



HAL
open science

DPAO Diagramme de Phases Assisté par Ordinateur: Représentation et cheminement isothermes et isobares.

Jean A. Musso

► **To cite this version:**

Jean A. Musso. DPAO Diagramme de Phases Assisté par Ordinateur: Représentation et cheminement isothermes et isobares.. Chimie. Université du Sud Toulon Var, 1989. Français. NNT: . tel-00425051

HAL Id: tel-00425051

<https://theses.hal.science/tel-00425051>

Submitted on 19 Oct 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

T H E S E

présentée devant

l'Université de Toulon et du Var

par

Jean A. MUSSO

pour obtenir le grade de

Docteur d'Etat ès-Sciences

**DPAO : Diagramme de Phases Assisté
par Ordinateur.**

**Représentation et cheminement
isothermes et isobares**

soutenue le 1^{er} décembre 1989

devant le Jury composé de :

R. COHEN-ADAD	Rapporteur, Président
J.P. BROS	Rapporteurs
H. OONK	
I. ANSARA	Examineurs
H. BARTHOLIN	
L. ELEGANT	
A. SEABAOUN	Directeur de Thèse

Résumé

Les diagrammes de phases d'ordre supérieur à quatre ne peuvent pas être dessinés, dans l'espace à deux dimensions d'une représentation, sans transformation numérique des coordonnées.

Le mémoire présente une codification originale de la loi des phases conduisant à une classification biunivoque des domaines de variance et une nouvelle méthode de représentation (dite "séquentielle") des diagrammes de phases isothermes et isobares. Le principe en est: à un point expérimental dans l'espace de N constituants correspondent ENTIER(N/2) points appelés "séquences" dans la représentation bidimensionnelle.

Le cheminement par évaporation isotherme et isobare est également décrit en termes de réactions chimiques et de bilan matière calculé avec la méthode des moindres carrés, non habituelle pour ce type de problème; et les règles de la géométrie appliquées à l'espace de tous les constituants.

Mots clés

Loi de GIBBS, diagramme de phases, isotherme, isobare, systèmes complexes, systèmes quaternaires, systèmes quinaires, ordre supérieur, variance, codification, représentation, ordinateur, cheminement, évaporation, bilan matière.

**DPAO : Diagramme de Phases Assisté
par Ordinateur.**

**Représentation et cheminement
isothermes et isobares**

Sommaire

INTRODUCTION	4
Chapitre 1: CONSIDERATIONS GENERALES:	6
1. Rappel de la loi de GIBBS	9
2. Représentation graphique dans l'espace à trois dimensions d'un système quinaire réciproque de classe un	9
Chapitre 2: TRAITEMENT des DONNEES:	13
1. Passage de l'espace des données à l'espace de travail	14
2. Changement d'unités	15
3. Représentation de la composition qualitative d'un point par un nombre	15
4. Calcul de la variance isotherme et isobare	16
5. Détermination des courbes des équilibres monovariants et des courbes isoplèthes, isothermes et isobares	19
6. Détermination des domaines de variance supérieure	22
Chapitre 3: La REPRESENTATION SEQUENTIELLE:	27
1. Le repère séquentiel	28
2. Mise en place d'un point	28
3. Role des séquences d'interpolation	29
4. Affectation des constituants sur les axes de coordonnées	30
5. Contrôle de la cohérence des données	41
Chapitre 4: L'EVAPORATION ISOTHERME et ISOBARE:	55
1. Bilan matière	57
2. Détermination de la composition des liquides dans les différents domaine de variance	59
2.1. Réactions à un point invariant	59
2.2. Cheminement sur une ligne monovariante	60
2.3. Cheminement sur une nappe bivariante	61
2.4. Cheminement dans un domaine de variance supérieure à deux	66
2.4.1. Cheminement dans le domaine des liquides non saturés	67
2.4.2. Cheminement dans un domaine de cristallisation de variance supérieure à deux	67
3. Amélioration de la précision	77
4. Exemples de cheminement	77

Conclusion	103
Annexe: Saisie des données	105
Bibliographie	113

DPAO : Diagramme de Phases Assisté par Ordinateur.

**Représentation et cheminement
isothermes et isobares**

Introduction

Le diagramme de phases d'un système thermodynamique quelconque peut être interprété comme une représentation graphique donnant les lieux géométriques des équilibres d'un liquide et d'un ou plusieurs solides. A toute représentation graphique est associé un dessin dans un espace à deux dimensions. La représentation est alors biunivoque. Dans les dessins en perspective, s'il est toujours possible d'obtenir l'image d'un point à partir de ses trois coordonnées, la réciproque n'est pas vraie, d'où perte d'informations [1]. Il n'est pas possible de représenter l'image d'un point à plus de trois coordonnées sans transformation physico-chimique ou géométrique ramenant le nombre de coordonnées à deux ou trois. Les représentations connues des systèmes complexes procèdent de ce principe: il y a donc pratiquement un mode de représentation par type de système.

L'intérêt d'un ordinateur est de pouvoir "visualiser" un dessin dans un espace de dimension quelconque. La méthode générale proposée permet de traiter des données de solubilité isotherme et isobare d'un système à plus de trois constituants, sans faire appel aux spécificités du système. La méthode est construite sur trois algorithmes généraux:

- un algorithme de définition (limites et composition chimique) des domaines de variance à partir de données expérimentales
- un algorithme de représentation graphique de ces domaines dans l'espace à deux dimensions d'un écran ou d'une feuille de papier d'une machine à dessiner. Ce dessin n'est là qu'à titre de support d'illustration
- un algorithme d'utilisation de ces résultats: étude de l'évolution d'un point mélange au cours d'une évaporation isotherme et isobare.

Les algorithmes correspondent à une exploitation de données expérimentales. Il ne s'agit en aucun cas d'une modélisation thermodynamique.

DPAO : Diagramme de Phases Assisté par Ordinateur.

Représentation et cheminement isothermes et isobares

Chapitre 1 :

Considérations générales

Le diagramme de phases d'un système déterminé (à une température et à une pression données) se présente avant tout sous la forme d'une liste de nombres dont une partie donne les compositions quantitatives et qualitatives des "points expérimentaux". Il est précisé que la notion de point expérimental doit être prise au sens large: il peut s'agir de données bibliographiques (notre cas), de mesures en laboratoire ou de résultats d'une modélisation thermodynamique. Les coordonnées sont associées aux constituants qui, mélangés, conduisent aux différents équilibres du système thermodynamique. Leur nombre définit la dimension du système. Il est bien spécifié qu'on se réfère à l'ensemble des constituants et non au nombre de constituants indépendants, nombre bien connu en thermodynamique, et qui définit l'ordre du système.

Tout l'exposé sera construit sur l'exploitation de l'isotherme à 25°C du système quaternaire réciproque de classe 1 (dans la classification de RADICHEV) d'une saumure marine (Mg^{++} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{--} , H_2O) sous la pression de une atmosphère. Les données de ce système ont été compilées et mises en forme par d'ANS [2] et AUTENRIETH et BRAUNE [3] (liste 1)

L'analyse critique de ces données ne sera pas effectuée dans cet exposé. La raison de ce choix est simple: c'est un système à cinq constituants (dimension 5, ordre 4) qui peut être représenté dans l'espace traditionnel à trois dimensions moyennant certaines transformations de coordonnées, et qui est traité sans transformation particulière par la méthode que nous proposons. Ce traitement n'impliquant aucune des particularités propres au système, la généralisation de la méthode à un système comportant un nombre quelconque de constituants est implicite

Liste 1

 Systeme Mg^{++} Na_2^{++} Cl_2^{--} SO_4^{--} / H_2O a 25 C sous 1 atm
 J. D'ANS, Die Losungsgleichgewichte der Systeme der Salze
 Ozeanischer Salzablagerungen 2545 Kali-Forschung sanstalt
 Verl. ges. F. Ackerbau 1933
 H. AUTENRIETH et G.BRAUNE
 Die Losungsgleichgewichte des reziproken Salzpaares
 Na_2Cl_2 - $MgSO_4$ - H_2O bei Sattung an $NaCl$
 Kali u steinsalz 1960 b

&

Constituants: 5 dans les donnees 5 sur le graphe

Donnees Mg^{++} Na_2^{++} Cl_2^{--} SO_4^{--} H_2O

Graphe Mg^{++} Na_2^{++} Cl_2^{--} SO_4^{--} H_2O

moles

	Mg^{++}	Na_2^{++}	Cl_2^{--}	SO_4^{--}	H_2O
Mg^{++}	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Na_2^{++}	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Cl_2^{--}	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000
SO_4^{--}	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000

H2O	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
9 phases dont 8 solides					
Halite	Thenardite	Mirabilite	Bloedite	Epsomite	
Hexahydrate	Kieserite	Bischofite	Liq		
1 relations dont 0 isoplethes					
Se+=Se-					
POINTS EXPERIMENTAUX:					
	Mg++	Na2++	Cl2--	SO4--	H2O Phases
/ Points binaires invariants					
A	0.0000	4.9793	4.9793	0.0000	90.0414 1 910
B	0.0000	3.2710	0.0000	3.2710	93.4580 3 910
C	4.9143	0.0000	0.0000	4.9143	90.1714 5 910
D	8.6093	0.0000	8.6093	0.0000	82.7814 8 910
/ Points ternaires invariants					
E	8.8342	0.0000	8.3978	0.4364	82.3316 7 8 910
F	8.1064	0.0000	7.3733	0.7331	83.7872 6 7 910
G	7.0815	0.0000	6.1373	0.9442	85.8370 5 6 910
O	8.6021	0.0414	8.6435	0.0000	82.7130 1 8 910
S	0.0000	5.1489	2.6911	2.4578	89.7022 2 3 910
G'	0.0000	5.5160	4.4039	1.1121	88.9680 1 2 910
N	4.2683	2.1777	0.0000	6.4460	87.1080 4 5 910
Q	3.1468	3.1468	0.0000	6.2937	87.4127 3 4 910
/ Points ternaires intermediaires					
I2	5.2773	0.0000	3.5778	1.6995	89.4454 5 910
I3	5.1056	0.8803	5.9859	0.0000	88.0282 1 910
I4	0.9175	3.2110	0.0000	4.1284	91.7431 3 910
I5	0.0000	3.7465	0.9713	2.7752	92.5070 3 910
I8	0.5128	4.4988	5.0117	0.0000	89.9767 1 910
I9	1.7953	3.3214	5.1167	0.0000	89.7666 1 910
Ja	7.6013	0.1689	7.7703	0.0000	84.4595 1 910
Jb	6.7010	0.3436	7.0447	0.0000	85.9106 1 910
Jc	5.2724	0.7909	6.0633	0.0000	87.8734 1 910
Jd	3.5651	1.8717	5.4367	0.0000	89.1265 1 910
Je	2.5515	2.6858	5.2372	0.0000	89.5255 1 910
Jf	6.8221	0.0000	5.8722	0.9499	86.3558 5 910
Jj	6.3700	0.0000	5.3229	1.0471	87.2600 5 910
Jk	5.9083	0.0000	4.6737	1.2346	88.1834 5 910
Jl	5.5950	0.0000	4.1741	1.4210	88.8099 5 910
/ Points quaternaires invariants					
H	1.4313	4.3912	4.1968	1.6257	88.3548 1 2 4 910
I	5.3298	1.1202	4.9550	1.4950	87.1000 1 4 5 910
V	1.6717	4.1040	1.7690	4.0067	88.4486 2 3 4 910
J	6.8112	0.3513	6.1343	1.0281	85.6751 1 5 6 910
K	7.6754	0.1518	7.1525	0.6748	84.3455 1 6 7 910
L	8.9209	0.0820	8.4454	0.5576	81.9941 1 7 8 910
/ Points quaternaires intermediaires					
J4	2.4201	3.6586	0.9267	5.1520	87.8426 3 4 910
J7	3.9251	2.0220	4.5181	1.4291	88.1057 1 4 910
&					

Il est important de noter que les graphes obtenus avec les transformations classiques ne sont donnés ici que comme support d'explication et de comparaison et qu'il n'y a aucun passage numérique ou géométrique entre les deux modes de traitement: le dessin traditionnel à trois dimensions permet d'appréhender les pseudo-dessins dans

l'espace d'un ordre supérieur dans la mémoire d'une machine (En toute rigueur, il conviendrait de **faire précéder tous les termes employés dans la géométrie dans l'espace de tous les constituants du préfixe "hyper"**. Cela est sous-entendu)

Tout le traitement des données est effectué en utilisant les seules lois suivantes:

- la loi de GIBBS pour déterminer la "variance" (degré de liberté) de chaque équilibre.
- la loi de la conservation de la matière dans les réactions chimiques
- les théorèmes de la géométrie euclidienne: les compositions des points expérimentaux constituent un espace vectoriel orthonormé.

1. RAPPEL de la LOI de GIBBS:

La loi des phases de GIBBS définit la **variance** (nombre de degrés de liberté) d'un système en équilibre. Elle s'exprime par la relation:

$$\text{variance} = \begin{array}{l} \text{nombre de constituants} \\ + 2 \text{ (paramètres physiques P et T influant sur} \\ \text{l'état du système)} \\ - \text{nombre de contraintes (intrinsèques} \\ \text{(propres au système) et extrinsèques} \\ \text{(imposées au système))} \\ - \text{nombre de phases en équilibre} \end{array}$$

Les contraintes extrinsèques imposées dans notre cas d'étude sont:

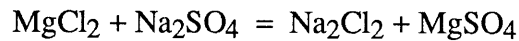
P=constante, T=constante. La différence **nombre de constituants - nombre de contraintes** définit le **nombre de constituants indépendants**

2. REPRESENTATION GRAPHIQUE dans l'ESPACE à TROIS DIMENSIONS du SYSTEME QUATERNAIRE RECIPROQUE de CLASSE UN

Il n'est pas de mon propos de faire une mise au point sur toutes les transformations connues permettant de représenter des systèmes d'ordre supérieur à trois. Je ne retiendrai que la représentation du système choisi à titre d'illustration: c'est un système à deux cations Mg^{++} et Na_2^{++} , deux anions Cl_2^{--} et SO_4^{--} et une espèce chimique moléculaire H_2O

REMARQUE: Pour la simplicité de l'écriture des réactions chimiques on a supposé que tous les ions ont la même charge en valeur absolue, d'où l'apparition des ions "dimères" Na_2^{++} et Cl_2^{--} qui n'ont aucune réalité chimique.

Une réaction de double décomposition :



traduit la possibilité d'échange des éléments équivalents Na_2^{++} et Mg^{++} d'une part et Cl_2^{--} et SO_4^{--} d'autre part. Soient n_M , n_N , n_C et n_S les quantités évaluées en ion.grammes d'anions et de cations dans le mélange considéré. La relation de neutralité électrique du mélange sera:

$$n_M + n_N = n_C + n_S.$$

La représentation tridimensionnelle la plus commode est la représentation de JANECKE [4]. Dans ce graphe, le repère est un prisme droit à base carrée (figure 1):

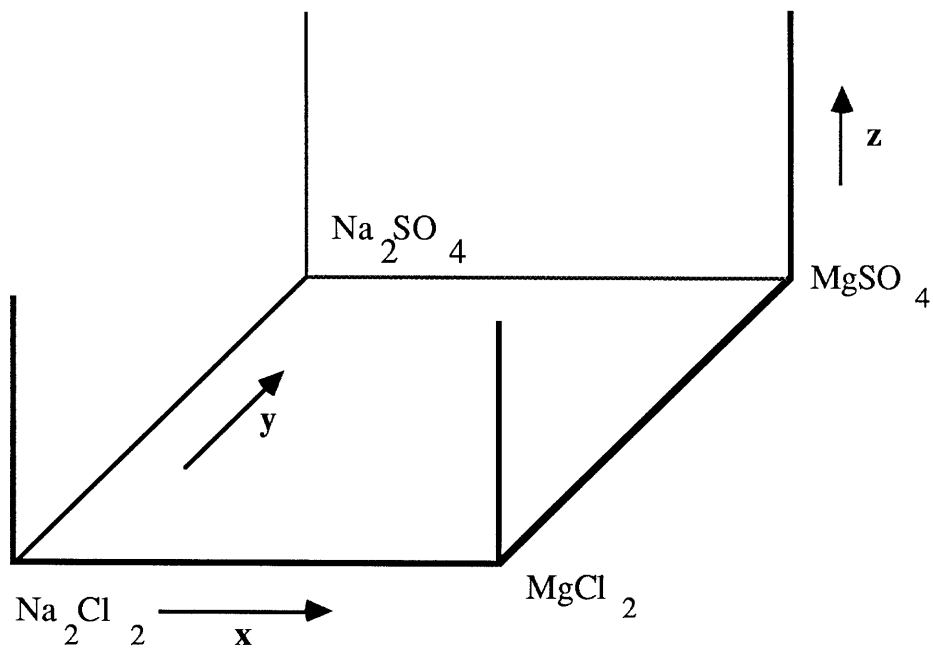


Figure 1

Les différents ions figurent aux sommets de la base, tandis que le point figuratif de l'espèce moléculaire (ici l'eau) est rejeté à l'infini.

On exprime les compositions en fractions ioniques équivalentes:

$$x = n_M / (n_M + n_N)$$

$$y = n_C / (n_C + n_S)$$

et pour l'eau:

$$z = n_{\text{H}_2\text{O}} / (n_M + n_N) = n_{\text{H}_2\text{O}} / (n_C + n_S)$$

Dans ce repère, les points figuratifs des différents sels ont pour coordonnées:

<u>sels</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
MgCl ₂	1	1	0
MgSO ₄	1	0	0
Na ₂ Cl ₂	0	1	0
Na ₂ SO ₄	0	0	0

Ce sont les coordonnées des sommets de la base carrée du repère.

La figure 2 [5] illustre la représentation tridimensionnelle dans ce système de coordonnées du système quaternaire réciproque de classe 1 retenu comme exemple. Dans cette figure, les points invariants sont repérés par une lettre standard; les points intermédiaires sont identifiés par deux caractères en *italique*; les caractères **gras** sont associés aux symboles des phases solides selon la nomenclature:

<u>nom</u> <u>minéralogique</u>	<u>formule</u> <u>chimique</u>	<u>symbole</u>
halite	NaCl	n
thénardite	Na ₂ SO ₄	th
mirabilite	Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	m
bloedite	MgNa ₂ .(SO ₄) ₂ .4H ₂ O	bl
epsomite	MgSO ₄ .7H ₂ O	e
hexahydrate	MgSO ₄ .6H ₂ O	hx
kieserite	MgSO ₄ .H ₂ O	ks
bischofite	MgCl ₂ .6H ₂ O	bi

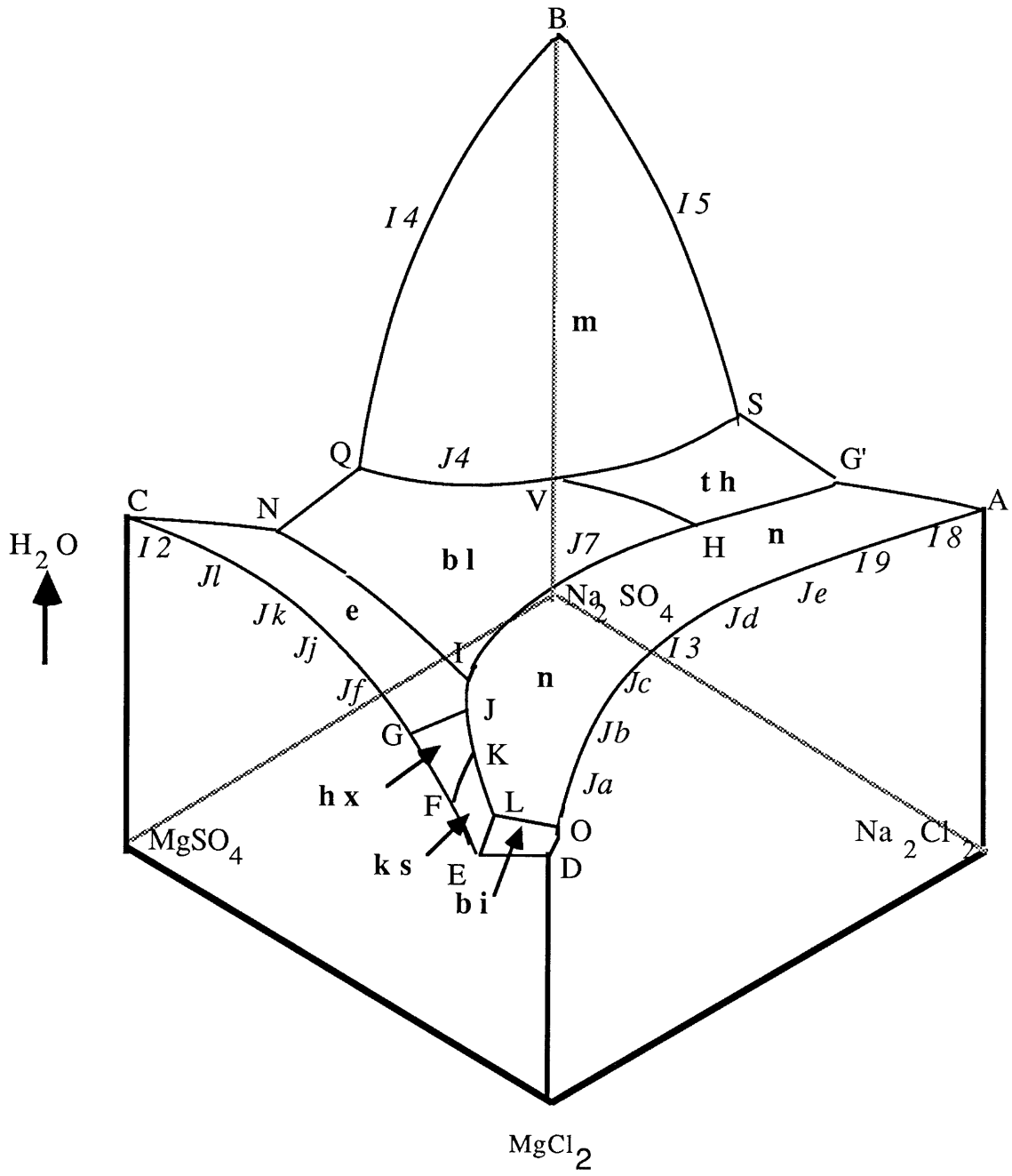


Figure 2

DPAO : Diagramme de Phases Assisté par Ordinateur.

Représentation et cheminement isothermes et isobares

Chapitre 2 :

Traitement des données

Dans la méthode de traitement que nous proposons [6a, 6b, 6c, 6d, 6e, 6f, 8a, 8b] il convient de distinguer "l'espace des données" et "l'espace de travail": le nombre et la nature chimique (sels ou ions) des constituants dans les deux espaces peuvent être différents. C'est dans l'espace de travail que seront effectués tous les calculs conduisant à la représentation, aux cheminements et aux bilans matière; la représentation elle-même est effectuée dans l'espace à deux dimensions de l'écran d'un ordinateur ou de la feuille de papier d'une machine à dessiner

1. PASSAGE de l'ESPACE des DONNEES à l'ESPACE de TRAVAIL

Le passage de l'espace des données (à n dimensions) à l'espace de travail (à m dimensions, m égal à n ou m différent de n) est assuré par une matrice de transformation T de m lignes et de n colonnes: chaque élément T_{ij} de la matrice est le facteur multiplicatif de la composition x_j du constituant j des données dans le calcul de la composition y_i du constituant i de l'espace de travail

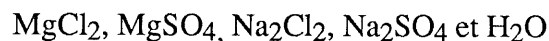
$$\begin{aligned} y_1 &= T_{11}.x_1 + T_{12}.x_2 + T_{13}.x_3 + \dots \\ y_2 &= T_{21}.x_1 + T_{22}.x_2 + T_{23}.x_3 + \dots \\ y_3 &= T_{31}.x_1 + T_{32}.x_2 + T_{33}.x_3 + \dots \\ &\dots \end{aligned}$$

La composition globale du constituant i dans l'espace de travail est ensuite normée.

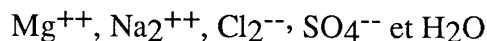
$$\begin{aligned} y'_1 &= y_1 / (y_1 + y_2 + y_3 + \dots) \cdot N \\ y'_2 &= y_2 / (y_1 + y_2 + y_3 + \dots) \cdot N \\ y'_3 &= y_3 / (y_1 + y_2 + y_3 + \dots) \cdot N \\ &\dots \end{aligned}$$

N est une constante qui dépend du système d'unité.

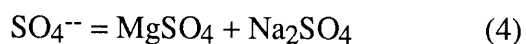
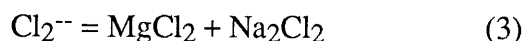
EXEMPLE: Dans l'exemple du système quaternaire réciproque de classe 1 retenu comme illustration les constituants de l'espace des données sont les sels et l'eau (car ce sont ces constituants qui apparaissent dans les sources bibliographiques)



les constituants de l'espace de travail sont les ions et l'eau



Les relations existant entre les compositions molaires en sels et en ions sont évidentes



La matrice de transformation T est alors facile à construire:

	MgCl ₂	MgSO ₄	Na ₂ Cl ₂	Na ₂ SO ₄	H ₂ O
Mg ⁺⁺	1	1	0	0	0
Na ₂ ⁺⁺	0	0	1	1	0
Cl ₂ ⁻⁻	1	0	1	0	0
SO ₄ ⁻⁻	0	1	0	1	0
H ₂ O	0	0	0	0	1

2. CHANGEMENT D'UNITES

Cette matrice T permet également le changement d'unité: la matrice T est alors le lien entre une unité associée à une propriété physico-chimique (par exemple: la masse des constituants dans l'espace de travail) et les compositions des constituants dans l'espace des données..

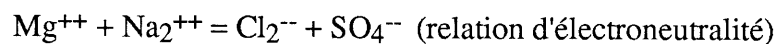
EXEMPLE: Passage des compositions exprimées en ion.grammes pour cent ion.grammes de mélange aux compositions exprimées en grammes pour cent grammes de mélange dans le système choisi comme illustration: chaque élément T_{ij} est égal à la masse molaire du constituant i dans l'espace de travail multiplié par le coefficient stœchiométrique de i dans la formule chimique du constituant j de l'espace des données

	MgCl ₂	MgSO ₄	Na ₂ Cl ₂	Na ₂ SO ₄	H ₂ O
Mg ⁺⁺	24,305	24,305	0	0	0
Na ₂ ⁺⁺	0	0	43,96	43,96	0
Cl ₂ ⁻⁻	70,906	0	70,906	0	0
SO ₄ ⁻⁻	0	96,06	0	96,06	0
H ₂ O	0	0	0	0	18,016

REMARQUE: S'il est possible dans tous les cas de calculer les compositions en ions à partir des compositions en sels (il est donc toujours possible de construire une matrice T) la réciproque n'est pas toujours vraie. Il suffit pour s'en convaincre d'essayer de résoudre le système linéaire associé aux équations (1) à (4). Ce système est indéterminé; en effet ces quatre équations ne sont pas indépendantes. On montre que:

$$(1) + (2) = (3) + (4)$$

c'est-à-dire:



Ce type de système d'équations indéterminé est une caractéristique de tous les systèmes réciproques.

3. REPRESENTATION de la COMPOSITION QUALITATIVE d'un POINT par un NOMBRE ENTIER

Pour des raisons d'économie de place en machine et de rapidité d'exécution, la composition physico-chimique qualitative (présence ou non présence des constituants, des phases en équilibre, contraintes intrinsèques et extrinsèques) de chaque point expérimental est représentée par un nombre binaire. C'est ce nombre clé qui sera utilisé dans la suite pour la détermination des domaines de variance. Ce nombre clé est construit automatiquement à partir des données. Un nombre entier est la somme finie d'une suite de nombres puissances de deux, affectés du poids un ou zéro. On ne représente, en machine, que la suite des poids un et zéro appelés "bits" (cette suite est un nombre binaire); la position de chaque bit dans la suite indique une puissance de deux. (Ces puissances sont rangées par ordre décroissant).

EXEMPLE:

$$\begin{array}{cccccc}
 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 \\
 = & 1.2^5 & + & 0.2^4 & + & 1.2^3 & + & 0.2^2 & + & 1.2^1 & + & 1.2^0 & = & 43
 \end{array}$$

Cette codification permet de représenter la réponse binaire (OUI/NON) aux questions simultanées: tel point mélange contient-il ou non tel constituant? telle phase est-elle en équilibre au point analysé? telle contrainte est-elle imposée à ce point? En effet, chaque constituant, phase ou relation est identifié par son numéro d'ordre dans la liste des données. Le rang du constituant (c'est-à-dire son numéro d'ordre diminué de un) est égal à l'exposant d'une puissance de deux. La variable qui contient la composition qualitative codée d'un point expérimental est calculée en effectuant l'union logique (opérateur booléen OU équivalent de l'opérateur arithmétique +) de la valeur initiale 0 et des puissances de deux qui sont affectées du poids un.

REMARQUE: Les relations d'appartenance d'un point à un sous-système d'ordre inférieur du système général sont ajoutées automatiquement; ces sous-systèmes deviennent facilement identifiables puisque une ou plusieurs compositions sont nulles. Ces relations sont du type: composition $j = 0$.

NOTE: Il faut noter que toutes les variables positives de la loi des phases (celles relatives aux constituants présents) sont affectés du poids zéro alors que toutes les variables négatives (constituants absents, phases présentes et les relations de contraintes) sont affectées du poids un.

4. CALCUL de la VARIANCE ISOTHERME et ISOBARE:

Pour chaque point expérimental le nombre de bits en position un est soustrait du nombre total de constituants du système. Le résultat ainsi obtenu est la variance isotherme

et isobare du point. Dans ces conditions, une variance égale à -1 peut correspondre à un point invariant polytherme (dans le cas particulier où l'isobare contient ce point) ou à pression totale non fixée (dans le cas particulier où l'isotherme contient ce point), ou enfin à une erreur dans les données (nombre de phases trop élevé y compris une phase métastable non identifiée comme telle).

EXEMPLE: Considérons l'exemple du système quaternaire retenu pour l'illustration. Les constituants sont, dans l'ordre, Mg^{++} , Na_2^{++} , Cl_2^{-} , SO_4^{-} et H_2O . Les phases condensées possibles en présence dans tout le système sont:

<u>rang</u>	<u>nom</u> <u>minéralogique</u>	<u>formule</u> <u>chimique</u>	<u>symbole</u>
0	halite	NaCl	n
1	thénardite	Na_2SO_4	th
2	mirabilite	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	m
3	bloedite	$MgNa_2 \cdot (SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	bl
4	epsomite	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	e
5	hexahydrate	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	hx
6	kieserite	$MgSO_4 \cdot H_2O$	ks
7	bischofite	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	bi
8	Liquides		Liq.

La contrainte intrinsèque au système est:

9	électroneutralité	$Se^+ = Se^-$
---	-------------------	---------------

à laquelle s'ajoutent cinq relations traduisant l'absence possible de l'un des constituants:

10	$Mg^{++} = 0$
11	$Na_2^{++} = 0$
12	$Cl_2^{-} = 0$
13	$SO_4^{-} = 0$
14	$H_2O = 0$

Ces cinq relations, prises séparément ou groupées, permettent d'identifier tous les sous-systèmes possibles

EXEMPLES: Si les relations 11 et 13 sont vérifiées, cela signifie que le point appartient au sous-système binaire Mg^{++} , Cl_2^{-} , H_2O

Si la relation 12 est vérifiée, cela signifie que le point appartient au sous-système ternaire Mg^{++} , Na_2^{++} , SO_4^{-} , H_2O

La vérification de la relation 14 indique que le point est un mélange de sels anhydres (mélange de sels fondus).

REMARQUE: L'espace de travail ne prend en compte que les phases condensées: les conditions expérimentales de pression et de température (1 atm et 25°C) ne permettent pas l'existence d'équilibres avec la vapeur. Par contre, cette phase vapeur interviendra à

l'occasion d'un déséquilibre lors de l'épuisement en eau (constituant mobile) du système et dans le cadre d'une évolution irréversible.

EXEMPLE de codification sur trois points particuliers D, O et L:

point	Mg ⁺⁺	Na ₂ ⁺⁺	Cl ₂ ⁻	SO ₄ ⁻	H ₂ O	phases en équilibre
D	8,6093		8,6093		82,7814	bi
O	8,6021	0,0414	8,6435		82,7138	n+bi
L	8,9209	0,0820	8,4454	0,5576	81,9941	n+ks+bi

Une phase liquide est en équilibre avec une ou plusieurs phases solides en chaque point, et les compositions doivent satisfaire la loi de neutralité électrique de la solution.

Les nombres clés représentant les points D, O et L seront:

rang	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
bi	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
Liq	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Se ⁺ =Se ⁻	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Na ₂ ⁺⁺ =0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SO ₄ ⁻ =0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D = 0. OU. bi .OU. Liq. OU Se ⁺ =Se ⁻ .OU. Na ₂ ⁺⁺ =0. OU. SO ₄ ⁻ =0															
point D	0	1	0	1	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0

	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
n	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
bi	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
Liq.	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Se ⁺ =Se ⁻	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SO ₄ ⁻ =0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O = 0 .OU. n .OU. bi .OU. Liq .OU. Se ⁺ =Se ⁻ .OU. SO ₄ ⁻ =0															
point O	0	1	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	1

	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
n	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
ks	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
bi	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
Liq	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Se ⁺ =Se ⁻	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
L = 0 .OU. n .OU. ks .OU. bi .OU. Liq .OU. Se ⁺ =Se ⁻															
point L	0	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	0	1

Le nombre de bits en position 1 soustrait du nombre total de constituants permet de calculer la variance. On vérifie aisément que ces trois points sont des invariants isothermes et isobares. (D est un invariant binaire du système Mg^{++} , Cl_2^{-} , H_2O ; O est un invariant ternaire du système Mg^{++} , Na_2^{++} , Cl_2^{-} , H_2O ; L est un invariant quaternaire du système Mg^{++} , Na_2^{++} , Cl_2^{-} , SO_4^{-} , H_2O).

5. DETERMINATION des COURBES des EQUILIBRES MONOVARIENTS et des COURBES ISOPLETHES, ISOTHERMES et ISOBARES

a) CLASSIFICATION PRELIMINAIRE

La construction de ces deux types de courbe est effectuée après avoir classé les points expérimentaux en deux familles: les points appartenant à un équilibre monovariant et ceux appartenant à une coupe isoplèthe. Cette classification est établie à partir des nombres clés associés à chaque point. Ces nombres clés permettent de distinguer les relations thermodynamiques (par exemple la relation de neutralité électrique) et les relations caractérisant une isoplèthe (par exemple le rapport des compositions de deux constituants est maintenu constant).

La figure 3 illustre cette classification.

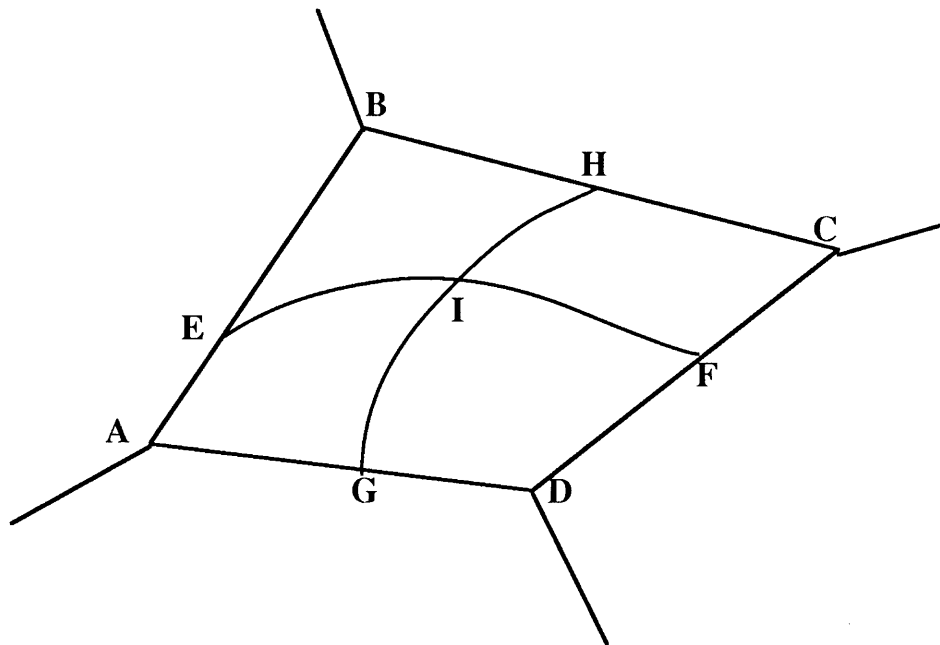


Figure 3

Considérons la nappe hypothétique de cristallisation d'un sel limitée par les lignes des équilibres monovariants AB, BC, CD et DA. De chacun des points A, B, C et D part une autre ligne monovariante. Dans un système quaternaire, cela signifie que les points A, B, C, et D correspondent à des équilibres invariants. Considérons deux isoplèthes EF (caractérisée par la relation extrinsèque R_1) et GH (caractérisée par la relation extrinsèque R_2) et leur point d'intersection I. On vérifie que la variance de tous les points de cette figure est nulle. La prise en compte des relations extrinsèques permet de différencier ces divers points; ce qui revient à considérer certains points comme des points multiples:

- les points appartenant à un équilibre: A, B, C, D, E, F, G et H
- les points appartenant à l'isoplèthe R_1 : E, I et F
- les points appartenant à l'isoplèthe R_2 : G, I et H

Le calcul de la variance dans cette classification montre que les lignes de la figure ont toutes les mêmes propriétés: variance nulle des points limites et monovariance des points intermédiaires.

b) DETERMINATION des COURBES MONOVARIANTES

Les traitements ultérieurs sont identiques, qu'ils s'appliquent à une courbe d'équilibre monovariant ou à une courbe isoplèthe (bien que la différence soit en permanence sauvegardée). Les deux types de courbe seront groupées sous le terme générique "courbes monovariantes" dans la suite de l'exposé.

La détermination des courbes monovariantes est effectuée systématiquement en analysant toutes les paires possibles de points expérimentaux; puisque une courbe passe par au moins deux points. Pour chaque paire de points expérimentaux, la machine calcule l'intersection logique (opérateur booléen ET) des nombres clés représentant la composition qualitative des deux points. Le résultat de cette intersection est analysé en terme de variance (décompte des bits en position un). Si cette variance est égale à un, la paire de points est conservée ainsi que le nombre clé associé à cette courbe.

EXEMPLE: Ainsi avec les trois points D, O et L du système quaternaire de l'illustration, l'intersection logique DO

	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
D	0	1	0	1	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0
O	0	1	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	1
D.ET.O	0	1	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0

s'interprète de la manière suivante: Variance des points de la courbe :1; équilibre d'une phase liquide avec une phase solide (bischofite) dans le sous-système ternaire Mg^{++} , Na_2^{++} , Cl_2^{-} , H_2O ; la solution est électriquement neutre.

L'intersection logique DL

	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
D	0	1	0	1	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0
L	0	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	0	1
D.ET.L	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0

s'interprète de la manière suivante: Variance des points de la courbe: 2; Equilibre d'une phase liquide avec une phase solide (bischofite) dans le système quaternaire Mg^{++} , Na_2^{++} , Cl_2^{-} , SO_4^{-} , H_2O ; la solution est électriquement neutre.

L'intersection logique OL

	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
O	0	1	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	1
L	0	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	0	1
O.ET.L	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	1

s'interprète de la manière suivante: Variance des points de la courbe: 1; Equilibre d'une phase liquide avec deux phases solides (halite et bischofite) dans le système quaternaire Mg^{++} , Na_2^{++} , Cl_2^{-} , SO_4^{-} , H_2O ; la solution est électriquement neutre.

Seules la première et la troisième paires de points seront conservées parce que associées à des équilibres monovariants.

c) ENCHAINEMENT des POINTS sur une COURBE MONOVARIANTE

Tous les points d'une courbe monovariante sont reliés par des segments de droite. Afin de préciser les courbures de ces lignes, il est nécessaire d'introduire des points supplémentaires appelés "points intermédiaires". Ils sont caractérisés par une variance isotherme et isobare égale à un (Ils peuvent aussi appartenir à une courbe isoplèthe). Chaque courbe est limitée par deux points invariants qui définissent un vecteur, dès lors qu'un des points invariants est choisi comme origine (appelons ce vecteur; "vecteur invariant"). Tous les autres points de la courbe sont repérés par un vecteur ayant la même origine (appelons ce vecteur: "vecteur monovariant"). Tous les points appartenant à une même courbe sont enchaînés par projection (produit scalaire du vecteur invariant et du

vecteur monovariant) croissante à partir du point invariant choisi comme origine (figure 4: les nombres représentent les produits scalaires)

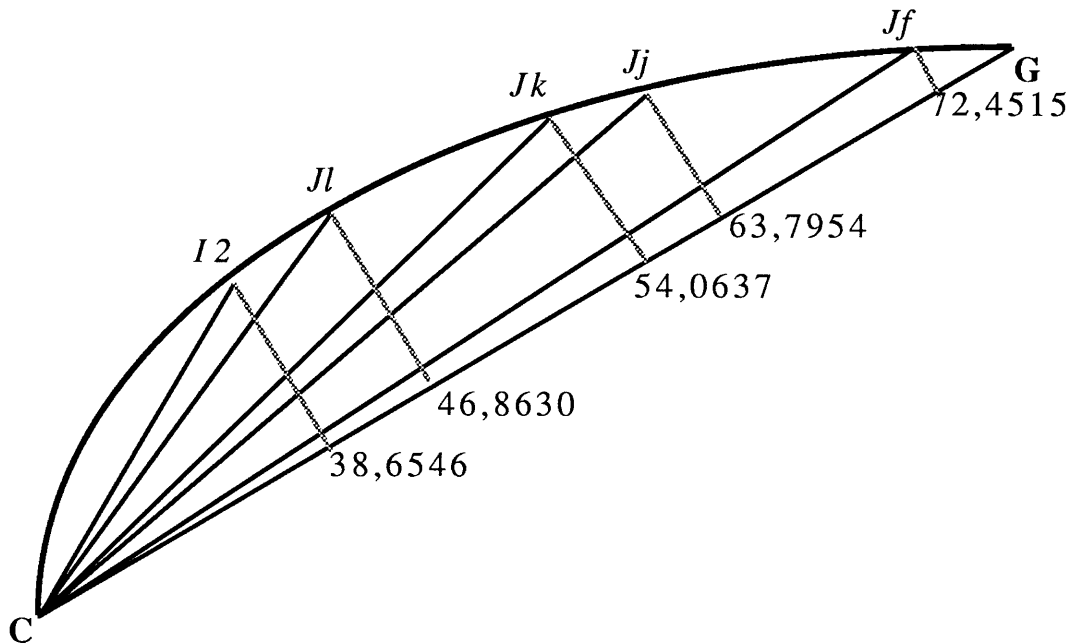


Figure 4

Ce procédé permet de relier tous les points d'une même courbe, que cette courbe soit contenue ou non dans un plan. Le procédé est en défaut lorsque la courbe présente plusieurs extrema par rapport à une coordonnée ou se referme sur un point. Dans ce cas, l'enchaînement est introduit manuellement comme donnée.

6.DETERMINATION des DOMAINES de VARIANCE SUPERIEURE

Le paragraphe précédent a montré comment, à partir du nombre binaire représentant la composition des points expérimentaux, il a été possible de déterminer les équilibres monovariants. Ces équilibres monovariants sont eux-mêmes représentés par un nombre binaire. Le procédé décrit précédemment est étendu aux domaines de variance supérieure. Ainsi on détermine les domaines bivariants en effectuant les intersections logiques entre tous les équilibres monovariants pris deux à deux, en analysant la variance du nouvel équilibre obtenu, en conservant les paires d'équilibres monovariants conduisant à un équilibre bivariant, en reliant les équilibres ayant la même extrémité jusqu'à la fermeture de la surface bivariante.

EXEMPLE: L'intersection logique des deux équilibres monovariants précédents

	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
D.ET.O	0	1	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0
O.ET.L	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	1
(D.ET.O)															
.ET	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0
(O.ET.L)															

s'interprète de la manière suivante: Variance du domaine: 2; équilibre d'une phase solide (bischofite) et d'une phase liquide dans le système quaternaire Mg^{++} , Na_2^{++} , Cl_2^{--} , SO_4^{--} , H_2O ; la solution est électriquement neutre. La comparaison des extrémités permet d'établir le chaînon DOL.

Dans ce procédé, les isoplèthes et les équilibres monovariants jouent un rôle similaire. Il en résulte qu'une nappe de cristallisation peut être décomposée en plusieurs domaines ayant des courbes monovariantes en commun.

En itérant ce procédé d'intersection logique entre les nombres binaires représentant un domaine de variance n , on détermine complètement le domaine de variance $n + 1$. L'itération est poursuivie jusqu'à ce que tous les domaines de cristallisation d'un seul sel aient été précisés. Il n'est pas nécessaire d'identifier le dernier domaine: c'est le domaine des liquides non saturés.

La liste 2 regroupe tous les domaines de variance du système quinaire réciproque de classe 1 de l'illustration:

Liste 2

Systeme Mg^{++} Na_2^{++} Cl_2^{--} SO_4^{--} / H_2O a 25 C sous 1 atm
 J. D'ANS, Die Losungsgleichgewichte der Systeme der Salze
 Ozeanischer Salzablagerungen 2545 Kali-Forschung sanstalt
 Verl. ges. F. Ackerbau 1933
 H. AUTENRIETH et G.BRAUNE
 Die Losungsgleichgewichte des reziproken Salzpaares
 Na_2Cl_2 - $MgSO_4$ - H_2O bei Sattungung an $NaCl$
 Kali u steinsalz 1960 b

Points invariants:

-
- A Halite Liq $Se^{+}=Se^{-}$ ($Na_2^{++}/Cl_2^{--}/H_2O$)
 - B Mirabilite Liq $Se^{+}=Se^{-}$ ($Na_2^{++}/SO_4^{--}/H_2O$)
 - C Epsomite Liq $Se^{+}=Se^{-}$ ($Mg^{++}/SO_4^{--}/H_2O$)

D Bischofite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{H}_2\text{O}$)
 E Kieserite Bischofite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)
 F Hexahydrate Kieserite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)
 G Epsomite Hexahydrate Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)
 O Halite Bischofite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Na}_2^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{H}_2\text{O}$)
 S Thenardite Mirabilite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Na}_2^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)
 G' Halite Thenardite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Na}_2^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)
 N Bloedite Epsomite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Na}_2^{++}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)
 Q Mirabilite Bloedite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Na}_2^{++}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)
 H Halite Thenardite Bloedite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Na}_2^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)
 I Halite Bloedite Epsomite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Na}_2^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)
 V Thenardite Mirabilite Bloedite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Na}_2^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)
 J Halite Epsomite Hexahydrate Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Na}_2^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)
 K Halite Hexahydrate Kieserite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Na}_2^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)
 L Halite Kieserite Bischofite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Na}_2^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)

Equilibres monovariants:

Equilibre no. 1
 Halite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Na}_2^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{H}_2\text{O}$)
 A I8 I9 Je Jd I3 Jc Jb Ja O

Equilibre no. 2
 Halite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Na}_2^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)
 A G'

Equilibre no. 3
 Mirabilite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Na}_2^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)
 B I5 S

Equilibre no. 4
 Mirabilite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Na}_2^{++}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)
 B I4 Q

Equilibre no. 5
 Epsomite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)
 C I2 JI Jk Jj Jf G

Equilibre no. 6
 Epsomite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Na}_2^{++}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)
 C N

Equilibre no. 7
 Bischofite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)
 D E

Equilibre no. 8
 Bischofite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Na}_2^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{H}_2\text{O}$)
 D O

Equilibre no. 9
 Kieserite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)
 E F

Equilibre no. 10
 Kieserite Bischofite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Na}_2^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)
 E L

Equilibre no. 11

Hexahydrate Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)

F G

Equilibre no. 12

Hexahydrate Kieserite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Na}_2^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)

F K

Equilibre no. 13

Epsomite Hexahydrate Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Na}_2^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)

G J

Equilibre no. 14

Halite Bischofite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Na}_2^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)

O L

Equilibre no. 15

Thenardite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Na}_2^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)

S G'

Equilibre no. 16

Thenardite Mirabilite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Na}_2^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)

S V

Equilibre no. 17

Halite Thenardite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Na}_2^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)

G' H

Equilibre no. 18

Bloedite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Na}_2^{++}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)

N Q

Equilibre no. 19

Bloedite Epsomite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Na}_2^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)

N I

Equilibre no. 20

Mirabilite Bloedite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Na}_2^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)

Q J4 V

Equilibre no. 21

Halite Bloedite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Na}_2^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)

H J7 I

Equilibre no. 22

Thenardite Bloedite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Na}_2^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)

H V

Equilibre no. 23

Halite Epsomite Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Na}_2^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)

I J

Equilibre no. 24

Halite Hexahydrate Liq $\text{Se}^{+}=\text{Se}^{-}$ ($\text{Mg}^{++}/\text{Na}_2^{++}/\text{Cl}^{2-}/\text{SO}_4^{--}/\text{H}_2\text{O}$)

J K

Equilibre no. 25

Halite Kieserite Liq Se+=Se- (Mg⁺⁺/Na²⁺⁺/Cl²⁻⁻/SO⁴⁻⁻/H₂O)
K L

Domaines bivariants:

Domaine a

Halite Liq Se+=Se- (Mg⁺⁺/Na²⁺⁺/Cl²⁻⁻/SO⁴⁻⁻/H₂O)
A I8 I9 Je Jd I3 Jc Jb Ja O L K J I J7 H G' A

Domaine b

Mirabilite Liq Se+=Se- (Mg⁺⁺/Na²⁺⁺/Cl²⁻⁻/SO⁴⁻⁻/H₂O)
B I5 S V J4 Q I4 B

Domaine c

Epsomite Liq Se+=Se- (Mg⁺⁺/Na²⁺⁺/Cl²⁻⁻/SO⁴⁻⁻/H₂O)
C I2 JI Jk Jj Jf G J I N C

Domaine d

Bischofite Liq Se+=Se- (Mg⁺⁺/Na²⁺⁺/Cl²⁻⁻/SO⁴⁻⁻/H₂O)
D E L O D

Domaine e

Kieserite Liq Se+=Se- (Mg⁺⁺/Na²⁺⁺/Cl²⁻⁻/SO⁴⁻⁻/H₂O)
E F K L E

Domaine f

Hexahydrate Liq Se+=Se- (Mg⁺⁺/Na²⁺⁺/Cl²⁻⁻/SO⁴⁻⁻/H₂O)
F G J K F

Domaine g

Thenardite Liq Se+=Se- (Mg⁺⁺/Na²⁺⁺/Cl²⁻⁻/SO⁴⁻⁻/H₂O)
S G' H V S

Domaine h

Bloedite Liq Se+=Se- (Mg⁺⁺/Na²⁺⁺/Cl²⁻⁻/SO⁴⁻⁻/H₂O)
N Q J4 V H J7 I N

REMARQUE: Ces résultats illustrent un point capital:

Les sous-systèmes ont été traités comme le système général. Seules des relations intrinsèques (une ou plusieurs compositions nulles) différencient les sous-systèmes du système général. Il n'y a donc pas lieu d'envisager des algorithmes spécifiques aux sous-systèmes.

**DPAO : Diagramme de Phases Assisté
par Ordinateur.**

**Représentation et cheminement
isothermes et isobares**

Chapitre 3 :

Représentation séquentielle

Les domaines de variance différente précédemment identifiés sont stockés sous la forme de listes de nombres binaires qui sont difficiles à exploiter s'ils ne sont pas accompagnés d'une représentation graphique commode. Le principe qui régit toute représentation graphique est qu'à un point dans un espace à n dimensions doit correspondre une image dans un espace à deux dimensions; la transformation géométrique qui permet le passage d'un espace à un autre doit être biunivoque.

1.Le REPERE SEQUENTIEL [6a, 6b, 6c, 6d, 6e, 6f, 8a, 8b, 9a, 9b]

Le repère utilisé est un triangle rectangle dont les deux côtés représentent les axes de coordonnées de longueur maximum égale à 100% en composition. Généralement ce triangle est isocèle, mais les vecteurs unitaires sur les axes peuvent être de module différent afin d'obtenir une meilleure lisibilité. Par analogie aux système d'axes cartésiens, on appellera l'axe horizontal "l'axe des abscisses", l'axe vertical devient "l'axe des ordonnées". Le repère est fermé; les données analytiques seront exprimées en compositions normées à 100. (Une représentation en concentrations normées à 100 pour une partie seulement des constituants (coordonnées de JANECKE par exemple) aurait rejeté certains constituants à l'infini).

2.MISE en PLACE d'un POINT

Dans ce repère, un point dans un système à n constituants (coordonnées) est représenté par ENTIER($n/2$) points appelés "séquences". Chaque séquence est positionnée à l'aide de deux coordonnées. Une séquence sert d'origine à la séquence suivante définie par les deux coordonnées suivantes. Une séquence accumule donc les coordonnées des séquences précédentes.

On appelle "séquence d'interpolation" le point obtenu à partir d'une séquence et la première coordonnée de la séquence suivante.

Il n'est pas nécessaire de prendre en compte la dernière coordonnée puisque les compositions sont normées, c'est-à-dire que la somme des compositions est égale à une constante. Cette dernière coordonnée est la composition du dernier constituant qui est généralement le solvant ou un constituant particulier.

Dans le cas où une ou plusieurs compositions sont nulles l'allure du dessin est évidemment modifiée: une ou plusieurs séquences sont confondues entre elles ou confondues avec les axes. Cette particularité propre aux sous-systèmes est exploitée pour le contrôle de la cohérence des données expérimentales.

EXEMPLE: Le point A du système quaternaire des saumures marines Mg^{++} , Na_2^{++} , Cl_2^{-} , SO_4^{-} , H_2O (où aucune des compositions n'est nulle) permet d'illustrer la construction séquentielle du graphe (figure 5). La séquence A^1 est positionnée à l'aide des compositions en Mg^{++} et Na_2^{++} . Cette séquence A^1 sert d'origine à la séquence A^2 qui est positionnée avec les compositions en Cl_2^{-} et SO_4^{-} . L'abscisse de A^2 sera donc $Mg^{++} + Cl_2^{-}$; l'ordonnée de A^2 sera $Na_2^{++} + SO_4^{-}$. La séquence d'interpolation A_{1-2} a pour origine le point A^1 et pour abscisse par rapport à A^1 la composition en Cl_2^{-} . L'abscisse de A_{1-2} sera $Mg^{++} + Cl_2^{-}$; l'ordonnée de A_{1-2} sera Na_2^{++} .

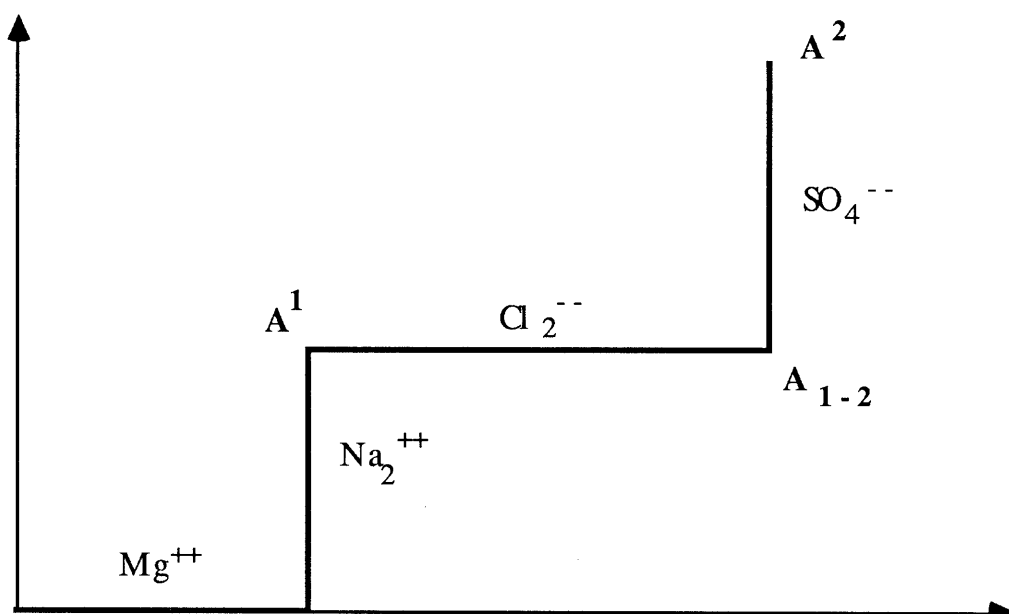


Figure 5

Sur le graphique complet, les points sont positionnés sans les segments de construction. Seuls les points invariants sont identifiés par un symbole constitué d'un ou deux caractères suivis d'un exposant égal au numéro d'ordre de la séquence concernée.

3. ROLE des SEQUENCES d'INTERPOLATION.

Les séquences d'interpolation ont un rôle dans la détermination des compositions des points appartenant à des courbes représentant des équilibres monovariants; courbes construites à partir de données expérimentales.

Soit le point C appartenant à la courbe représentant un équilibre monovariant; équilibre schématisé par les deux séquences $A^1 B^1$ et $A^2 B^2$ et la séquence d'interpolation

A₁₋₂ B₁₋₂. (figure 6) Dans tous les cas, si l'on connaît l'une quelconque des coordonnées du point C, il est possible de récupérer les autres compositions, en se déplaçant parallèlement et alternativement par rapport aux axes de coordonnées (déplacement en "escalier").

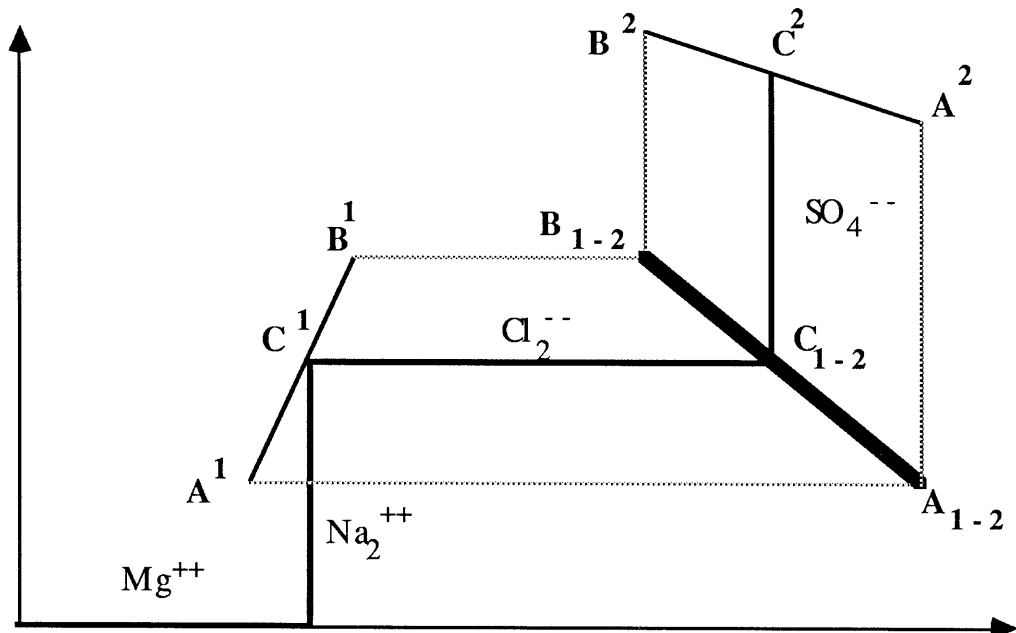


Figure 6

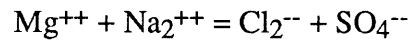
Les points invariants sur une séquence d'interpolation sont identifiés par un symbole constitué d'un ou deux caractères suivis de deux indices égaux aux numéros d'ordre des séquences interpolées.

4. AFFECTATION des CONSTITUANTS sur les AXES de COORDONNEES

Changer l'ordre d'affectation des constituants sur les axes de coordonnées revient à changer l'ordre des compositions des constituants. Il est évident que l'allure générale du graphique s'en trouve profondément modifiée. Ceci conduit à différents types de repère que l'on pourra choisir en fonction du problème physico-chimique que l'on veut mettre en évidence: réactivité des mélanges sous l'angle des possibilités d'échange entre les constituants, solubilité globale de tous les solutés dans un solvant (salinité), solubilité partielle de l'un des solutés dans le solvant complexe (chlorinité); toutes ces réactions

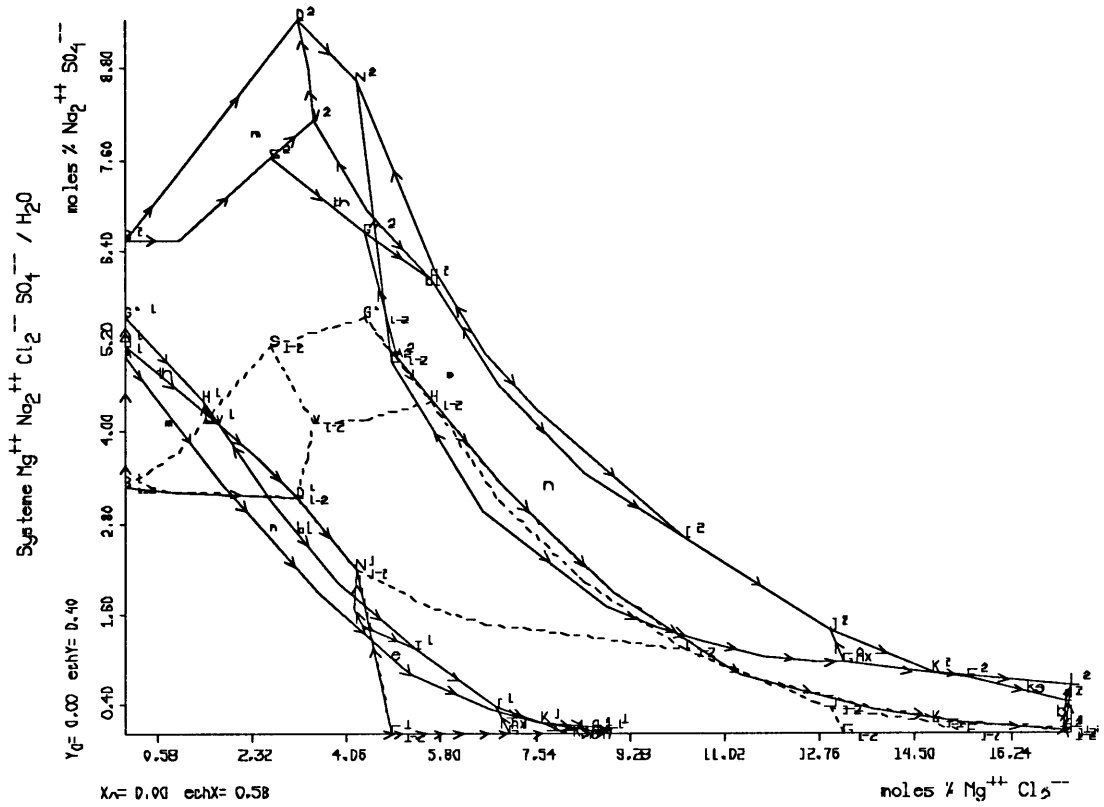
doivent se traduire par une relation entre les compositions. Le choix de l'ordre des constituants permet alors de visualiser la réaction ou la relation.

EXEMPLE: Dans l'illustration choisie, la loi d'électroneutralité de la solution se traduit par la relation

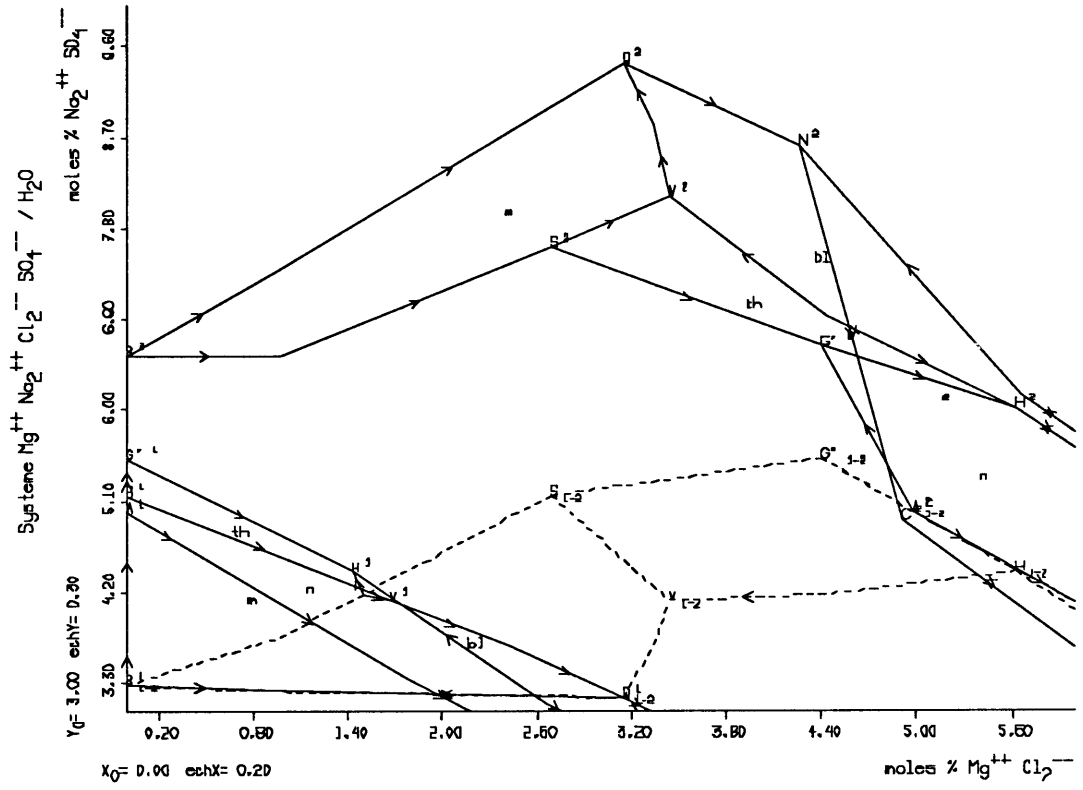


Donc si l'on choisit de reporter sur un axe les compositions en Mg^{++} et Na_2^{++} et sur l'autre axe les compositions en Cl_2^{--} et SO_4^{--} , les points figuratifs de la deuxième séquence seront tous alignés sur la bissectrice principale du repère.

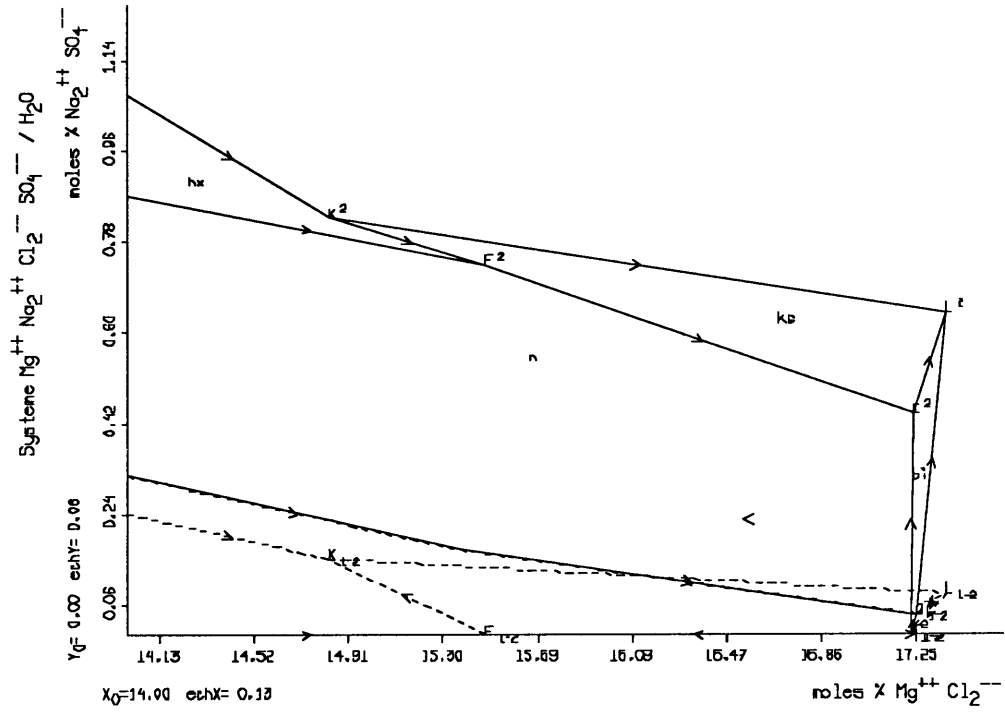
Les graphiques 1a, 1b, 1c et 1d représentent les recopies d'écran du système de l'illustration. Les graphiques 1b, 1c et 1d sont des agrandissements de parties du graphique 1a



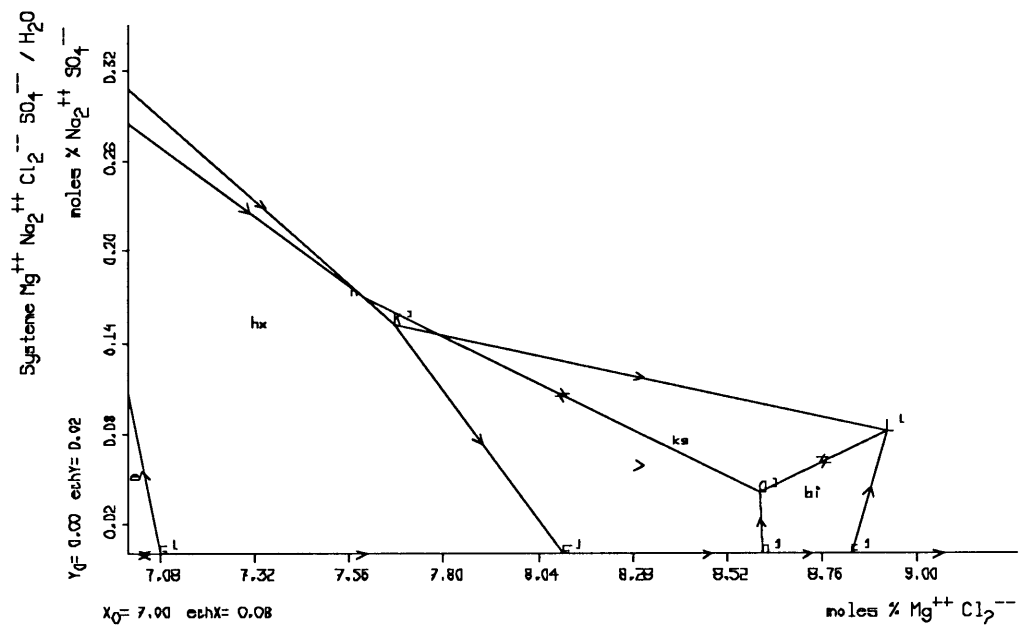
Graphique 1a



Graphique 1b

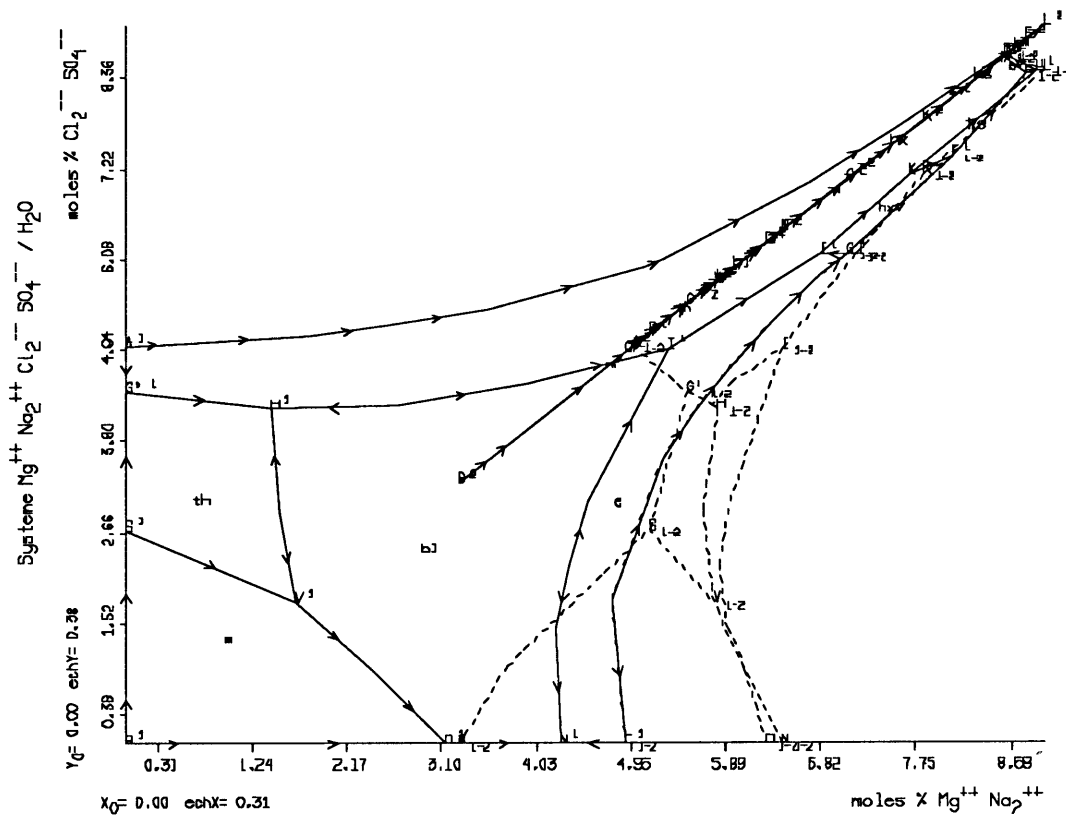
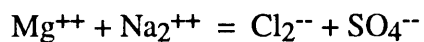


Graphique 1c



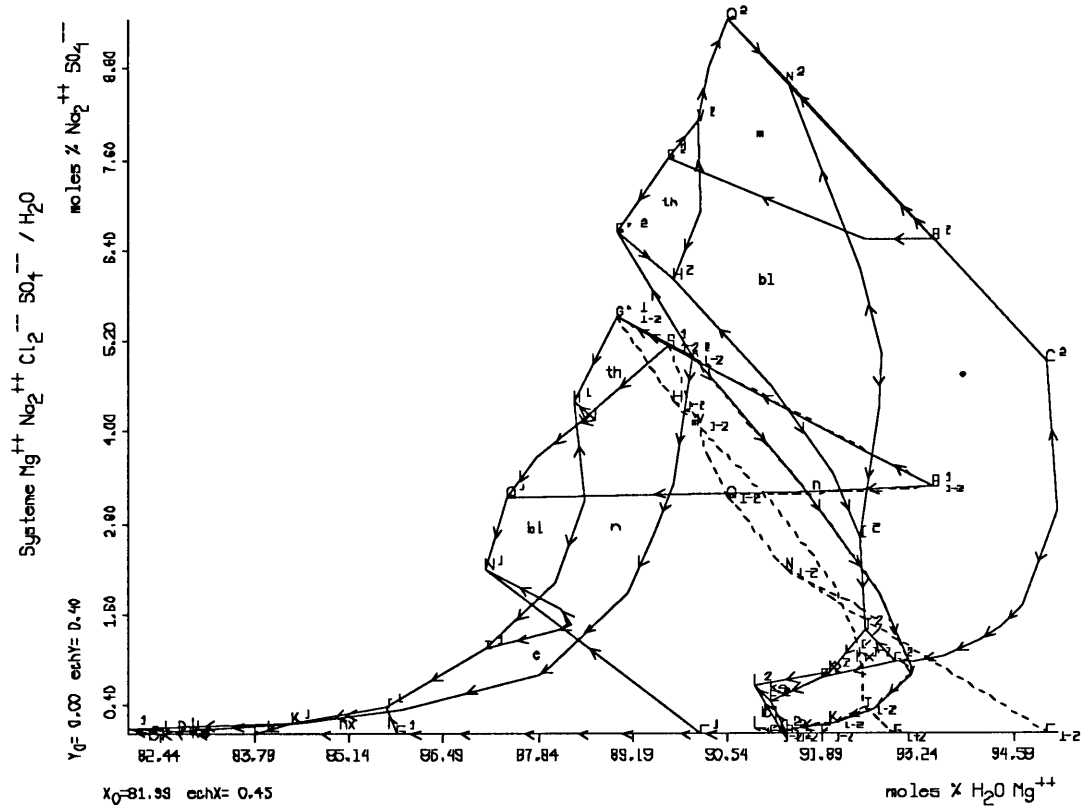
Graphique 1d

Le graphique 2 est une représentation du même système avec un ordre différent des constituants. La diagonale est le lieu géométrique des points de la deuxième séquence: elle illustre la relation d'électroneutralité

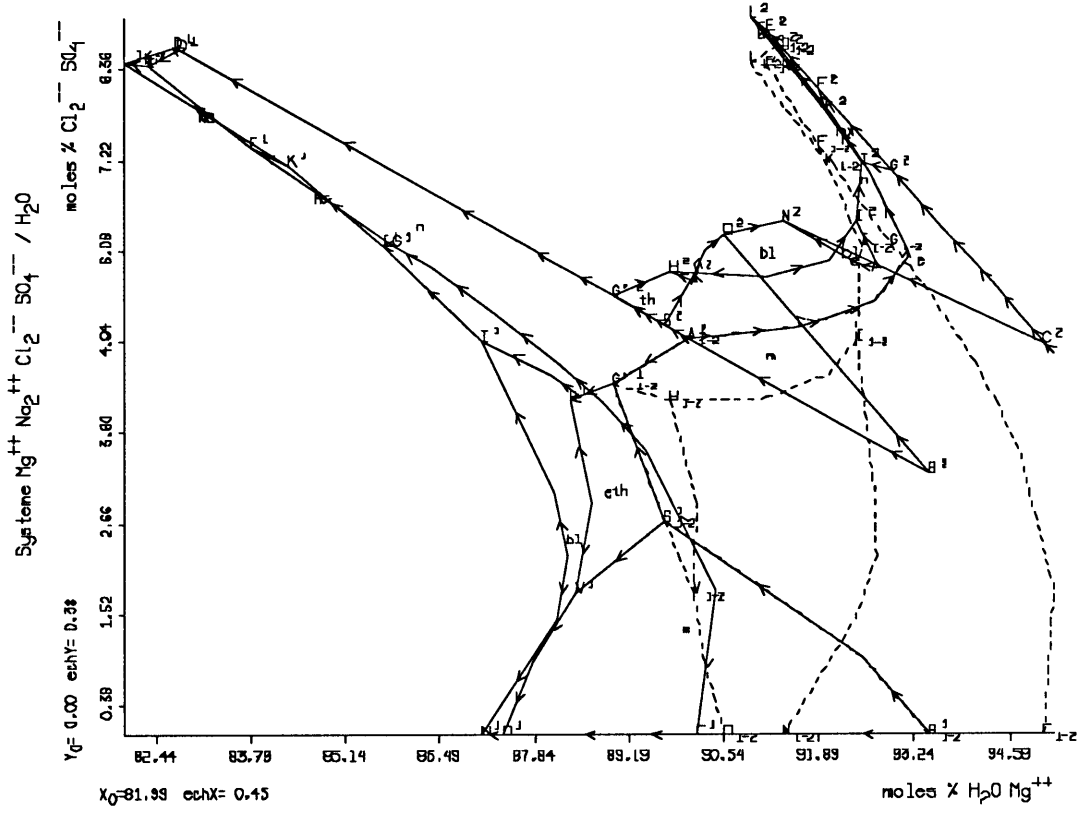


Graphique 2

Les graphiques 3a et 3b représentent le même système avec un ordre différent des constituants; ordre destiné à mettre en évidence le rôle particulier du solvant (ici l'eau).

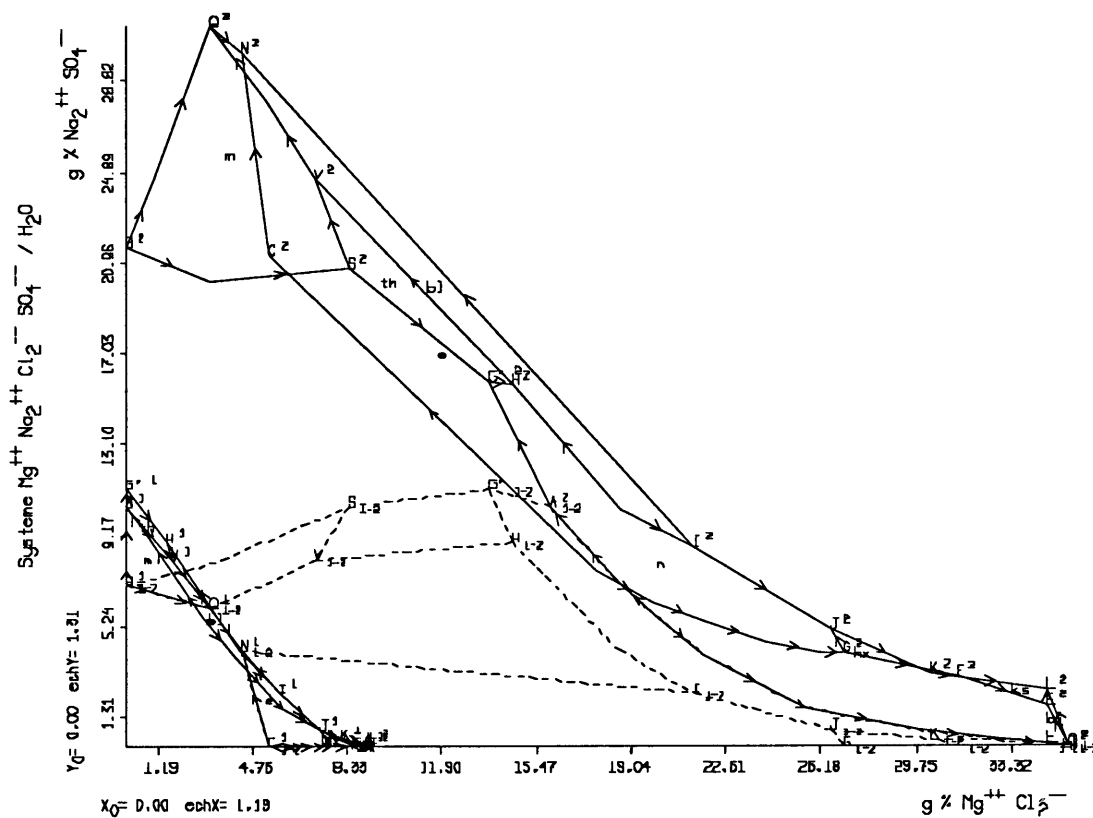


Graphique 3a



Graphique 3b

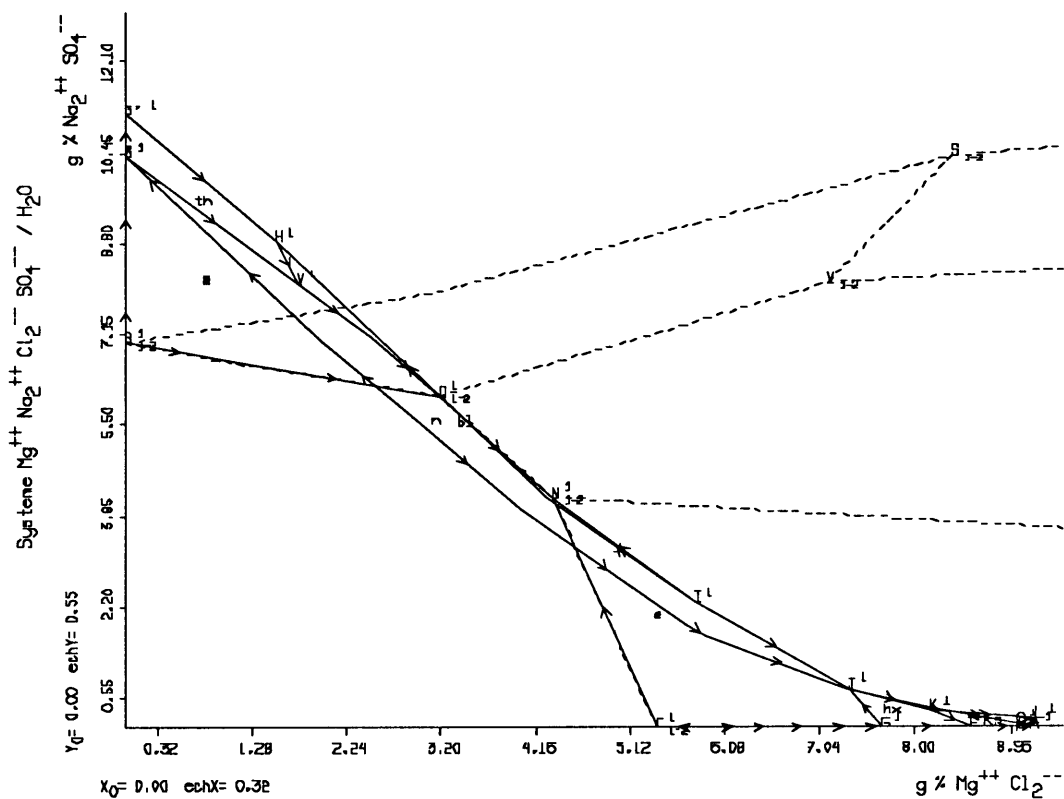
Les graphiques 4a et 4b sont une représentation du même système, avec changement d'unité (les compositions sont exprimées en grammes pour cent grammes de mélange)



Graphique 4a

Le graphique 4b est un agrandissement de la première séquence dans le graphique

4a



Graphique 4b

5. CONTROLE de la COHERENCE des DONNEES

Le premier système étudié comme test des programmes a été le système NH_4NO_3 , AgNO_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O dont le diagramme a été publié par LODOCHNIKOV en 1924 [9a, 9b]. (L'auteur utilise une représentation manuelle séquentielle qu'il appelle "vectorielle"; or cette appellation est erronée au sens mathématique du terme:).

L'analyse de la cohérence de la physico-chimie et des résultats à l'aide d'agrandissements a montré deux anomalies (graphiques 5a, 5b, 5c):

- une cassure de la ligne représentant l'équilibre monovariant d'un liquide et du solide NH_4NO_3 dans le sous-système ternaire NH_4NO_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O (graphique 5b)
Une analyse graphique plus approfondie a permis de constater que deux coordonnées du point 2 ont été mal transcrites dans la liste des compositions.

- un enchaînement incorrect des points situés sur les trois courbes d'équilibre monovariant suivantes (graphique 5c):

- équilibre d'un liquide avec le solide AgNO_3 dans le sous-système ternaire AgNO_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O
- équilibre d'un liquide avec les deux solides $\text{AgNH}_4(\text{NO}_3)_2$ et NH_4NO_3 dans le système AgNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O
- équilibre d'un liquide avec les deux solides AgNO_3 et $\text{AgNH}_4(\text{NO}_3)_2$ dans le système AgNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O .

De ce fait, les nappes de cristallisation des solides AgNO_3 , NH_4NO_3 et $\text{AgNH}_4(\text{NO}_3)_2$ ne sont pas fermées.

L'analyse graphique (nombre de lignes partant d'un point) a permis de montrer qu'il manquait les trois points ci-dessous, obtenus par extrapolation:

- point 70: un liquide en équilibre avec les deux solides $\text{AgNH}_4(\text{NO}_3)_2$ et NH_4NO_3 dans le sous-système AgNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- point 71: un liquide en équilibre avec les deux solides AgNO_3 et $\text{AgNH}_4(\text{NO}_3)_2$ dans le sous-système AgNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- point 72: un liquide en équilibre avec le solide AgNO_3 dans le sous-système AgNO_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

La liste 3 et les graphiques 5a, 5b et 5c reproduisent les résultats obtenus avec les données d'origine.

Liste 3

Systeme AgNO₃ H₂O C₂H₅OH NH₄NO₃ a 30 C

V.N. LODOCHNIKOV Methodes les plus simples de representation des systemes a plusieurs composants
 Invest. Instit. Fisik-Kimch. analiz.
 Akad. nauk. SSSR 1924, 2
 Akad. nauk. SSSR 1926, 1

Points invariants:

25 AgNO₃ AgNH₄(NO₃)₂ Liq (AgNO₃/NH₄NO₃/H₂O)
 32 AgNH₄(NO₃)₂ NH₄NO₃ Liq (AgNO₃/NH₄NO₃/H₂O)
 1 NH₄NO₃ Liq (NH₄NO₃/H₂O)
 0 NH₄NO₃ (NH₄NO₃)
 10 NH₄NO₃ Liq (NH₄NO₃/C₂H₅OH)
 11 AgNO₃ Liq (AgNO₃/H₂O)

Equilibres monovariants:

Equilibre no. 1
 AgNO₃ Liq (AgNO₃/NH₄NO₃/H₂O)
 25 24 23 11

Equilibre no. 2
 AgNH₄(NO₃)₂ Liq (AgNO₃/NH₄NO₃/H₂O)
 25 26 27 28 29 30 31 32

Equilibre no. 3
 AgNO₃ AgNH₄(NO₃)₂ Liq (AgNO₃/NH₄NO₃/H₂O/C₂H₅OH)
 25 45 52 38
 ---> **Enchainement incorrect**

Equilibre no. 4
 NH₄NO₃ Liq (AgNO₃/NH₄NO₃/H₂O)
 32 33 34 35 1

Equilibre no. 5
 AgNH₄(NO₃)₂ NH₄NO₃ Liq (AgNO₃/NH₄NO₃/H₂O/C₂H₅OH)
 32 48 54 41
 ---> **Enchainement incorrect**

Isoplethe no. 6
 AgNO₃ Liq (Ethanol/Eau)₁ (AgNO₃/NH₄NO₃/H₂O/C₂H₅OH)
 38 37 36 15

Isoplethe no. 7
 AgNH₄(NO₃)₂ Liq (Ethanol/Eau)₁ (AgNO₃/NH₄NO₃/H₂O/C₂H₅OH)
 38 39 40 41

Isoplethe no. 8
 NH₄NO₃ Liq (Ethanol/Eau)₁ (AgNO₃/NH₄NO₃/H₂O/C₂H₅OH)

41 42 3

Isoplethe no. 9

AgNO₃ Liq (Ethanol/Eau)₂ (AgNO₃/NH₄NO₃/H₂O/C₂H₅OH)

45 44 43 19

Isoplethe no. 10

AgNH₄(NO₃)₂ Liq (Ethanol/Eau)₂ (AgNO₃/NH₄NO₃/H₂O/C₂H₅OH)

45 46 47 48

Isoplethe no. 11

NH₄NO₃ Liq (Ethanol/Eau)₂ (AgNO₃/NH₄NO₃/H₂O/C₂H₅OH)

48 49 5

Isoplethe no. 12

AgNO₃ Liq (Ethanol/Eau)₃ (AgNO₃/NH₄NO₃/H₂O/C₂H₅OH)

52 51 50 21

Isoplethe no. 13

AgNH₄(NO₃)₂ Liq (Ethanol/Eau)₃ (AgNO₃/NH₄NO₃/H₂O/C₂H₅OH)

52 53 54

Isoplethe no. 14

NH₄NO₃ Liq (Ethanol/Eau)₃ (AgNO₃/NH₄NO₃/H₂O/C₂H₅OH)

54 55 8

Equilibre no. 15

NH₄NO₃ (NH₄NO₃/H₂O)

1 0

Equilibre no. 16

NH₄NO₃ Liq (NH₄NO₃/H₂O/C₂H₅OH)

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

Equilibre no. 17

NH₄NO₃ (NH₄NO₃/C₂H₅OH)

0 10

Equilibre no. 18

AgNO₃ Liq (AgNO₃/H₂O/C₂H₅OH)

11 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 12

---> **Enchainement incorrect**

Domaines bivariants:

Domaine a

AgNO₃ Liq (AgNO₃/NH₄NO₃/H₂O/C₂H₅OH)

25 24 23 11 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 12

---> **Domaine ouvert**

25 45 52 38

---> **Domaine ouvert**

Domaine b

AgNH₄(NO₃)₂ Liq (AgNO₃/NH₄NO₃/H₂O/C₂H₅OH)

25 26 27 28 29 30 31 32 48 54 41

---> **Domaine ouvert**

25 45 52 38

---> **Domaine ouvert**

Domaine c

NH₄NO₃ Liq (AgNO₃/NH₄NO₃/H₂O/C₂H₅OH)

32 33 34 35 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

---> **Domaine ouvert**

32 48 54 41

---> **Domaine ouvert**

Domaine d

NH₄NO₃ (AgNO₃/NH₄NO₃/H₂O)

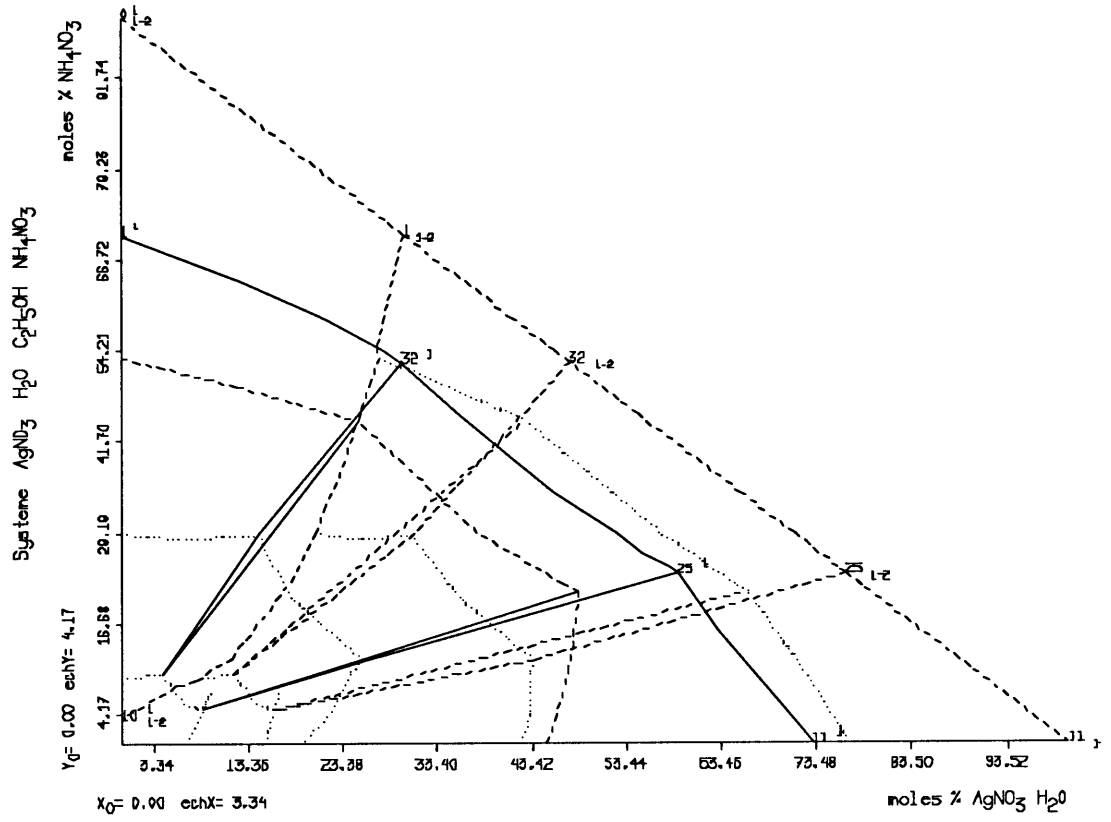
32 33 34 35 1 0

---> **Domaine ouvert**

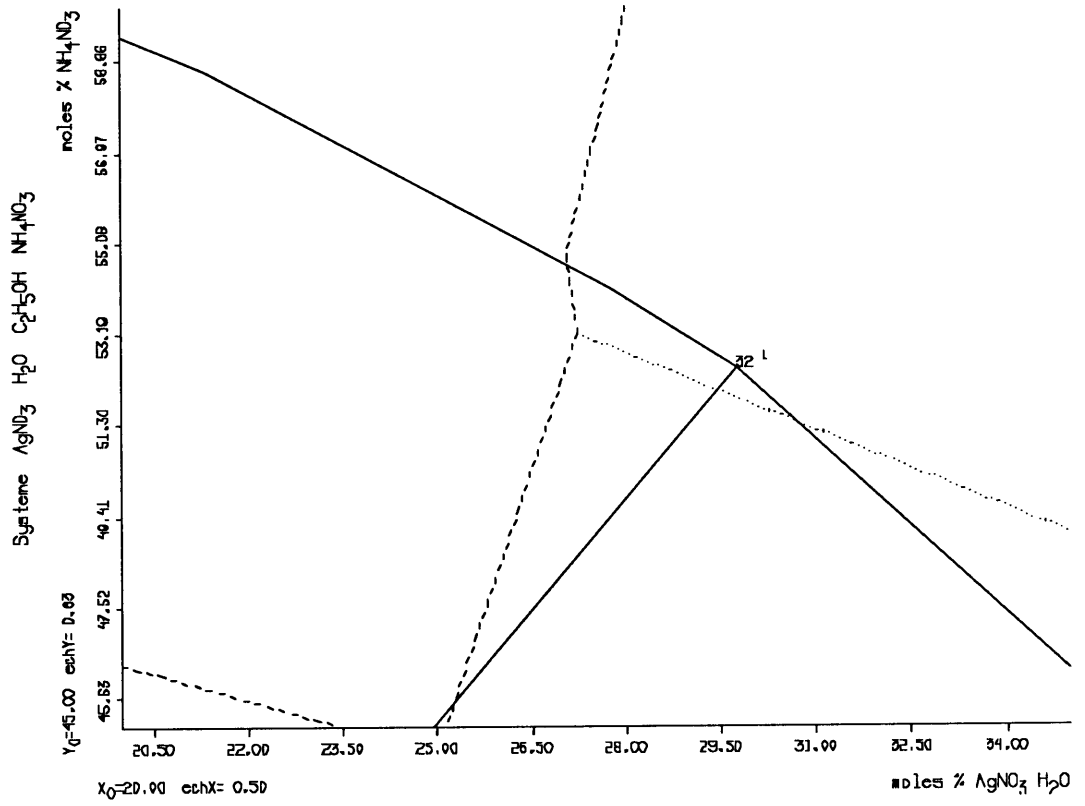
Domaine e

NH₄NO₃ (NH₄NO₃/H₂O/C₂H₅OH)

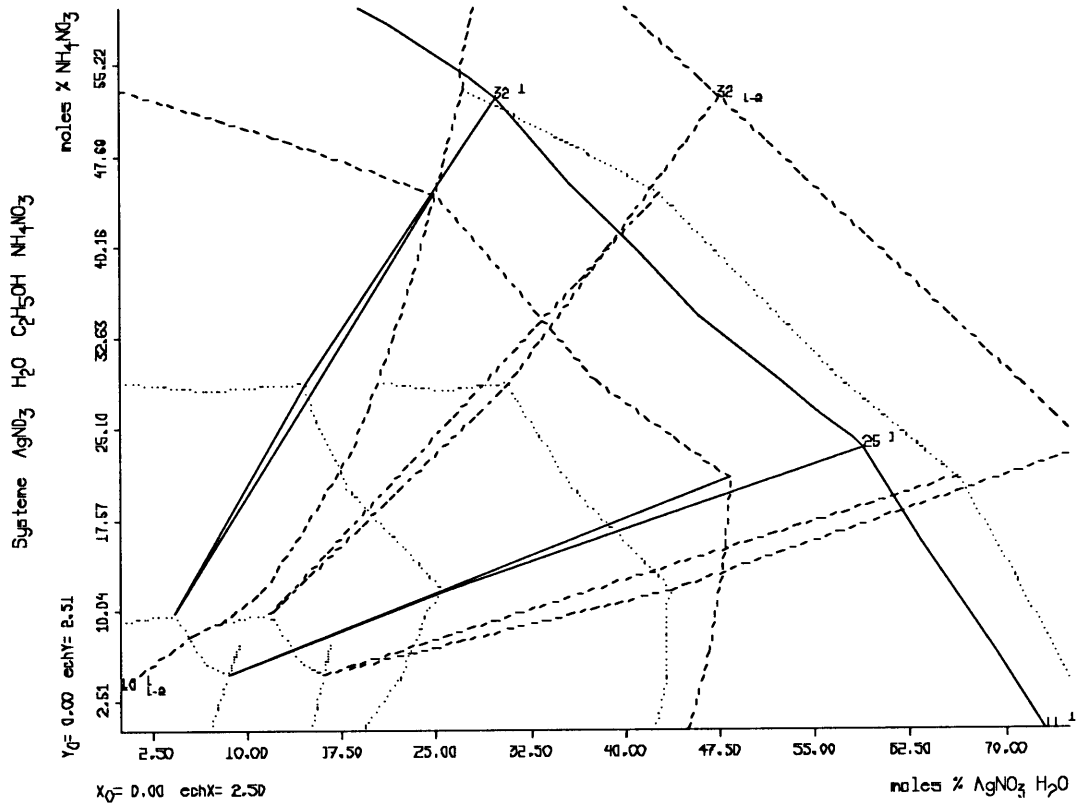
1 0 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1



Graphique 5a



Graphique 5b



Graphique 5c

La liste 4 (fichier des données), la liste 5 (liste des domaines de variance) et les graphiques 6a, 6b et 6c reproduisent le diagramme reconstitué avec les données corrigées et complétées.

Liste 4

Système AgNO₃ H₂O C₂H₅OH NH₄NO₃ a 30 C
 V.N. LODOCHNIKOV Methodes les plus simples de representation des
 systemes a plusieurs composants
 Isvest. Institut. Fizik-Kimch. analiz.
 Akad. nauk. SSSR 1924, 2
 Akad. nauk. SSSR 1926, 1
 &
 Constituants: 4 dans les donnees 4 sur le graphe
 Donnees AgNO₃ H₂O C₂H₅OH NH₄NO₃
 Graphe AgNO₃ NH₄NO₃ H₂O C₂H₅OH
 Moles

	AgNO ₃	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	NH ₄ NO ₃
AgNO ₃	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000
NH ₄ NO ₃	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
H ₂ O	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000
C ₂ H ₅ OH	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000

4 phases dont 3 solides
 AgNO₃ AgNH₄(NO₃)₂ NH₄NO₃ Liq
 3 relations dont 3 isoplethes
 C₂H₅OH/H₂O=0.72 C₂H₅OH/H₂O=2.47 C₂H₅OH/H₂O=10.48

POINTS EXPERIMENTAUX:

	AgNO ₃	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	NH ₄ NO ₃	Phases
0	0.0000	0.0000	0.0000	100.0000	3
1	0.0000	29.9000	0.0000	70.1000	3 4
2	0.0000	27.5000	18.0000	54.5000	3 4
3	0.0000	27.2400	19.5600	53.2000	3 5 4
4	0.0000	23.2000	39.3000	37.5000	3 4
5	0.0000	20.4500	50.5700	29.0000	3 6 4
6	0.0000	18.3000	58.5000	23.2000	3 4
7	0.0000	11.6000	76.5000	11.9000	3 4
8	0.0000	7.9200	83.0800	9.0000	3 7 4
9	0.0000	5.8000	86.2000	8.0000	3 4
10	0.0000	0.0000	96.4000	3.6000	3 4
11	73.0000	27.0000	0.0000	0.0000	1 4
12	69.4900	27.7100	2.8000	0.0000	1 4
13	55.5300	30.8000	13.6700	0.0000	1 4
14	47.7700	32.1000	20.1300	0.0000	1 4
15	45.0000	32.0100	22.9900	0.0000	1 5 4
16	42.7500	31.4000	25.8500	0.0000	1 4
17	33.7900	28.9500	37.2600	0.0000	1 4
18	27.5500	27.9100	44.5400	0.0000	1 4
19	19.0000	23.3000	57.7000	0.0000	1 6 4
20	4.6600	20.9200	64.8200	0.0000	1 4
21	7.0000	8.0900	84.9100	0.0000	1 7 4
22	6.6300	6.8400	86.5400	0.0000	1 4
23	69.0800	24.3300	0.0000	6.3900	1 4
24	63.2700	21.1100	0.0000	15.6200	1 4
25	58.8900	17.6900	0.0000	23.4200	1 2 4

26	57.9300	17.7400	0.0000	24.3300 2 4
27	55.3200	18.4600	0.0000	26.2200 2 4
28	52.4500	18.6900	0.0000	28.8600 2 4
29	45.8500	19.6800	0.0000	34.4700 2 4
30	41.0900	19.3100	0.0000	39.6000 2 4
31	35.6200	18.9400	0.0000	45.4400 2 4
32	29.7600	17.7400	0.0000	52.5000 2 3 4
33	27.7500	18.1300	0.0000	54.1200 3 4
34	21.3100	20.0500	0.0000	58.6400 3 4
35	12.5100	23.9000	0.0000	63.5900 3 4
36	46.6500	27.3200	19.6200	6.4100 1 5 4
37	47.6900	22.7600	16.3700	13.1800 1 5 4
38	48.4100	17.8200	12.8000	20.9700 1 2 5 4
39	46.7100	18.1700	13.0500	22.0700 2 5 4
40	37.6800	19.3500	13.9000	29.0700 2 5 4
41	24.8800	17.7200	12.7200	44.2800 2 3 5 4
42	12.1200	22.4800	16.1500	49.2500 3 5 4
43	22.1400	21.1500	52.3500	4.3600 1 6 4
44	24.2800	18.9400	46.8800	9.9000 1 6 4
45	25.5900	18.0700	44.7300	11.6100 1 2 6 4
46	18.0100	17.7900	44.0600	20.1400 2 6 4
47	14.8400	16.5600	41.0100	27.5900 2 6 4
48	14.6500	16.2500	40.2300	28.8700 2 3 6 4
49	6.7700	18.7000	46.3000	28.2300 3 6 4
50	7.7000	7.8400	82.2600	2.2000 1 7 4
51	9.3800	7.2500	76.1500	7.2300 1 7 4
52	8.5400	7.5500	79.1900	4.7200 1 2 7 4
53	6.5800	7.6300	80.0500	5.7400 2 7 4
54	4.2900	7.4900	78.5500	9.6700 2 3 7 4
55	2.0900	7.7000	80.7900	9.4200 3 7 4
70	2.0900	0.0000	94.4600	3.4500 2 3 4
71	4.2900	0.0000	93.5100	2.2000 1 2 4
72	3.9000	0.0000	96.1000	0.0000 1 4
&				

Liste 5

 Systeme AgNO₃ H₂O C₂H₅OH NH₄NO₃ a 30 C

V.N. LODOCHNIKOV Methodes les plus simples de representation des
 systemes a plusieurs composants
 Invest. Instit. Fisik-Kimch. analiz.
 Akad. nauk. SSSR 1924, 2
 Akad. nauk. SSSR 1926, 1

Points invariants:

- 0 NH₄NO₃ (NH₄NO₃)
- 1 NH₄NO₃ Liq (NH₄NO₃/H₂O)
- 10 NH₄NO₃ Liq (NH₄NO₃/C₂H₅OH)
- 11 AgNO₃ Liq (AgNO₃/H₂O)
- 25 AgNO₃ AgNH₄(NO₃)₂ Liq (AgNO₃/NH₄NO₃/H₂O)
- 32 AgNH₄(NO₃)₂ NH₄NO₃ Liq (AgNO₃/NH₄NO₃/H₂O)

70 $\text{AgNH}_4(\text{NO}_3)_2$ NH_4NO_3 Liq ($\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

71 AgNO_3 $\text{AgNH}_4(\text{NO}_3)_2$ Liq ($\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

72 AgNO_3 Liq ($\text{AgNO}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

Equilibres monovariants:

Equilibre no. 1

NH_4NO_3 ($\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$)

0 1

Equilibre no. 2

NH_4NO_3 ($\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

0 10

Equilibre no. 3

NH_4NO_3 Liq ($\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

Equilibre no. 4

NH_4NO_3 Liq ($\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$)

1 35 34 33 32

Isoplethe no. 5

NH_4NO_3 Liq $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=0.72$ ($\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

3 42 41

Isoplethe no. 6

NH_4NO_3 Liq $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=2.47$ ($\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

5 49 48

Isoplethe no. 7

NH_4NO_3 Liq $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=10.48$ ($\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

8 55 54

Equilibre no. 8

NH_4NO_3 Liq ($\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

10 70

Equilibre no. 9

AgNO_3 Liq ($\text{AgNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 72

Equilibre no. 10

AgNO_3 Liq ($\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$)

11 23 24 25

Isoplethe no. 11

AgNO_3 Liq $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=0.72$ ($\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

15 36 37 38

Isoplethe no. 12

AgNO_3 Liq $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=2.47$ ($\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

19 43 44 45

Isoplethe no. 13

AgNO_3 Liq $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=10.48$ ($\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

21 50 51 52

Equilibre no. 14
 $\text{AgNH}_4(\text{NO}_3)_2$ Liq ($\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$)
 25 26 27 28 29 30 31 32

Equilibre no. 15
 AgNO_3 $\text{AgNH}_4(\text{NO}_3)_2$ Liq ($\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
 25 38 45 52 71

Equilibre no. 16
 $\text{AgNH}_4(\text{NO}_3)_2$ NH_4NO_3 Liq ($\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
 32 41 48 54 70

Isoplethe no. 17
 $\text{AgNH}_4(\text{NO}_3)_2$ Liq $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=0.72$ ($\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
 38 39 40 41

Isoplethe no. 18
 $\text{AgNH}_4(\text{NO}_3)_2$ Liq $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=2.47$ ($\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
 45 46 47 48

Isoplethe no. 19
 $\text{AgNH}_4(\text{NO}_3)_2$ Liq $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=10.48$ ($\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
 52 53 54

Equilibre no. 20
 $\text{AgNH}_4(\text{NO}_3)_2$ Liq ($\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
 70 71

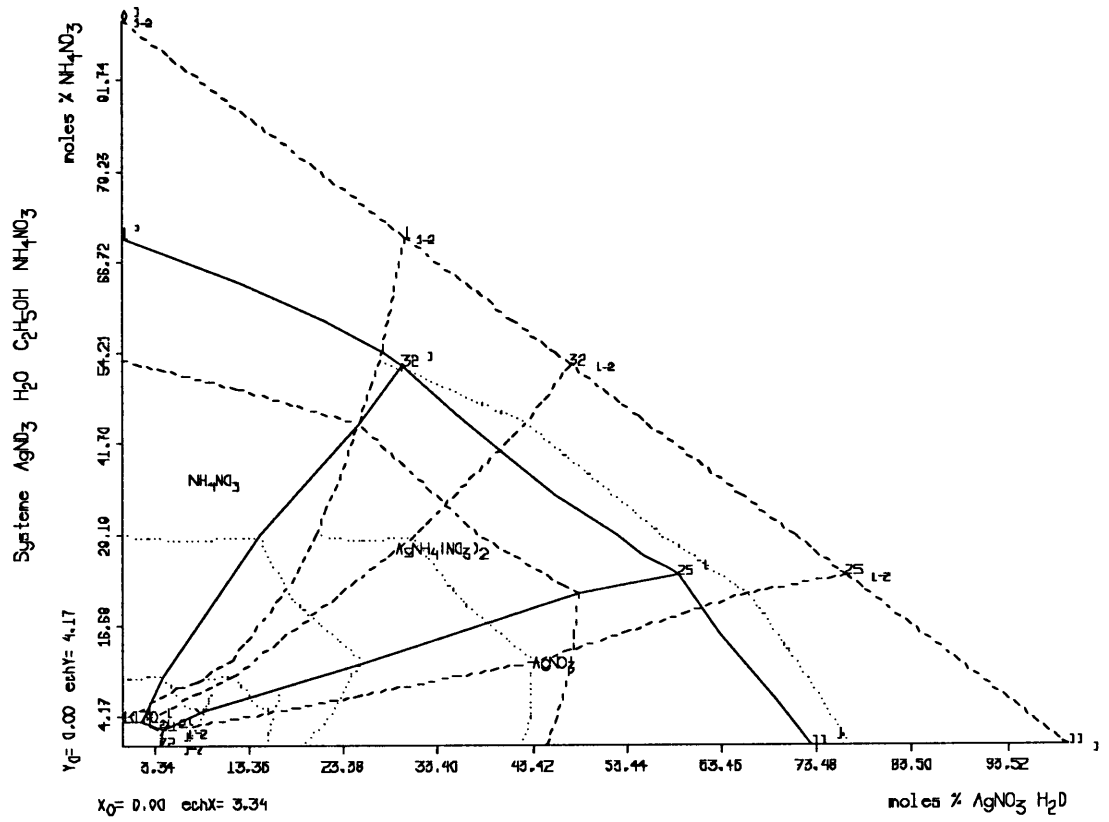
Equilibre no. 21
 AgNO_3 Liq ($\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
 71 72

Domaines bivariants:

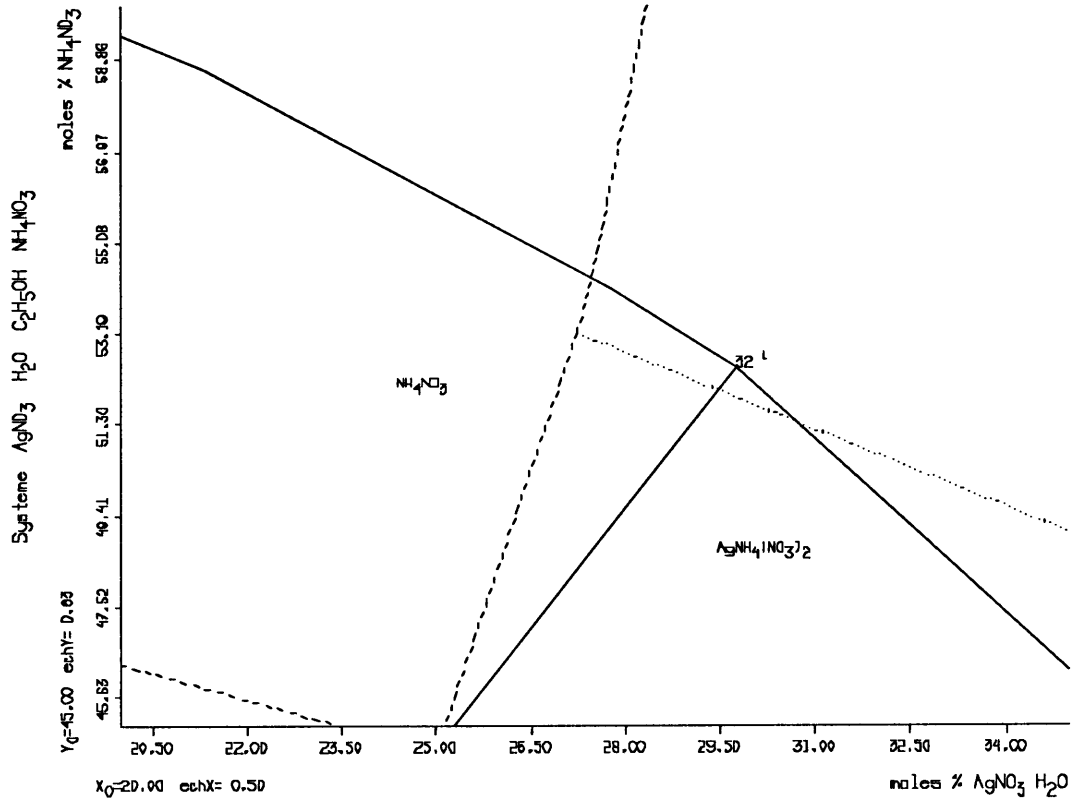
Domaine a
 NH_4NO_3 Liq ($\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 70 54 48 41 32 33 34 35 1

Domaine b
 AgNO_3 Liq ($\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 72 71 52 45 38 25 24 23 11

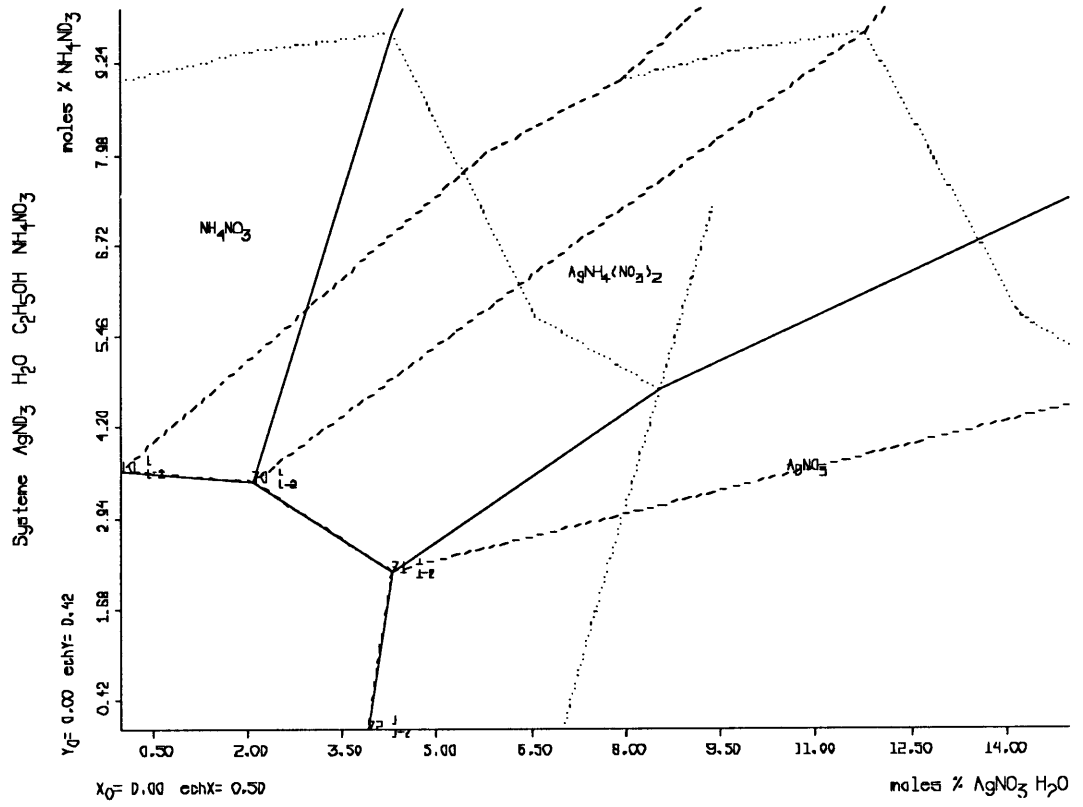
Domaine c
 $\text{AgNH}_4(\text{NO}_3)_2$ Liq ($\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
 25 26 27 28 29 30 31 32 41 48 54 70 71 52 45 38 25



Graphique 6a



Graphique 6b



Graphique 6c

**DPAO : Diagramme de Phases Assisté
par Ordinateur.**

**Représentation et cheminement
isothermes et isobares**

Chapitre 4 :

Evaporation isotherme et isobare

Le cheminement est une représentation graphique sur le diagramme de phases d'une suite de transformations chimiques. Il permet de définir, au cours de l'évolution du système, le nombre, la nature, la composition et la quantité relative des différentes phases condensées qui précipitent ou disparaissent. Dans ce travail, le paramètre qui a été maîtrisé est la teneur en eau: l'opération physique ainsi permise est l'évaporation (ou l'addition) d'eau.

Les données nécessaires à l'établissement d'un cheminement sont, pour chaque point expérimental, les coordonnées et la nature des phases en équilibre, ainsi que les caractéristiques et les limites de tous les domaines de variance, données classées en machine. A chaque étape du cheminement il est indispensable de connaître la composition du liquide actuel, ainsi que son appartenance ou sa non appartenance à un domaine. Le cheminement informatisé est conduit

- en utilisant les règles quantitatives de BERTHON [1] exprimées en terme de réaction chimique dans les différents domaines de variance possibles.
- en effectuant un bilan matière à chaque pas de l'évaporation. La validité chimique du bilan matière est contrôlée.

Du point de vue pratique, le cheminement informatisé se présente comme une combinaison de différentes "procédures" avec des "aiguillages" vers ces différentes procédures.

Les arguments principaux de chaque procédure sont:

- en entrée la composition du liquide initial, la variance du domaine considéré, les coordonnées des points servant à délimiter le domaine, la formule chimique des phases en équilibre.
- en sortie: les résultats du déplacement du point liquide dans le domaine considéré; c'est-à-dire la composition du liquide et le bilan matière calculés à chaque pas à partir de la réaction chimique qui a lieu dans le domaine

Les aiguillages vers les différentes procédures sont des procédures de choix: par exemple, choix sur une ligne monovariante d'une réaction de transformation d'un sel en un autre sel ou d'une co-cristallisation de deux sels. Ces procédures sont contrôlées par l'auto-cohérence des résultats des bilans matière effectués avec les réactions chimiques possibles dans un domaine considéré et/ou par comparaison des formules chimiques des solides en équilibre.

Ces deux types de procédure sont établis pour des solides à composition définie: le cheminement sera donc limité aux solides stœchiométriques. **Toutes les procédures sont construites dans l'espace de tous les constituants (espace de**

dimension supérieur à trois). Pour la facilité de lecture des algorithmes le préfixe "hyper" a été supprimé de tous les termes géométriques [7a, 7b, 7c, 7d, 8a, 8b]

1. BILAN MATIERE

a) DEFINITION

D'une manière générale, on peut écrire pour une réaction chimique quelconque et en désignant par q_0 la quantité initiale de liquide non saturé dont la composition est le vecteur L , Q le vecteur des quantités de phases (solides, liquide et vapeur), P la matrice dont les colonnes sont les formules chimiques des produits de la réaction :

$$q_0 \cdot L = Q \cdot P \quad (1)$$

Ce qui traduit simplement la conservation des quantités initiales d'ions ou de sels. La loi de la conservation de la matière appliquée à la quantité totale de liquide initial permet d'écrire une relation entre q_0 et les éléments q_1, q_2, q_3, \dots du vecteur Q :

$$q_0 = q_1 + q_2 + q_3 + \dots$$

Les quantités q_0 et les vecteurs L et Q ne dépendent que du liquide initial. La matrice P ne dépend que du diagramme de phases du système, y compris la composition du liquide final (bien que liée à la composition du liquide initial) qui est un point du diagramme. Le bilan matière est la procédure qui permet de calculer les éléments du vecteur Q ; les éléments de la matrice P et du premier membre étant connus.

REMARQUE: Pour éviter la propagation des erreurs d'arrondi dans les calculs, les réactions chimiques sont toujours écrites à partir du liquide initial; ce qui veut dire que le premier terme $q_0 \cdot L$ à l'étape n englobe les produits de la réaction à l'étape $n-1$. La lecture en continu de l'ensemble des résultats rend compte des différentes étapes de réaction des phases.

EXEMPLES de réaction chimique notée sous forme vectorielle: Soit la réaction de précipitation de la thénardite Na_2SO_4 par évaporation d'un liquide initial, écrite sous forme vectorielle:

$$q_0 \begin{vmatrix} L_{\text{Mg}^{++}} \\ L_{\text{Na}^{2++}} \\ L_{\text{Cl}^{2--}} \\ L_{\text{SO}_4^{--}} \\ L_{\text{H}_2\text{O}} \end{vmatrix} = q_1 \begin{vmatrix} 0 \\ 50 \\ 0 \\ 50 \\ 0 \end{vmatrix} + q_2 \begin{vmatrix} L'_{\text{Mg}^{++}} \\ L'_{\text{Na}^{2++}} \\ L'_{\text{Cl}^{2--}} \\ L'_{\text{SO}_4^{--}} \\ L'_{\text{H}_2\text{O}} \end{vmatrix} + (q_0 - q_1 - q_2) \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 100 \end{vmatrix}$$

Soit la réaction de précipitation simultanée de thénardite Na_2SO_4 et de mirabilite $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ par évaporation d'un liquide initial, écrite sous forme vectorielle:

$$q_0 \begin{pmatrix} L_{\text{Mg}^{++}} \\ L_{\text{Na}^{2++}} \\ L_{\text{Cl}^{2-}} \\ L_{\text{SO}_4^{--}} \\ L_{\text{H}_2\text{O}} \end{pmatrix} = q_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 50 \\ 0 \\ 50 \\ 0 \end{pmatrix} + q_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 8.33 \\ 0 \\ 8.33 \\ 83.33 \end{pmatrix} + q_3 \begin{pmatrix} L'_{\text{Mg}^{++}} \\ L'_{\text{Na}^{2++}} \\ L'_{\text{Cl}^{2-}} \\ L'_{\text{SO}_4^{--}} \\ L'_{\text{H}_2\text{O}} \end{pmatrix} + (q_0 - q_1 - q_2 - q_3) \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 100 \end{pmatrix}$$

b) PROBLEMES NUMERIQUES à RESOUDRE

Les exemples précédents ont été choisis volontairement pour mettre en évidence les difficultés numériques liées à la résolution de ces systèmes linéaires associés aux réactions chimiques.

- les coefficients dans une colonne ne sont pas indépendants du fait de l'existence de relations intrinsèques (relations d'électroneutralité, par exemple) et de l'existence d'une norme sur les compositions. Bien que d'ordre cinq les deux systèmes linéaires des exemples sont de rang deux. Le premier admet une solution puisque c'est un système à deux inconnues. Le second n'admet pas de solution puisque c'est un système indéterminé ou impossible à trois inconnues.

- les formules chimiques des différentes phases contiennent une ou plusieurs compositions nulles, pouvant entraîner des systèmes à déterminant nul pour les systèmes surdéterminés quand on choisit les équations d'une manière aléatoire.

- les compositions chimiques des liquides ont été déterminées à partir de données expérimentales, inévitablement entachées d'incertitude. Il est donc illusoire de vouloir rechercher une solution exacte au système (1). Nous avons donc préféré remplacer le système (1) par le système (2)

$$|q_0 \cdot L - Q \cdot P|^2 \text{ minimum} \quad (2)$$

système que l'on résoud par la méthode bien connue des moindres carrés avec le nombre maximum d'équations linéairement indépendantes [10], suivie d'une interprétation automatique des anomalies:

- le rang du système est inférieur au nombre de quantités de matière à calculer: la réaction chimique envisagée n'a pas de sens chimique (cas de l'exemple de la précipitation simultanée de la thénardite et de la mirabilite).

- la valeur du "minimum" dans le système (2) est trop grande: le point liquide est mal positionné dans le domaine envisagé.

- la quantité de vapeur formée est nulle ou négative: le point d'arrêt du système par évaporation du liquide est atteint.

2. DETERMINATION de la COMPOSITION des LIQUIDES dans les DIFFERENTS DOMAINES de VARIANCE

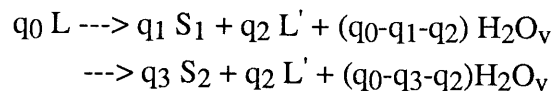
Chaque étape du cheminement correspond à une réaction chimique dont les produits sont une ou plusieurs phases condensées, nombre déterminé par la loi des phases., un liquide (qu'on appelle "liquide actuel") avec une composition différente de celle du liquide initial et de la vapeur d'eau (introduite pour la cohérence du bilan matière) Le bilan matière est effectué avec la composition du liquide actuel..

2.1. REACTIONS à un POINT INVARIANT

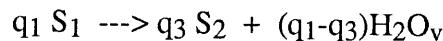
Les points sont les domaines invariants caractérisés par "l'arrivée" et le "départ" de lignes monovariantes. Le nombre de ces lignes monovariantes est donné par la règle des phases. La notion d'arrivée et de départ est évidemment liée aux positions relatives des cotes en eau des extrémités des lignes monovariantes concernées. Les réactions chimiques qui ont lieu sont conditionnées par la composition chimique des phases en équilibre et la géométrie des lignes concourant en ce point. L'explication sera simplifiée avec l'exemple du système quaternaire. Un liquide est en équilibre avec trois solides S_1 , S_2 et S_3 et trois lignes sont, en général, concourantes en ces points invariants.

Plusieurs cas sont à considérer:

a) Deux des sels S_1 , S_2 et S_3 sont des hydrates d'un même sel: on suppose par exemple que S_1 et S_2 sont les hydrates d'un même sel et que S_1 a un degré d'hydratation supérieur à S_2 . Il se produit la double réaction chimique:



réaction que l'on résume:



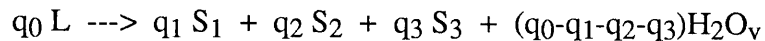
Le type de lieu géométrique du déplacement du point figuratif du liquide sera le même que celui par lequel le point invariant a été atteint. (Si le point invariant a été atteint, par exemple, par la ligne monvariante des équilibres S_1 et S_3 , le lieu géométrique parcouru suivant sera la ligne monvariante des équilibres entre les solides S_2 et S_3)

b) Aucun des sels n'est l'hydrate d'un autre sel:

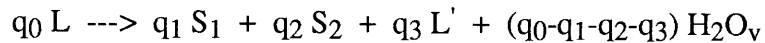
C'est la position relative des trois lignes qui concourent au point invariant qui détermine la suite du cheminement et les réactions chimiques qui ont lieu.:

- les points limites des trois lignes ont une cote en eau supérieure à celle du point invariant: On atteint le point final de cristallisation par évaporation

isotherme et isobare: c'est le point d'arrêt du liquide. Une seule réaction chimique a lieu



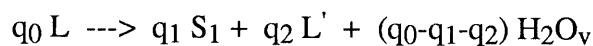
- les points limites de deux lignes ont une cote en eau supérieure à celle du point invariant. La réaction chimique qui a lieu est



La troisième ligne est parcourue.

- le point limite d'une seule ligne a une cote en eau supérieure à celle du point invariant: La nappe limitée par les deux autres lignes est parcourue.

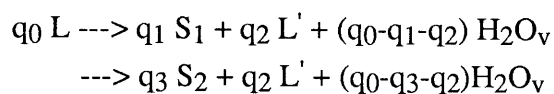
La réaction chimique qui a lieu est



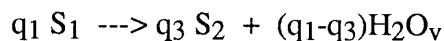
2.2. CHEMINEMENT sur une LIGNE MONOVARIANTE

C'est le lieu géométrique des équilibres monovariants d'un liquide et de plusieurs solides dont le nombre est déterminé par la loi des phases. Pour la simplicité de l'explication nous nous limiterons au cas particulier du liquide en équilibre avec deux sels, plusieurs réactions chimiques sont possibles suivant la nature chimique des deux sels:

a) les deux solides sont deux hydrates d'un même sel: la seule réaction chimique qui a lieu (en supposant que le degré d'hydratation de l'hydrate S_1 est supérieur à celui de l'hydrate S_2)



réaction que l'on résume:

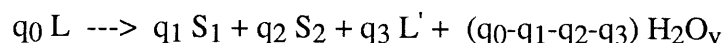


Dans ce cas la ligne n'est jamais suivie.

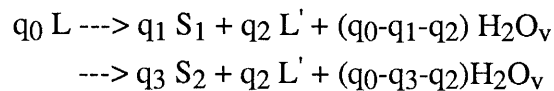
REMARQUE: Les quantités q_1 et q_3 sont différentes quand les bilans matière sont exprimés en moles de constituants.

b) les deux sels ne sont pas des hydrates d'un même sel. Deux possibilités:

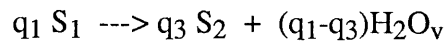
- la ligne est une ligne de cocrystallisation de deux sels S_1 et S_2 ; la réaction chimique qui a lieu est:



- la ligne est une ligne de transformation du sel S_1 en le sel S_2 ; la réaction chimique qui a lieu est:



réaction que l'on résume:



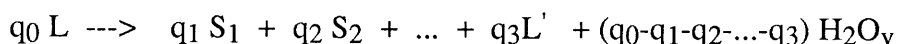
Ce sont les formules chimiques des sels S_1 et S_2 et la cohérence du bilan matière qui permettent de différencier ces trois types de ligne monovariante. Suivant le résultat, la ligne est parcourue (complètement ou partiellement) ou franchie.

Le parcours d'une ligne monovariante ne pose aucun problème géométrique particulier. La cote en eau du liquide actuel au pas n-1 du cheminement est diminuée d'une quantité infinitésimale finie. Les autres coordonnées du point figuratif du liquide sont obtenues par simple interpolation linéaire.

A chaque pas du cheminement, un contrôle de la quantité de liquide est effectué: si le bilan matière est satisfait et que la quantité de liquide produit est nulle ou négative, cela signifie que le liquide initial est épuisé, ce qui ne veut pas dire pour autant que le point de plus basse cote en eau est atteint (point d'arrêt du liquide).

2.3. CHEMINEMENT sur une SURFACE BIVARIANTE

Les lieux géométriques des équilibres bivariants sont les surfaces de cristallisation d'un ou de plusieurs sels S_1, S_2, \dots (Le nombre de sels cristallisés est donné par la loi des phases) Pendant le déplacement sur cette nappe, il se produit la réaction chimique



La composition chimique du liquide actuel au pas n est déterminée à partir de la composition du liquide actuel du pas n-1. A chaque pas du déplacement le liquide actuel est maintenu sur la surface. L'évaporation est poursuivie jusqu'à ce qu'une frontière de la nappe de cristallisation soit atteinte.

a) DETERMINATION de la FRONTIERE à ATTEINDRE

La frontière d'une surface est forcément une ligne monovariante (Le point invariant frontière n'est qu'une partie de cette ligne). La première opération effectuée dès que le liquide a atteint une surface, est la détermination de la ligne qui pourra être atteinte.

Cette détermination repose sur l'analyse de la formule chimique des phases condensées qui précipitent. Le programme détermine au moins deux composantes qui ne sont pas affectées par la précipitation. Une projection de toute la nappe est effectuée dans le plan de ces deux constituants. Dans cette projection, le liquide décrit une droite qui passe par la projection du point liquide et dont la pente est égale au rapport des compositions qui ne sont pas affectées par la précipitation. Cette droite coupe la frontière de la nappe en au moins deux points, identifiant ainsi les lignes qui peuvent être atteintes. La seule ligne retenue est celle pour laquelle les coordonnées du point d'intersection avec la droite du cheminement sont supérieures aux coordonnées du point d'intersection du liquide avec la nappe (En effet, les coordonnées, du point figuratif du liquide, autres que la coordonnée du solvant, augmentent au cours de la perte d'eau du fait de l'existence d'une norme sur les compositions). La cote en eau limite à ce point d'intersection est calculée par interpolation linéaire. La quantité de vapeur limite à ce même point d'intersection est calculée en effectuant un bilan matière. Le cheminement sur la surface est arrêté quand la cote en eau limite et la quantité de vapeur limite sont atteintes

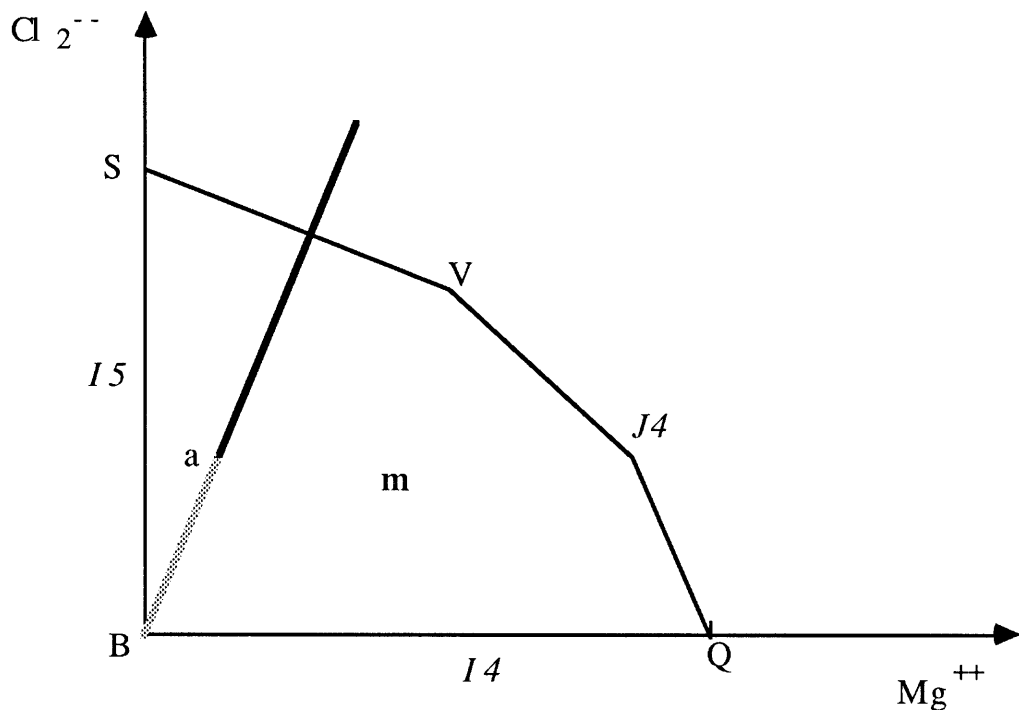


Figure 7

La figure 7 illustre la détermination du point limite de déplacement du premier mélange test sur la projection de la nappe de cristallisation de la mirabilite dans le plan Mg^{++} , Cl_2^{--} (Composition du point a:

$$Mg^{++} = 0,315, Na_2^{++} = 3,389, Cl_2^{--} = 0,630, SO_4^{--} = 3,074, H_2O = 92,592)$$

b) DETERMINATION de la COMPOSITION du LIQUIDE L'

L'équation précédente ne peut être résolue que si l'on connaît la composition du liquide actuel L' sur la nappe de cristallisation des sels S_1, S_2, \dots . A chaque pas du déplacement sur cette nappe deux opérations sont effectuées:

+ Modification de la composition du liquide actuel

A chaque pas n du déplacement du liquide sur la nappe de cristallisation des sels S_1, S_2, \dots deux facteurs physiques contribuent à la modification de la composition du liquide actuel du pas n-1

- évaporation du solvant (généralement l'eau): la composante du solvant dans la composition du liquide actuel du pas n-1 est diminuée d'une valeur infinitésimale finie.

- dépôt d'un ou plusieurs solides: les composantes de la composition du liquide actuel du pas n-1 sont diminuées de valeurs infinitésimales finies dans des rapports fixés par la formule chimique des sels S_1, S_2, \dots . Pour une valeur fixée de la diminution de la composition par précipitation de l'un des sels S_1 par exemple, on procède par modifications successives de la composition du liquide actuel par le dépôt d'un autre sel S_2 par exemple, jusqu'à ce que le point liquide soit situé sur la nappe de cristallisation des sels A chaque modification, la composition du liquide actuel est normée à cent moles totales d'ions ou de sel.

EXEMPLE: Ecrivons sous forme vectorielle la seule variation de la composition du liquide L quand il y a déplacement de celui-ci sur la nappe de cristallisation de la mirabilite $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$:

$$\begin{vmatrix} LMg^{++} \\ LNa_2^{++} \\ LCl_2^{--} \\ LSO_4^{--} \\ LH_2O \end{vmatrix} \longrightarrow \begin{vmatrix} LMg^{++} \\ LNa_2^{++} \\ LCl_2^{--} \\ LSO_4^{--} \\ LH_2O \end{vmatrix} - f \begin{vmatrix} 0 \\ 8,33 \\ 0 \\ 8,33 \\ 83,33 \end{vmatrix} - g \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 100 \end{vmatrix} \cdot N$$

f et g sont respectivement les taux de perte par déposition de mirabilite et par évaporation d'eau; N est un facteur de normalisation dépendant du système d'unité. Le

facteur f est ajusté par approximations successives jusqu'à ce que le point soit situé sur la surface de cristallisation ou suffisamment près pour être considéré comme tel, g est prédéterminé comme pas de balayage des cotes en eau.

REMARQUE: Cette méthode d'approche respecte l'une des propriétés extrinsèques du liquide initial: le rapport des compositions en constituants qui ne sont pas affectés par la réaction chimique reste constant (par exemple: le rapport Mg^{++} / Cl_2^{-}).

+Test d'appartenance du liquide actuel à la nappe de cristallisation

Après chaque modification de la composition du liquide actuel du pas $n-1$ pour obtenir la composition du liquide actuel du pas n lors du déplacement sur une surface de cristallisation, il est indispensable de savoir si le point figuratif du liquide appartient ou n'appartient pas à la surface de cristallisation. On rappelle que les dessins à trois dimensions ne sont introduits ici que dans le seul but de l'explication: toutes les opérations en machine sont effectuées avec des théorèmes généralisés dans l'espace de tous les constituants (dont le nombre est supérieur à trois)

La surface de cristallisation est délimitée par des lignes monovariantes. La courbure de la surface peut être précisée par des isoplèthes qui sont traitées géométriquement comme des courbes représentant des équilibres monovariants.

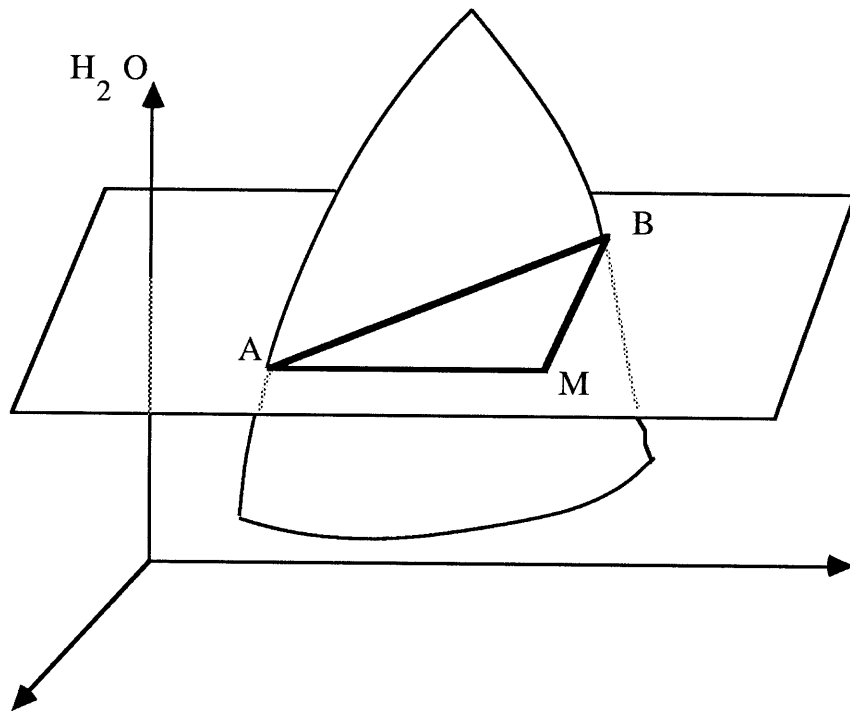


Figure 8

Le point figuratif d'un liquide M est caractérisé, entre autre, par une cote en eau, qui est le moteur de l'évaporation isotherme et isobare. Si la nappe est régulière (c'est-à-dire sans extremum) (figure 8) le plan de cote en eau coupe deux lignes monovariantes différentes aux points A et B. Si le point M appartient à la surface l'égalité:

$$|AM| + |MB| = |AB|$$

est satisfaite

Pour des raisons de précision de calcul et d'approximations dans l'obtention des coordonnées du point M, l'égalité précédente n'est que très rarement satisfaite. On lui préfère la condition:

$$|AM + MB - AB| \text{ minimum}$$

Le cas où la surface n'est pas régulière correspond à une ou plusieurs courbes d'équilibre monovariant avec un extremum par rapport à la coordonnée solvant. Le problème est résolu en décomposant la surface non régulière en "facettes" régulières s'appuyant sur des lignes monovariantes limitées aux extrema.

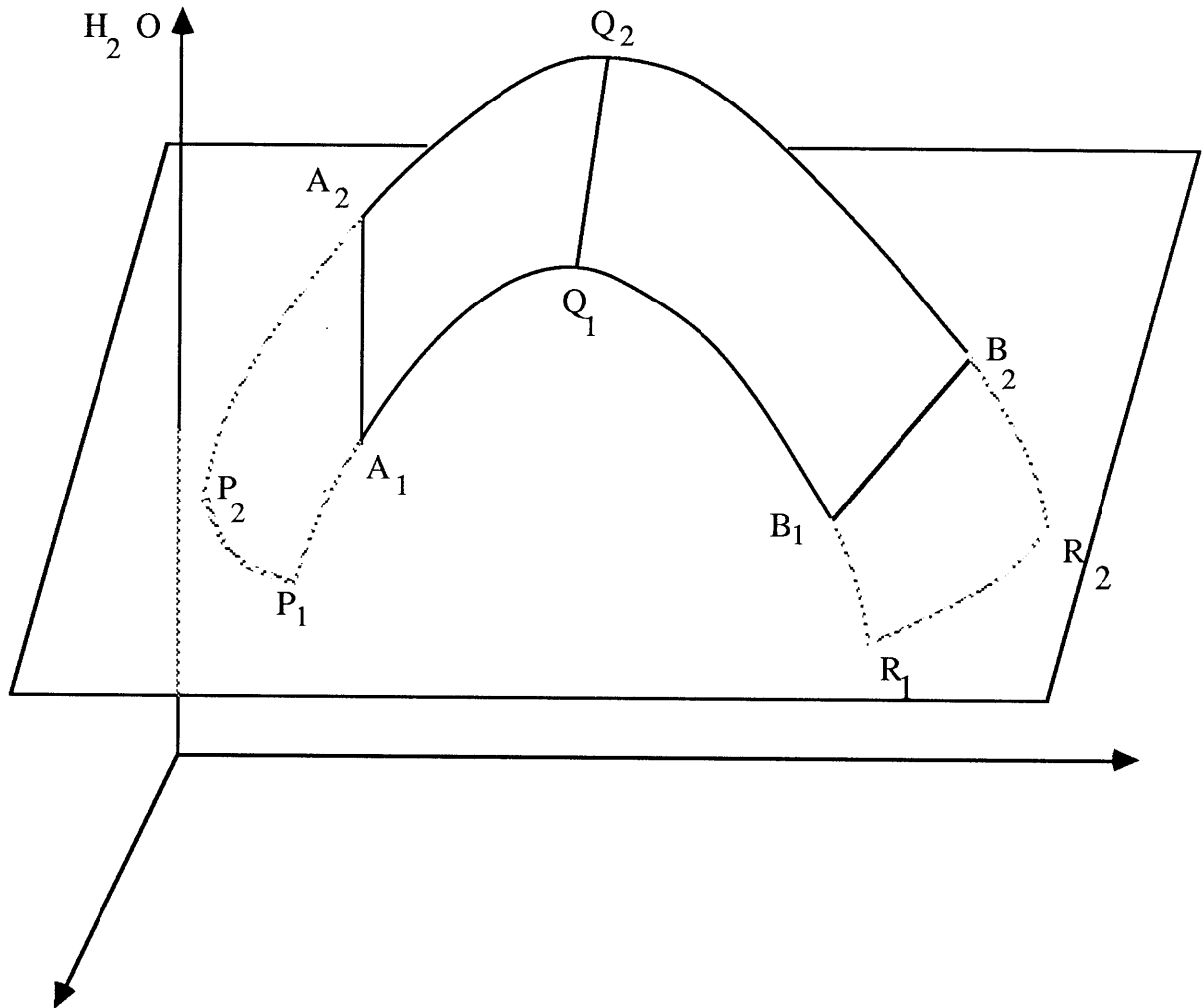


Figure 9

Un plan de cote en eau fixée coupe la nappe représentée par la surface $P_1Q_1R_1R_2Q_2P_2$ de la figure 9 en quatre points A_1, A_2, B_1, B_2 : l'appartenance d'un point liquide à cette nappe ne peut pas être déterminée. La nappe est alors décomposée en deux facettes $P_1Q_1Q_2P_2$ et $Q_1R_1R_2Q_2$. Le plan de cote en eau fixée coupe chaque facette en seulement deux points: A_1, A_2 d'une part et B_1, B_2 d'autre part: l'appartenance d'un point liquide à une nappe peut être précisée.

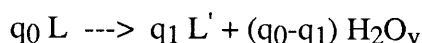
2.4. CHEMINEMENT dans les DOMAINES de VARIANCE SUPERIEURE à DEUX:

Deux cas sont à envisager:

- le domaine considéré correspond au domaine des liquides non saturés.
- le domaine considéré correspond à une forme géométrique particulière du domaine de cristallisation d'une ou plusieurs phases solides: par exemple le volume de cristallisation d'une phase solide dans un système quinaire simple.

2.4.1 CHEMINEMENT dans le DOMAINE DES LIQUIDES NON SATURES

La seule réaction chimique qui a lieu est l'évaporation de l'eau:



L'évaporation est poursuivie jusqu'à ce que le liquide L' atteigne un domaine de variance inférieure

2.4.2. CHEMINEMENT dans UN DOMAINE de CRISTALLISATION de VARIANCE SUPERIEURE à DEUX

Les paragraphes précédents ont décrit et illustré les algorithmes utilisés lorsqu'un liquide atteint, par évaporation isotherme et isobare, un point, une ligne ou une surface dans un diagramme de phases. L'intérêt des algorithmes est de pouvoir être utilisés dans un domaine de géométrie quelconque dans l'espace de tous les constituants. Quelle que soit la forme du domaine, puisque la nature chimique des phases en équilibre est connue dans ce domaine, on est toujours ramené aux deux seules opérations du cheminement:

- détermination de la composition du liquide en équilibre avec les phases solides. Cette détermination doit tenir compte de deux types de lieux géométriques dans l'espace de tous les constituants:

- le lieu géométrique des points figuratifs des liquides soumis aux contraintes intrinsèques propres au liquide initial (ces contraintes se traduisent par la constance des rapports des constituants qui ne sont pas affectés par les phénomènes d'évaporation du solvant et de déposition des phases solides)

- les lieux géométriques des domaines de cristallisation des différents solides (données expérimentales)

C'est l'intersection de ces deux types de lieux géométriques qui donne le trajet suivi par un liquide lors d'une évaporation isotherme et isobare. L'absence de données expérimentales relatives à un domaine de

crystallisation ne permet évidemment pas l'étude complète d'une évaporation.

- bilan matière (qui ne pose aucun problème dès lors que la composition du liquide actuel est connue)

L'absence des données expérimentales de cristallisation primaire dans les systèmes quinaires réciproques de classe deux et les systèmes quinaires simples des saumures marines ne nous a pas permis de généraliser l'emploi des algorithmes dans ce type de système. La non publication de ces données expérimentales résulte probablement de la difficulté de les représenter sous forme graphique simple [7d].

L'exemple retenu pour illustrer cette généralisation des algorithmes est l'évaporation isotherme et isobare dans le système quinaire simple BaCl_2 , CaCl_2 , NaCl , SrCl_2 , H_2O à 65°C , sous la pression atmosphérique. Les données de ce système ont été entièrement établies et publiées par TENU [12a, 12b]. Nous ne les discuterons pas. Certaines valeurs numériques retenues diffèrent de celles publiées. Nous avons utilisé des données interpolées graphiquement dès que les courbes monovariantes et isoplèthes présentaient des cassures avec les données numériques. Le cheminement a été testé avec un mélange dont les coordonnées ont été mesurées sur un graphe; c'est à dire qu'elles peuvent être différentes de celles effectivement utilisées dans le cadre de l'exploitation industrielle réelle.

Après déplacement dans le domaine des liquides non saturés, le mélange atteint le volume de cristallisation du dihydrate $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dans l'espace des sels et dans les domaines de cristallisation des hydrates de BaCl_2 , les rapports $\text{NaCl}/\text{CaCl}_2$ et $\text{SrCl}_2/\text{CaCl}_2$, par exemple, sont constants. Ces éléments sont insuffisants pour déterminer la composition d'un seul liquide quand une cote en eau a été fixée: la géométrie montre que le calcul de la composition en BaCl_2 et en un des constituants non affectés par la précipitation de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ n'a pas de solution unique. Par contre, les données expérimentales contiennent la forme du lieu géométrique de la surface isoplèthe $\text{SrCl}_2/\text{CaCl}_2 = 7,3$ dans le volume de cristallisation de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (figures 1a et 10b). On est donc ramené à un cheminement sur une surface. Les coordonnées des limites de cette surface isoplèthe ont été mesurées sur les graphiques: les cotes en eau sont approximatives (liste 6a). Le même mode de cheminement se présente dans le volume de cristallisation de l'hydrates $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ coupé par la même surface isoplèthe (liste 6b).

REMARQUE La surface isoplèthe dans le volume de cristallisation de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est limitée par la courbe monovariante A N1 X2 vv H2 A. Cette ligne est fermée: elle présente donc un extremum (point vv) par rapport à la cote en eau. La nappe a été décomposée en deux facettes: A vv X2 N1 A d'une part et A H2 vv A d'autre part. De

même, la surface isoplèthe dans le volume de cristallisation de $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ limitée par les courbes X2 vv H2 (minimum de cote en eau en vv) et X2 xx yy tt zz ww H1 H2 (minimum de cote en eau en tt) a été décomposée en deux facettes: X2 vv tt yy xx X2 d'une part et H2 vv tt zz ww H1 H2

Liste 6a

	CaCl2	SrCl2	BaCl2	NaCl	H2O
A	0.0000	0.0000	100.0000	0.0000	2461.00
N1	0.0000	0.0000	79.3100	20.6900	2195.00
H1	7.6400	55.8100	36.5500	0.0000	2130.00
H2	2.4100	17.5900	80.0000	0.0000	2375.00
X2	0.4400	3.2100	76.7000	19.6500	2150.00
vv	1.3300	9.7000	73.8000	15.1700	2100.00
xx	3.4500	25.1700	34.4800	36.9000	1950.00
yy	5.5300	0.3400	22.4100	31.7200	1760.00
tt	6.1100	44.5800	21.3800	27.9300	1740.00
zz	6.9400	50.6500	21.7200	20.6900	1760.00
ww	7.6400	55.8000	26.9000	9.6600	2000.00
&					
01010102 BaCl2.2H2O					
A H2 vv A					
01010102 BaCl2.2H2O					
A vv X2 N1 A					
02020102 BaCl2.H2O					
H2 vv tt zz ww H1 H2					
02020102 BaCl2.H2O					
X2 vv tt yy xx X2					
0					
m	0.6000	4.4100	92.8200	2.1700	2500.00

REMARQUE: Les listes donnant les résultats du cheminement de chacun des mélanges choisis comme exemple (listes 6b, 7, 8, 9, 10 et 11) sont présentées sous forme condensée: les informations (composition du liquide et bilan matière) au cours du déplacement dans un domaine ne sont pas rapportées; elles sont remplacées par le nombre de points calculés. Les résultats aux limites des domaines sont représentés par une double flèche dans les listes et par une simple flèche sur les graphiques.

Liste 6b

 Ordre des constituants:
 CaCl2 SrCl2 BaCl2 NaCl H2O

Les bilans matière sont exprimés en moles de constituants de chaque phase. La composition de chaque phase est normée à 100.

====> Composition du liquide initial Liq m
 0.0231 0.1696 3.5700 0.0835 96.1538

====> Cheminement dans le domaine des liquides non satures

---> 10 points calcules dans le domaine

====> Le melange atteint la nappe BaCl2.2H2O
 Ecart: 0.116974E-03

Composition du liquide actuel Liq':

0.02406 0.17681 3.72140 0.08700 95.99074

Code d erreur : 0 Erreur quadratique 0.7145E-04

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 0.0000 BaCl2.2H2O + 95.9315 Liq.' + 4.0685 Vap

====> Cheminement sur la nappe de BaCl2.2H2O

Ligne a atteindre H2 vv

---> 92 points calcules sur la nappe

====> Le melange atteint la ligne H2 vv
 Ecart: 0.664713E+00

Composition du liquide actuel Liq':

0.08167 0.59597 3.28430 0.29325 95.74480

Code d erreur : 0 Erreur quadratique 0.1799E-01

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 7.9067 BaCl2.2H2O + 28.4502 Liq.' + 63.6431 Vap

Nappe contigue : BaCl2.H2O

====> Reaction de transformation BaCl2.2H2O ---> BaCl2.H2O

Composition du liquide actuel Liq':

0.08167 0.59597 3.28430 0.29325 95.74480

Code d erreur : 0 Erreur quadratique 0.1799E-01

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 5.2712 BaCl2.H2O + 28.4502 Liq.' + 66.2787 Vap

====> Cheminement sur la nappe de BaCl2.H2O

Ligne a atteindre tt zz

---> 116 points calcules sur la nappe

====> Le melange atteint la ligne tt zz

Ecart: 0.144924E+01

Composition du liquide actuel Liq':

0.35623 2.59961 1.16536 1.27917 94.59962

Code d erreur : 0 Erreur quadratique 0.1782E-01

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 6.9879 BaCl2.H2O + 6.5223 Liq.' + 86.4898 Vap

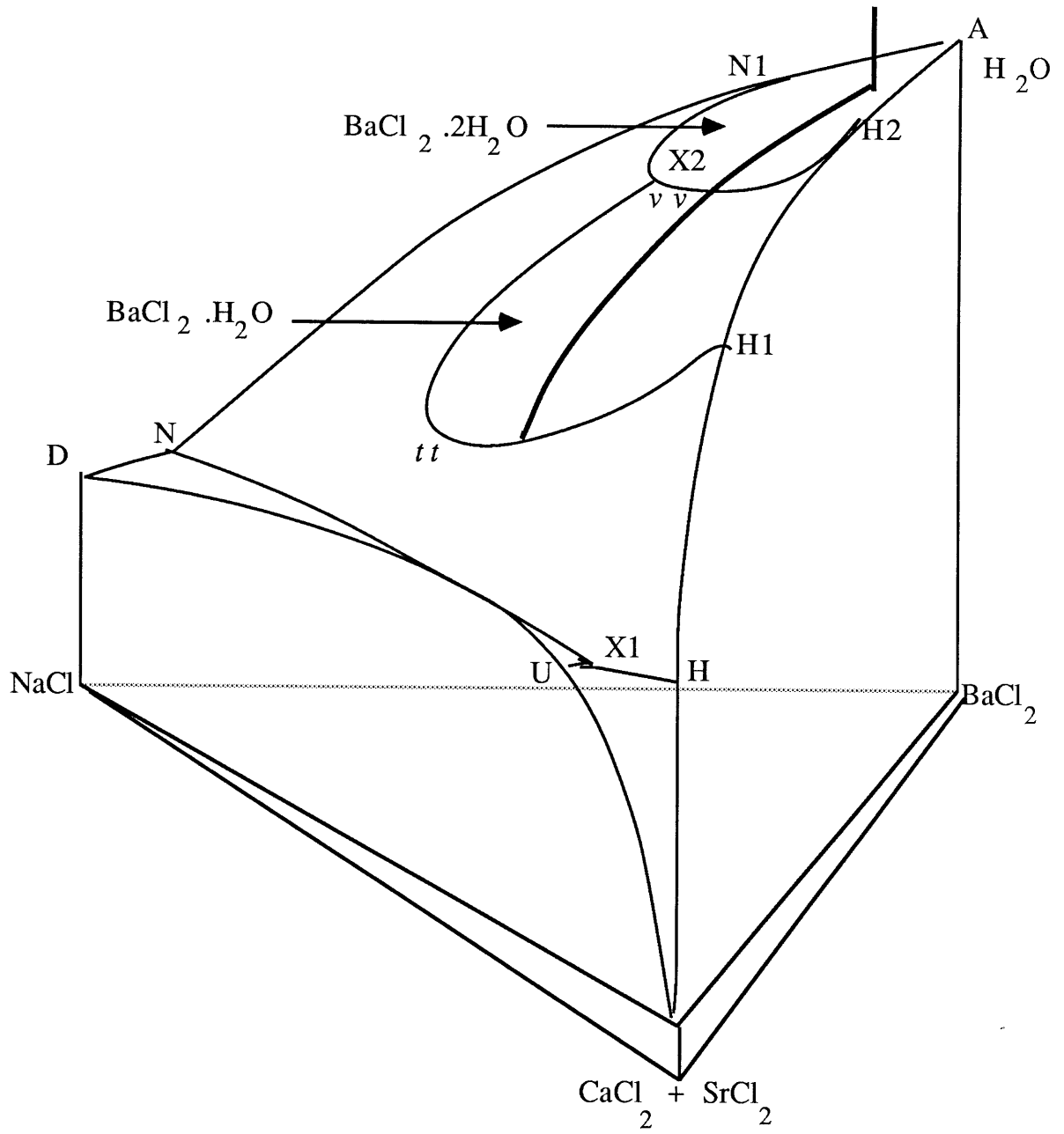


Figure 10a

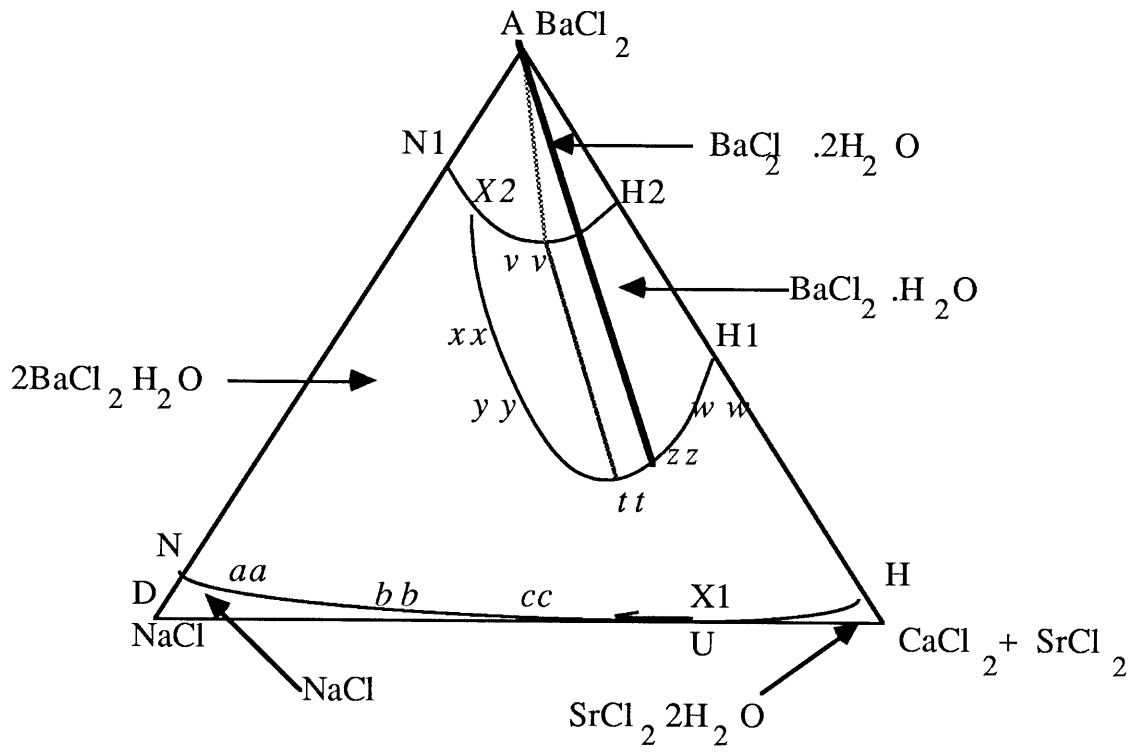
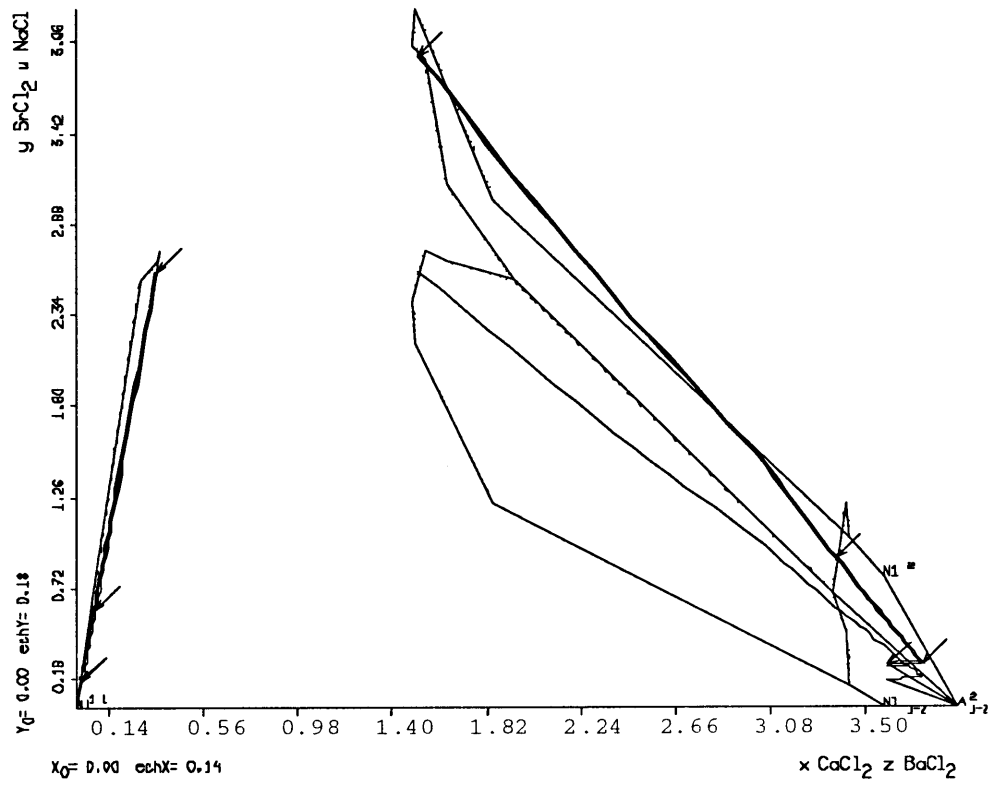


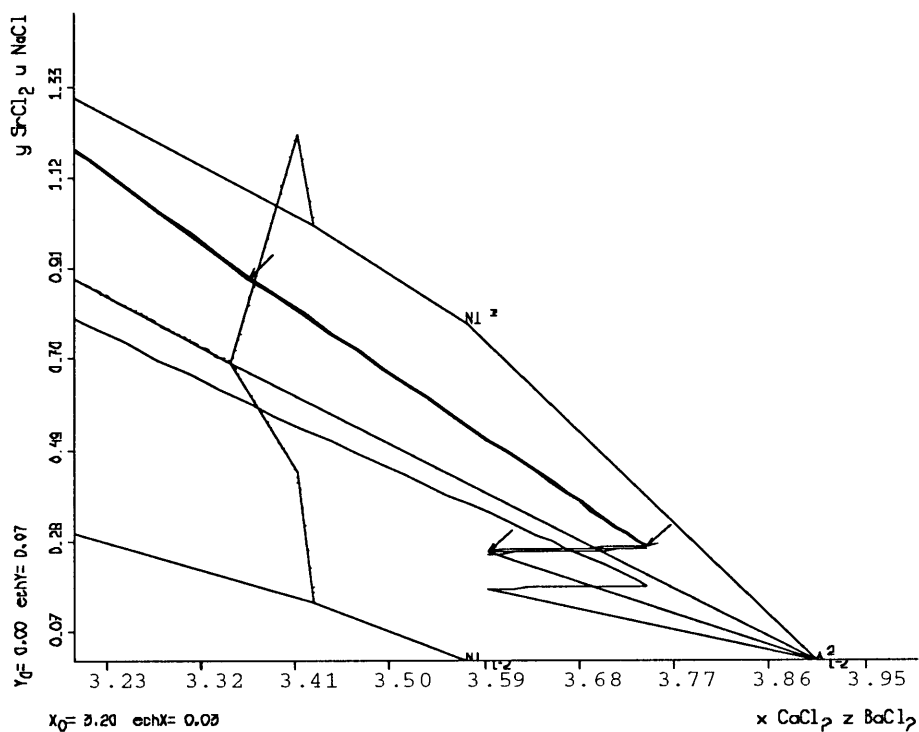
Figure 10b

La première séquence dans le graphique 7a illustre la relation: $\text{SrCl}_2/\text{CaCl}_2 = 7.3$

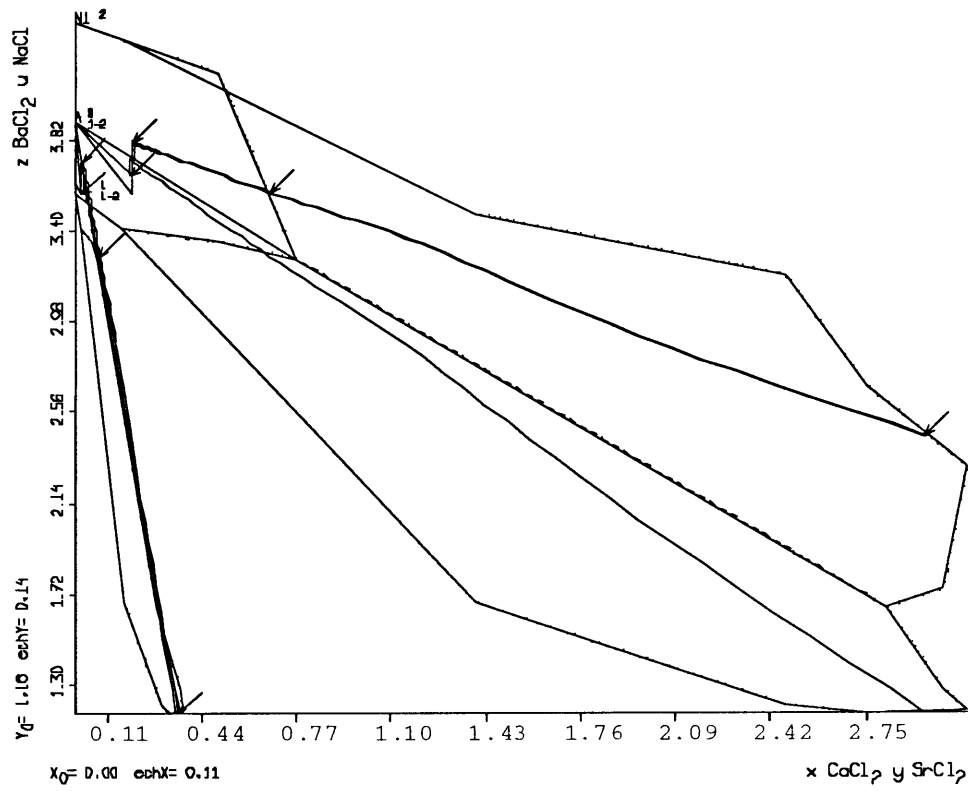


Graphique 7a

Le graphique 7b est un agrandissement de l'isoplèthe de cristallisation de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans la deuxième séquence

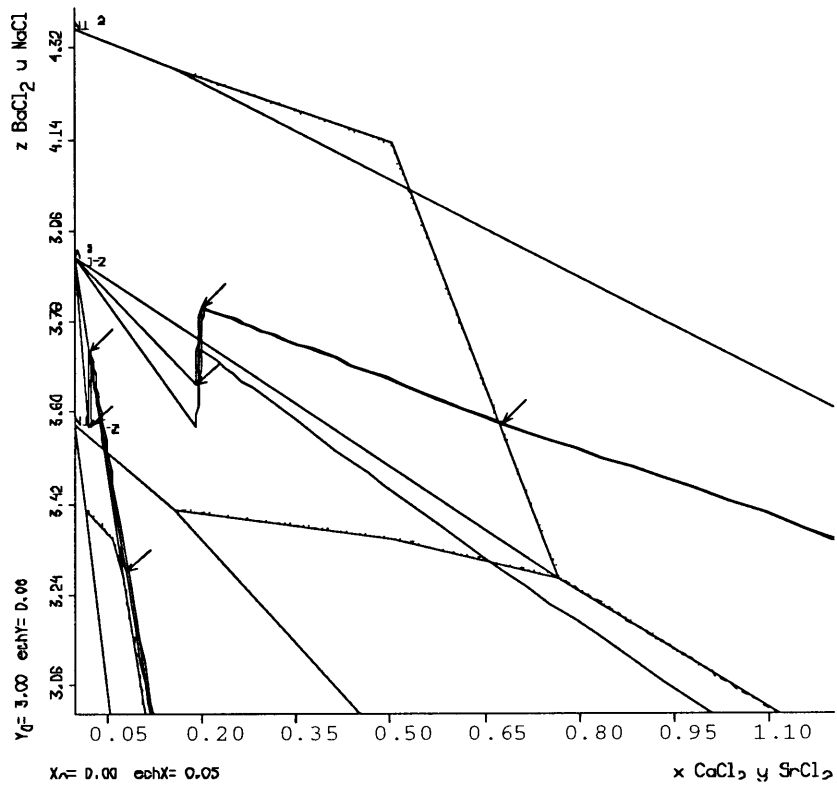


Graphique 7b



Graphique 7c

Le graphique 7d présente un agrandissement de l'isoplèthe de cristallisation de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans la deuxième séquence



Graphique 7d

3. AMELIORATION de la PRECISION

Lors de l'évaporation isotherme et isobare du mélange b utilisé comme test des programmes, la convergence n'a pas été obtenue pour ce mélange qui atteint la nappe de cristallisation de l'epsomite (délimitée par les courbes d'équilibres monovariants passant par les points figuratifs C, N, I, J et G à l'approche de la ligne N I. La raison en est la valeur quasi-constante de la cote en eau des points N et I (respectivement 87,108 et 87,100). L'augmentation de la précision des calculs n'ayant rien apporté, il a fallu trouver une solution physico-chimique à cette anomalie. Une amélioration significative a été obtenue en changeant le système d'unité des compositions exprimées dès lors en pourcentage du nombre total de moles de sels ou d'ions hormis le solvant. Dans ce système d'unité, les cotes en eau des points N et I sont, respectivement: 675,675 et 675,194.; la différence des cotes en eau est donc multipliée par 60. Ce système d'unité n'est pas employé dans l'établissement du bilan matière: en effet la composition de la phase vapeur ne peut pas s'exprimer en moles pour cent moles d'ions ou de sels. Ce changement d'unité est temporaire, totalement transparent: les résultats des compositions sont exprimés en pourcentage du nombre total de moles et d'ions. Le retour au système d'unité initial peut entacher la précision des bilans matière et des graphiques (exemple dans le graphique 9b la cote 1,52 en Na_2^{++} du point figuratif sur la ligne N I à la fin du déplacement sur la nappe de cristallisation de l'epsomite est déterminée avec une incertitude absolue de 0,06)

4. EXEMPLES de CHEMINEMENT

Pour chaque mélange, sont donnés: le cheminement déduit des règles géométriques de BERTHON dans la représentation tridimensionnelle de JