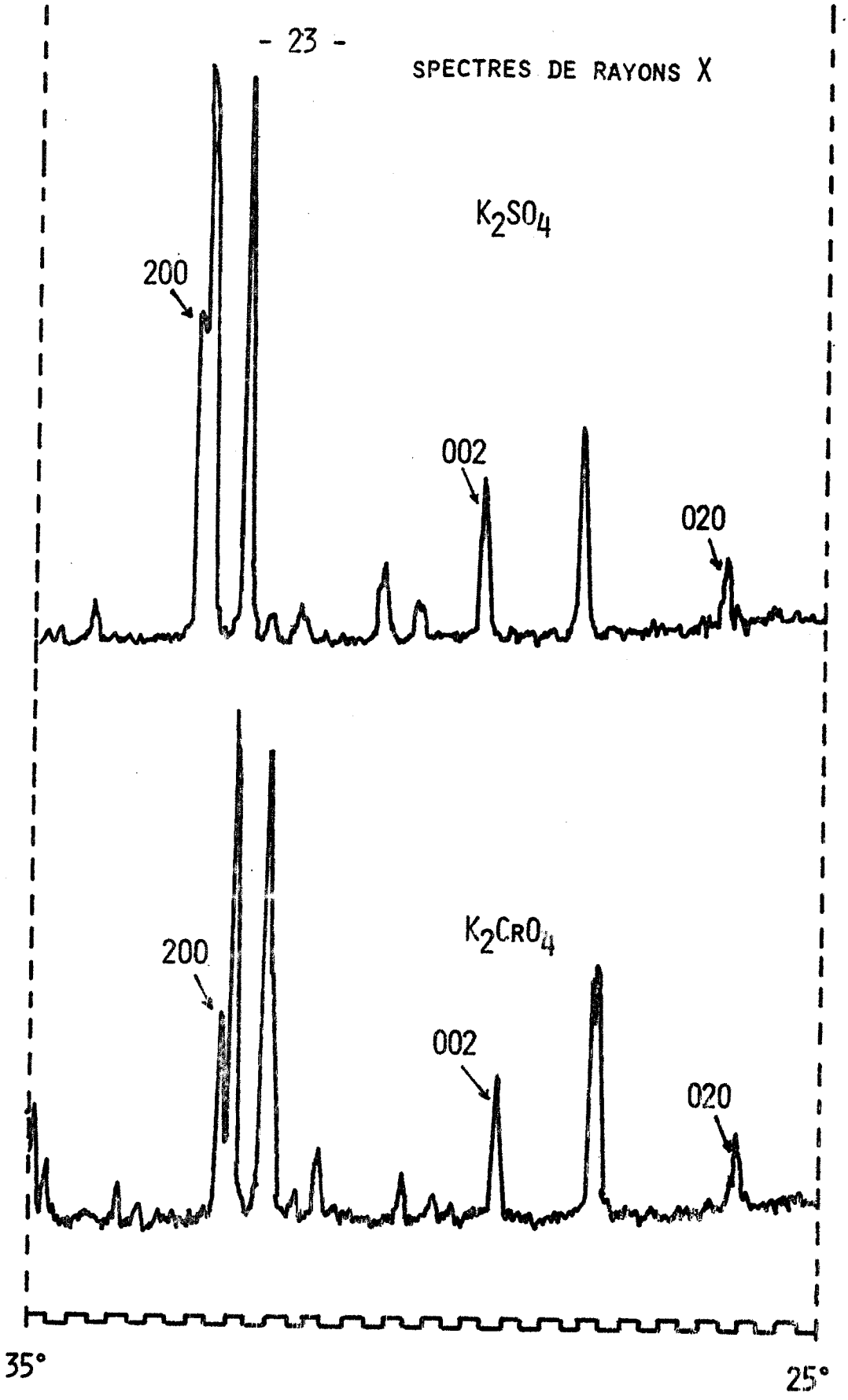


FIG 6

BUS LILLE

SPECTRES DE RAYONS X

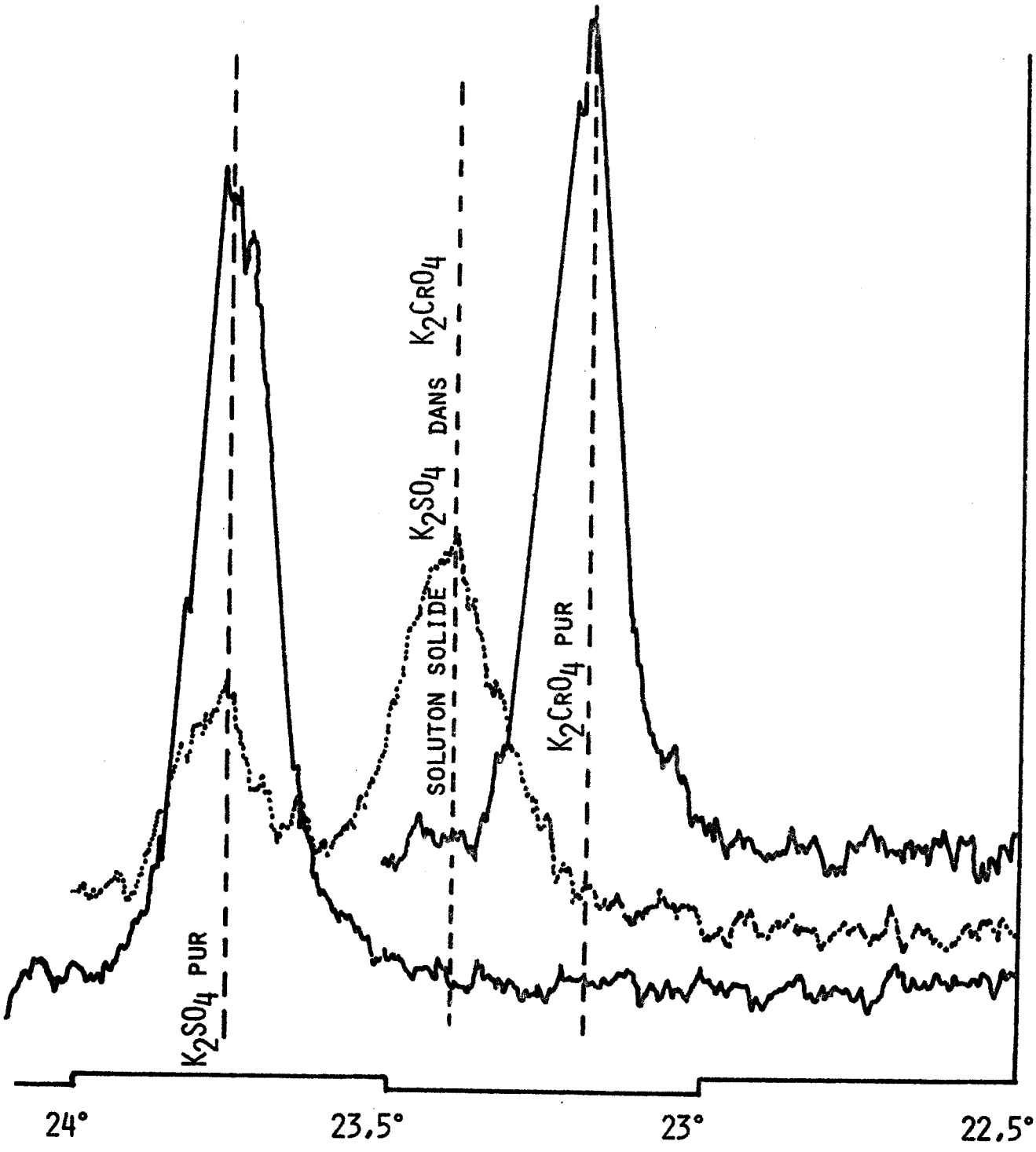


FIG 7

BUS LILLE

N°	$\frac{x'}{x'+y'}$	paramètre c	$\frac{\Delta c}{c}$ % ①	$\frac{\Delta c}{c}$ % ②	$\frac{① + ②}{2}$
1	0	7,394	0	0	0
3	0,26	7,401	0	3,5	1,75
4	0,71	7,425	12	15	13,5
5	1,25	7,409	8	7,5	8
7	3,31	7,394	6	0	3
8	11,17	7,454	16	30	23
9	9,69	7,409	14	7,5	11
10	14,6	7,409	8	7,5	8
11	14,86	7,425	0	15	7,5
12	14,95	7,425 7,501	16 83	15 53	16 68
13	24,03	7,440 7,501	24 87	23 53	24 70
15	26,70	7,440 7,501	16 91	23 53	20 72
17	31,98	7,440 7,533	24 74	23 70	24 72
18	36,44	7,425 7,549	12 76	15 75	13 75
19	38,20	7,388 7,517	4 67	<0 62	0 65
20	42,32	7,394 7,501	0 66	0 53	0 55
21	52,29	7,409 7,517	8 66	7,5 62	8 64
22	59,20	7,533	67	70	68
23	64,13	7,549	77	77	77
24	72,06	7,580	91	93	92
25	73,37	7,549	77	77	77
26	80,77	7,595	72	100	86
27	83,23	7,629	86	>100	-
28	86,26	7,580	94	93	93
29	89,31	7,580	94	93	93
31	97,23	7,574	106	90	98
32	100	7,595	100	100	100

BUS LILLE

TABLEAU 4

VARIATION DU PARAMÉTRE C EN FONCTION DE LA COMPOSITION

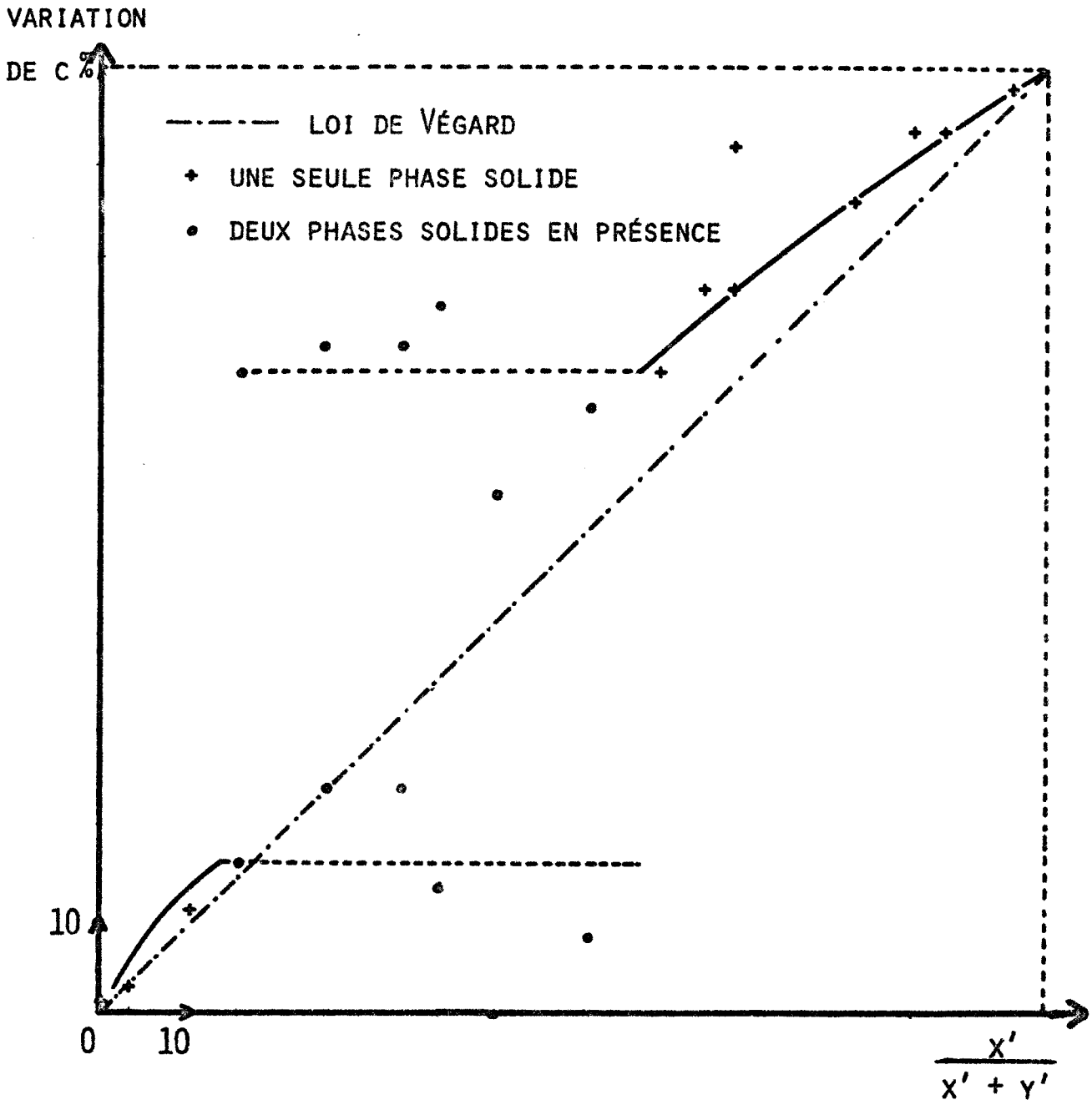


FIG 8

BUS LILLE

QUATRIÈME CHAPITRE

-o-o-o-

ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE

I - INTRODUCTION

L'analyse thermique différentielle est une technique qui permet de déterminer les effets thermiques de substances en fonction des variations de température . Des réactions de cette sorte dépendent la plupart du temps d'un changement enthalpique de la substance à étudier . Les changements d'état physique, en particulier le passage d'une forme cristalline à une autre et la fusion d'un composé, qui sont le plus souvent endothermiques, peuvent être facilement décelés en fonction de la température .

On enregistre donc en fonction de la température, la différence de potentiel qui existe entre deux thermocouples, l'un placé dans une substance de référence, qui ne subit aucune transformation dans l'intervalle de température choisi (ici l'alumine), et l'autre dans l'échantillon dont on veut déterminer les températures de changements de phase . Ceci est possible puisque l'étude de la variance du système montre que pendant les transformations, la température de l'échantillon reste constante alors que celle de la substance de référence continue de varier normalement .

II - APPAREIL UTILISE

On utilise un appareil d'analyse thermique différentielle "Linseis" équipé d'un thermocouple en platine - platine rhodié et de creusets en platine permettant en particulier de travailler jusqu'à 1 200°C . Il est emportant que les substances soient chauffées de façon régulière : l'appareil est équipé d'un programmateur qui permet de choisir des vitesses de chauffage varient de 0,1 à 50°C / mn .

Pour les solutions solides de frittage il a été utilisé une vitesse de chauffage de 10°C / mn, un déroulement de papier de 240 mm / h, une sensibilité pour la température de 20 mV et de 0,2 mV pour celle de ΔT .

Pour les solutions solides obtenues par voie humide,on a choisi une vitesse de chauffage de 20°C / mn, une vitesse de déroulement du papier de 360mm / h et un programme de chauffe en montée et en descente, avec une température de pointe suffisamment

élevée pour avoir la fusion du mélange . Les sensibilités sont : pour la température : 20 mV et pour ΔT : 0,1 mV .

On a introduit dans les creusets environ 100 mg de subtance, autant d'alumine .

On enregistre les phénomènes au chauffage et au refroidissement .

III - DIAGRAMMES DES SOLUTIONS SOLIDES OBTENUES PAR FRITTAGE

Il est observé un déplacement linéaire des pics de changement de phase : passage de la forme β (basse température) à la forme α (haute température) en fonction de la variation de composition (fig 9) . La température de changement de phase étant la même au chauffage et au refroidissement comme pour un corps pur .

La variation du point de fusion et par suite de cristallisation est aussi pratiquement linéaire en fonction de la composition .

Les résultats sont portés dans le tableau 6 et sur la figure n° 10 .

IV - DIAGRAMMES DES SOLUTIONS SOLIDES OBTENUES PAR VOIE AQUEUSE

Pour la détermination des températures de transformation β en α nous avons utilisé le sommet des pics . Cette façon peu rigoureuse et arbitraire peut s'expliquer par la difficulté d'envisager une autre méthode . En effet, les courbes d'analyse thermique différentielle des solutions solides 12 à 21 (voir figure 11) présentent un double pic pour lequel la ligne de base ne peut servir à cette détermination ce que permet celle des courbes d'analyse thermique différentielle des solutions solides obtenues par frittage (voir figure 9) .

On observe pour la zone 0 à 15 % en chromate un seul pic de transformation endothermique de la phase cristalline β (orthorhombique) en la phase α (hexagonale), de même pour la zone 55 à 100 % ; la variation de température est linéaire avec la composition . Pour ces mêmes zones on constate un pic endothermique de fusion et l'inverse au refroidissement .

En ce qui concerne la zone intermédiaire (points 12 à 21) on observe deux pics de transformation ; ces pics sont sensiblement situés aux mêmes températures, quelle que soit la composition globale du corps de fond (voir fig 12) . A la fusion les deux phases solides n'en forment plus qu'une seule, homogène, et au refroidissement on n'observe plus qu'un seul pic pour la transformation α en β, dont la température ne varie plus qu'avec la composition globale .

La courbe n° 12 permet de déterminer les compositions des deux phases solides limites , soient :

une phase contenant 15 % de K_2CrO_4 et 85 % de K_2SO_4 et

une phase contenant 55 % de K_2CrO_4 et 45 % de K_2SO_4 .

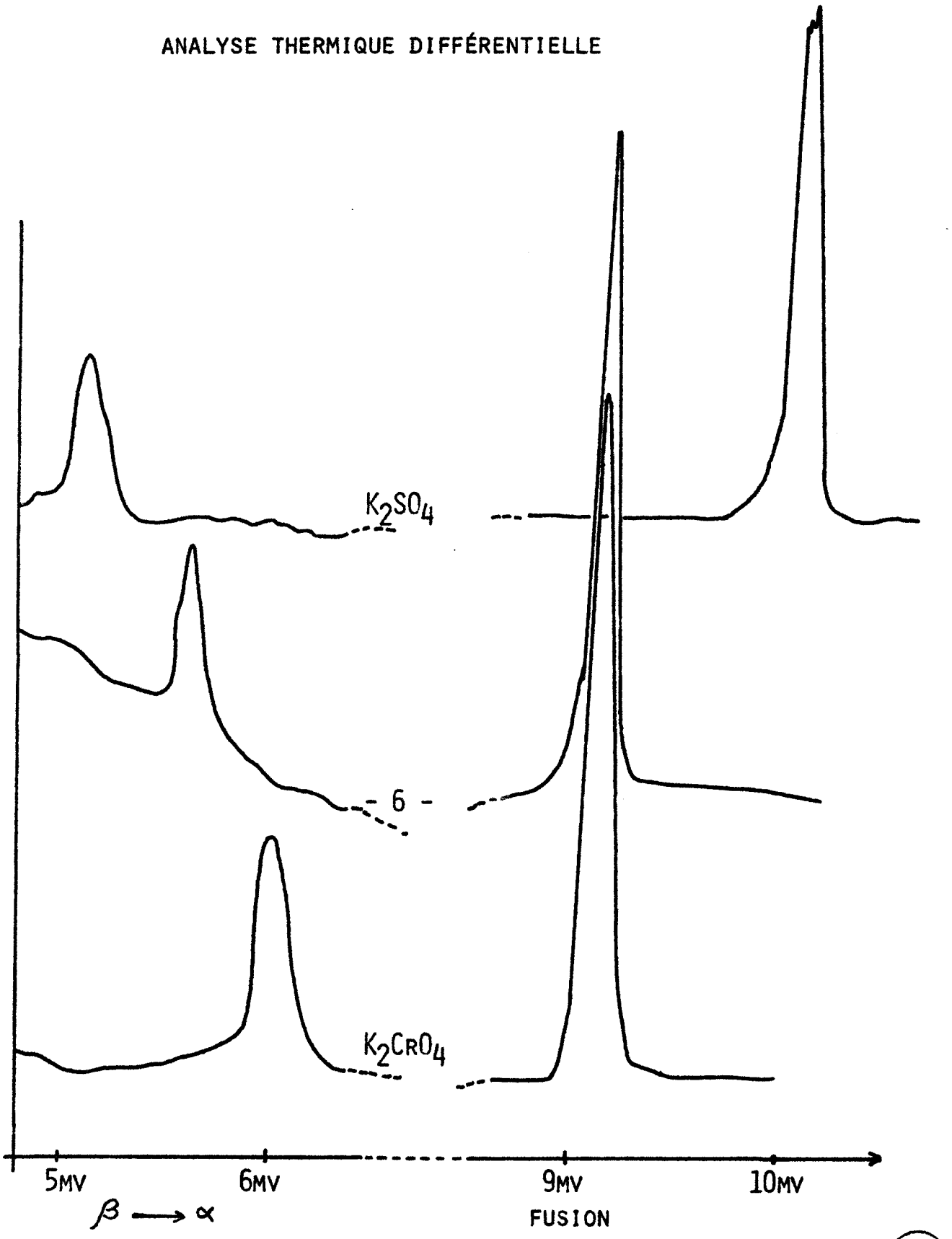
On porte dans le tableau 6 les températures exprimées en mV, des transformations, ces résultats n'ont qu'une valeur de comparaison .

N°	$\frac{x'}{x' + y'}$	$\beta \rightarrow \alpha$	fusion	crist.	$\alpha \rightarrow \beta$
1	0	4,92	10,26	10,22	4,90
2	25,45	5,04	9,70	9,68	5,10
3	33,79	5,16	9,62	9,46	5,16
4	39,44	5,20	9,50	9,50	5,20
5	58,35	5,36	9,32	9,28	5,40
6	68,68	5,42	9,20	9,20	5,44
7	77,97	5,44	8,98	8,96	5,46
8	87,87	5,52	9,04	8,98	5,50
9	100	5,94	9,22	9,10	5,82

TABLEAU 5

BUS LILLE

ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE



BUS LILLE

FIG 9

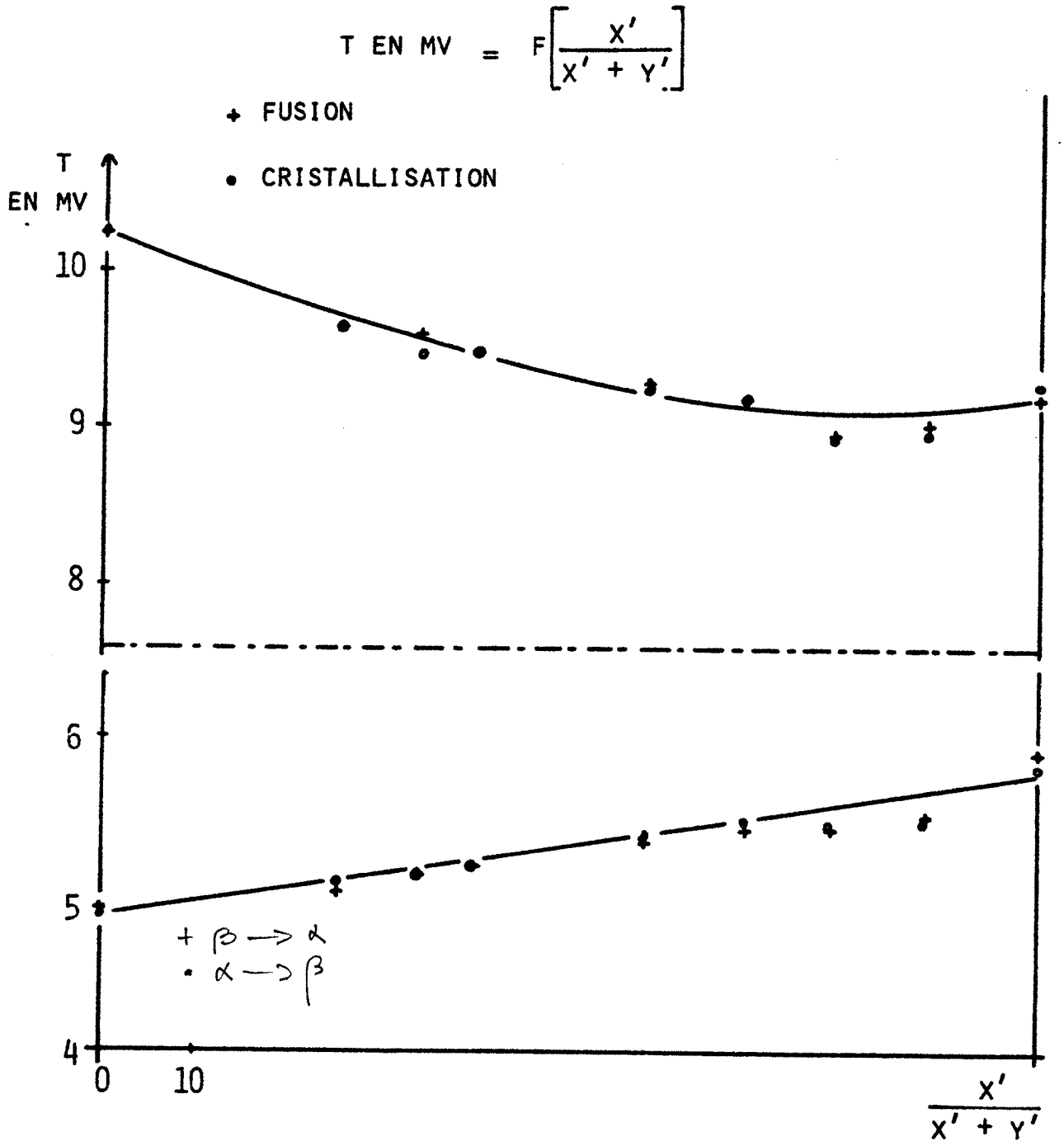


FIG 10

BUS LILLE

n°	$\frac{x'}{x' + y'}$	$\beta \rightarrow \alpha$	fusion	cristall.	$\alpha \rightarrow \beta$
1	0	4,90	10,34	10,18	4,86
4	0,71	5,04	10,40	10,20	5,00
6	0,97	5,04	10,44	10,20	4,96
7	3,31	4,90	10,26	10,14	5,00
8	11,17	5,00	10,14	10,00	5,04
10	14,6	5,08	10,20	10,00	5,10
11	14,86	4,94	10,10	9,94	5,10
12	14,95	5,00 5,30	10,16	9,90	5,00
13	24,03	5,06 5,46	10,06	9,74	5,10
14	26,10	5,06 5,40	10,06	9,66	5,14
17	31,98	4,94 5,46	9,96	9,66	5,26
18	36,44	5,00 5,48	9,70	9,56	5,20
19	38,20	4,90 5,40	9,70	9,50	5,26
20	42,3	4,96 5,44	9,70	9,44	5,26
21	52,29	4,96 5,52	9,64	9,40	5,34
22	59,20	5,50	9,54	9,30	5,50
23	64,13	5,60	9,44	9,30	5,60
24	72,06	5,66	9,46	9,14	5,60
25	73,37	5,66	9,26	9,10	5,60
26	83,23	5,72	9,36	9,10	5,60
27	86,26	5,70	9,30	9,16	5,70
28	89,31	5,72	9,26	9,00	5,66
29	92,70	5,76	9,26	8,96	5,70
31	97,23	5,80	9,28	8,96	5;74
32	100	5,84	9,30	8,96	5,74

BUS LILLE

TABLEAU 6

ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE

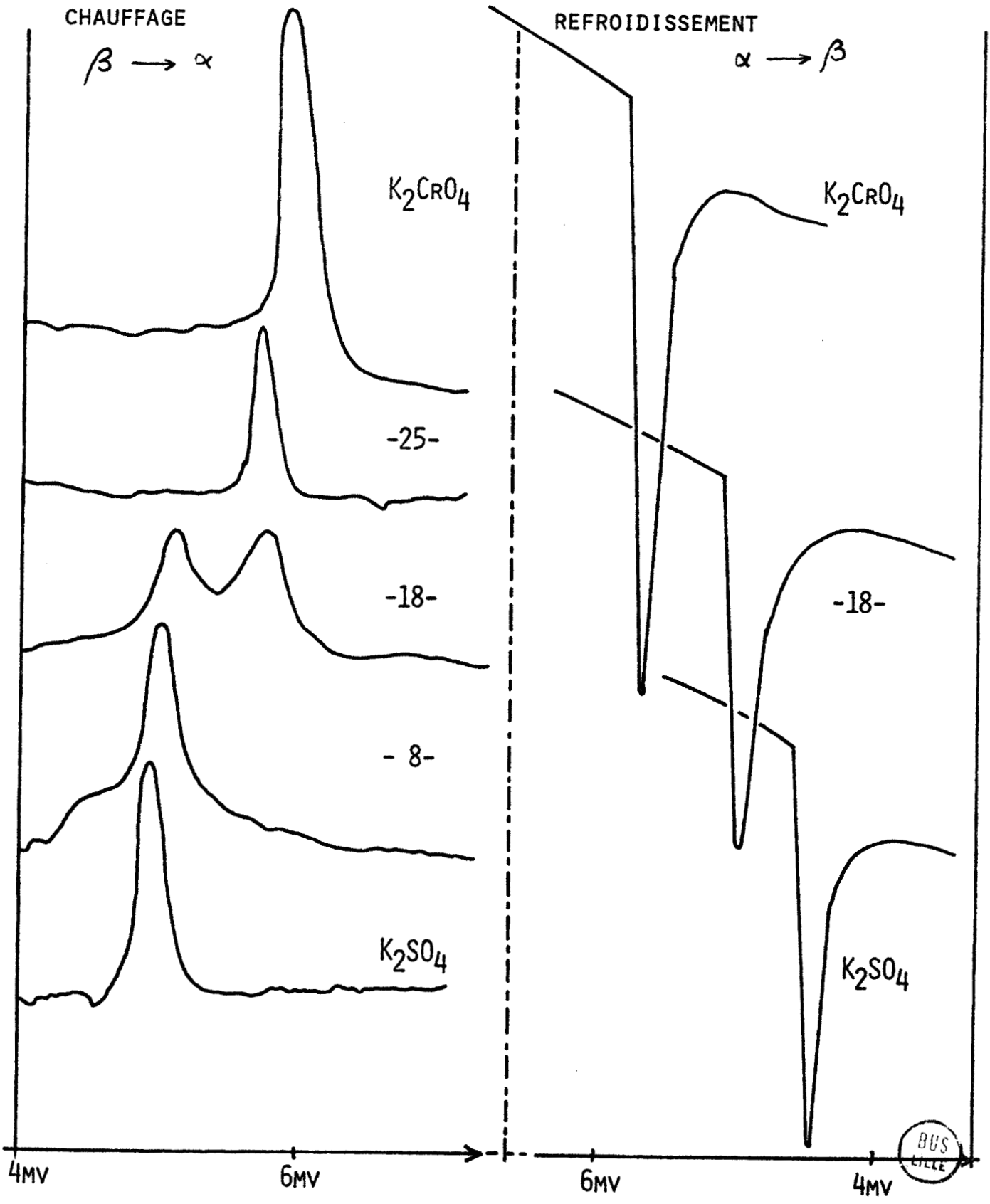


FIG 11

$$T \text{ EN MV} = F\left[\frac{X'}{X' + Y'}\right]$$

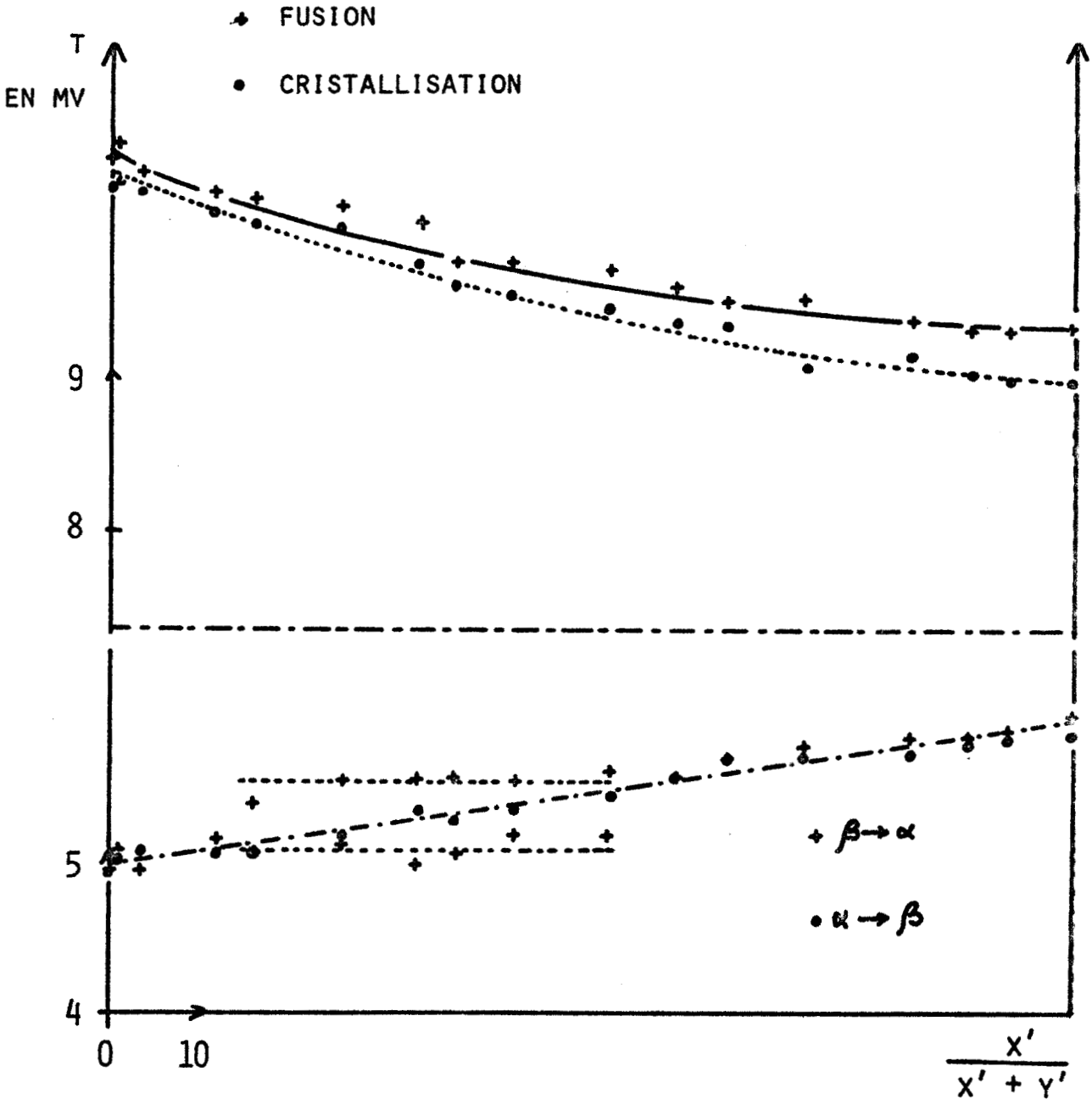


FIG 12

BUS LILLE

CINQUIÈME CHAPITRE

-o-O-o-

ANALYSE PAR FLUORESCENCE X

I INTRODUCTION : DOSAGE DES SOLUTIONS RICHES EN CHROMATE

Dans le chapitre relatif à l'établissement du diagramme de solubilité, nous avons indiqué, comme mode d'évaluation du sulfate, que nous faisions la différence entre la masse de sel sec et la masse de chromate de potassium déterminée par un dosage volumétrique, l'erreur sur celui-ci étant comprise entre 0,2 et 0,5 % .

Une telle erreur sur la détermination du chromate de potassium est très faible, mais pour des teneurs très petites en sulfate de potassium (de l'ordre du %), on s'aperçoit que, en fait, cette quantité peut varier du simple au double .

L'examen du tableau 1 nous montre qu'il est intéressant de déterminer le pourcentage de sulfate de l'échantillon dès le point de double saturation .

La littérature indique différentes méthodes permettant d'éliminer le Cr(VI) gênant lors de la précipitation du sulfate de baryum . Nous avons choisi d'atteindre directement l'élément S de l'échantillon en utilisant l'analyse par fluorescence X .

II PRINCIPE DU DOSAGE

Une première approche théorique du dosage peut être faite en utilisant une loi de la forme :

$$\frac{I_E}{I_{E_1}} = \frac{C_E}{K + (1 - K)\, C_E}$$

avec $K = \dfrac{m + m'}{e + e'}$

où I_E : intensité de fluorescence pour le concentration C_E en élément à doser .

I_{E_1} : intensité de fluorescence quand $C_E = 1$

m & m' : coefficient d'absorption massique de la matière pour le rayonnement analysé et pour le rayonnement excitateur .

e & e' : coefficient d'absorption massique de l'échantillon pour le rayonnement analysé et pour le rayonnement excitateur .

Dans notre cas particulier l'échantillon soumis à l'analyse (K_2SO_4, K_2CrO_4) étant de masse constante et la teneur en sulfate étant faible (inférieur à 3 % en masse), il nous sera possible de considérer en première approximation, l'échantillon comme formé de deux éléments en proportions variables S et Cr, les autres éléments gardant dans la perle une teneur constante . La mise en solution dans une masse constante de borax ne modifie en rien cette remarque .

Dans le cas de l'étude du dosage du soufre dans un binaire S - Cr excité par le rayonnement d'un tube au cuivre, les valeurs de e,e',m et m' sont respectivement de 245, 272, 824 et 798 ; ces valeurs nous conduisent à un coefficient K voisin de 3 . Nous devons nous attendre à une méthode peu sensible pour doser les traces mais procurant une bonne linéarité dans un domaine étendu . L'expérience confirme ces prévisions .En fait, cette constante est certainement évaluée par défaut du fait de la présence de l'élément potassium (élément plus absorbant que le soufre) .

III TECHNIQUE DE PREPARATION DES PERLES

Cette analyse est réalisée sur des perles . En effet le chromate et le sulfate de potassium formant des solutions solides la réalisation d'étalons présentant la même texture est difficilement réalisable . Ces perles sont fabriquées en fondant 1,5 g de mélange à analyser avec 15 g de borax anhydre ; puis en coulant la solution obtenue dans un anneau d'aluminium (Ø = 36 mm) placé sur un bloc horizontal de ce même métal parfaitement poli . Ce bloc est porté à une température de 380°C . Les perles ainsi fabriquées sont conservées au dessicateur . Dans ce cas, la réalisation du jeu de perles échantillons est possible et une courbe

d'étalonnage est tracée en portant l'intensité nette du rayonment de fluorescence (raie K_α du soufre) comme une fonction du pourcentage pondéral de sulfate de potassium dans les perles étalons . Les essais réalisés par la suite à partir du résidu sec permettent de déterminer, par comparaison avec cette courbe étalon, la teneur en sulfate du résidu d'évaporation de la solution saturée .

IV RESULTATS ET ESSAI D'INTERPRETATION

Les résultats expérimentaux concernant les étalons sont portés sur la figure 13 . En tenant compte des erreurs apparaissant lors des comptages, on observe une bonne linéarité de la courbe d'étalonnage, les points aberrants étant dus à des erreurs au niveau de la réalisation des perles .

L'étude des échantillons issus des solutions saturées permet de déterminer le pourcentage de sulfate vis à vis du résidu . On remarquera que, vu l'erreur de comptage, cette teneur ne peut être déterminée qu'à ± 0,2 , ce qui fait encore une erreur considérable vis à vis des pourcentages en sulfate ainsi étudiés .

Les résultats sont portés dans le tableau 7 .

On y remarquera que si la divergence entre la méthode de dosage potentiométrique et la détermination du sulfate par fluorescence X est assez faible dans la zone 0,5 - 1 % de K_2SO_4 , celle-ci s'accentue quand la teneur en sulfate s'accroit, ce qui est assez surprenant .

On remarquera néanmoins que pour les points doublement saturés (VI et VII) on observe une très bonne concordance des valeurs trouvées (2 % sur le comptage) meilleure que celle obtenue par voie potentiomètrique (5 %) .

Cette méthode quoique peu sensible améliore donc, la précision du dosage du sulfate, surtout dans le domaine des concentrations inférieures à 2 % .

V CONDITIONS EXPERIMENTALES

Le générateur est du même type que celui utilisé pour les analyses radiocristallographiques .

L'excitation est faite par un tube de cuivre . On dose la raie K_α du soufre ($2\theta \doteq 75°85$) . Le goniomètre travaille sous pression réduite (0,1 torr) .

Le cristal est en perythrène . Le goniomètre réglé sur 45°85 (cristal décalé) .

Les autres conditions sont :

- flow compteur HV control = 498
- discriminateur : seuil 150, fenêtre 200
- atténuation Z = 3

Le temps de comptage a été choisi de façon à avoir le meilleur rapport signal / bruit .

	Perles	I nette	% K_2SO_4 (fluo.)	% K_2SO_4 (par dif.)
1ère série d'essais	3 %	218 ± 7		
	2,5 %	214 ± 10		
	2 %	163 ± 6		
	1,75 %	155 ± 3		
	1,5 %	155 ± 8		
	1,25 %	113 ± 6		
	1 %	83 ± 5		
	0,75 %	70 ± 5		
	0,5 %	50 ± 6		
	0,5 %	49 ± 5		
	0,375 %	40 ± 6		
	n° III	167 ± 6		
2° série d'essais	n° I	53	0,8 ± 0,2	0,5
	n° II	94	1,35 ± 0,2	1,0
	n° III	144	1,95 ± 0,2	0,9
	n° IV	172	2,30 ± 0,2	1
	n° V	243	3,2 ± 0,2	1,8
	n° VI	306	4 ± 0,2	2,9
	n° VII	299	3,9 ± 0,2	3,05
	n° VIII	330	4,15 ± 0,2	1,9

TABLEAU 7

BUS LILLE

I NETTE = F (% EN SULFATE DE POTASSIUM)

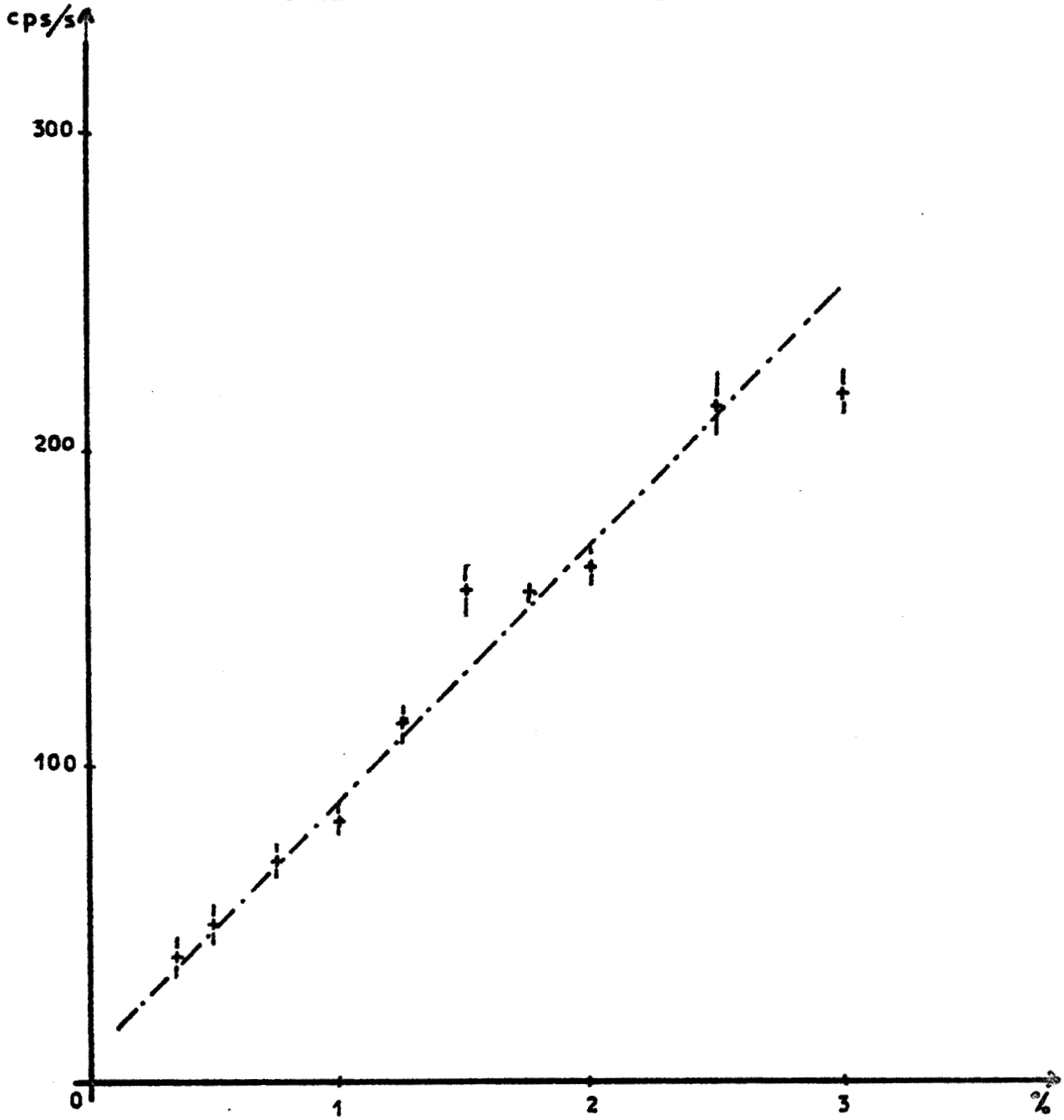


FIG 13

BUS LILLE

RESUMÉ

ET

CONCLUSIONS

L'étude du diagramme H_2O - K_2SO_4 - K_2CrO_4 a été entreprise à la température de 15°C . Il en ressort qu'il existe dans ces conditions, une limite de solubilité de chacun des sels dans l'autre.. L'application des méthodes physicochimiques (analyse cristallographique, analyse thermique différentielle) a permis l'évaluation de la zone de concentration où il y avait démixion en phase solide ; ce domaine va de 15 % à 55 % en chromate (concentrations données en fractions molaires) .

Une autre méthode d'évaluation du domaine où apparait deux phases solides a été étudiée . En effet, par suite de la non solubilité des phases solides riches en sulfate et riches en chromate, il existe, en solution, un point de double saturation . A ce point, les propriétés physiques de la solution doivent rester constantes . Ainsi une étude de la résistance de la solution saturée a permis de confirmer cette remarque .

$\frac{x'}{x' + y'}$	24,03	31,98	42,32	52,29	26,10
R (Ω)	41,65	41,65	41,61	41,10	42,58

Cependant, il faut remarquer que si dans le domaine riche en sulfate la variation de la composition de la solution est assez importante et entraine une discontinuité nette dans la courbe R = f(% K_2CrO_4 en phase solide), ce qui peut permettre une bonne définition de la limite de solubilité, le domaine des solutions riches en chromate se prête beaucoup moins à cette opération .

De plus le fait que la solution présente des difficultés au point de vue de la décantation, entraine des erreurs expérimentales non négligeables dans certains cas .

Nos résultats confirment, tout au moins en ce qui concerne l'existence du phénomène de formation de solutions solides limites, les résultats de A. Thrierr-Sorel, G. Watelle-Marion et N. Floquet (6) .

Le deuxième résultat intéressant du travail est la possibilité, en utilisant le phénomène de fluorescence X, de doser le sulfate en présence de chromate . La méthode n'est peut être pas très sensible en ce qui concerne les traces mais elle permet d'accroître la précision avec laquelle le sulfate de potassium est déterminé .

Ce travail consistait en une observation préliminaire pour l'étude de l'influence du paramètre cristallin sur la vitesse de cristallisation d'une solution . En théorie nous étions dans un cas favorable : existence d'une solution doublement saturée, donc de propriétés physiques constantes, et de deux cristaux mixtes en équilibre avec celle-ci . La difficulté de réaliser des cristaux mixtes de dimensions bien déterminées nous a amené à envisager l'abaissement de la température comme paramètre pouvant entrainer l'élargissement du domaine de démixion en phase solide jusqu'au constituant pur . Des mesures à $\theta = 5°C$ ont donc été tentées . A cette température, si l'on peut analyser correctement la solution, l'analyse de la phase solide est sujette à caution . La difficulté de la séparer de la solution est encore plus grande qu'à 15°C .

D'autre part un essai rapide de cristallisation de la solution doublement saturée à 15°C, abaissée à 10°C, par introduction de K_2SO_4 ou K_2CrO_4 a conduit aux résultats suivants :

- l'addition de sulfate peut être considérée, dans un laps de temps réduit, comme sans effet . Il n'y a pas d'effet thermique de cristallisation ni d'apparition de nouveaux germes .

- l'addition de chromate au contraire, provoque l'apparition de cristaux très fins, et simultanément, on remarque la disparition du chromate introduit avec un effet thermique de dissolution, celle-ci se faisant dès les premiers instants .

Le diagramme prévu ne se prête pas à l'étude envisagée sur les phénomènes de cristallisation et il nous faudra utiliser d'autres méthodes pour l'aborder . Néammoins ces dernières expériences ont permis de constater, là encore, la difficulté plus grande d'obtenir facilement, des solutions solides riches en sulfate, difficulté signalée plus haut à propos de l'établissement du diagramme de solubilité .

- o - O - o -

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

- o - O - o -

(1) J.C. GODEAU , D.E.S., Lille, 1964 .

(2) GROSCHUFF, Z. anorg. allg. chem. , 1908, 58,102 .

(3) STIBING, Z. kryst., 1906, 41,611-615 .

(4) R. GAY, Cours de Cristallographie, Gauthier-Villars, Paris, 1959, T2, p. 95 .

(5) PANNETIER ET GAULTIER, Bull. Soc. Chim., 1966, p. 1069 .

(6) A. THRIERR-SOREL, G. WATELLE-MARION, N. FLOQUET, C. R. Acad. Sci. 1966,263, 535-538 .

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE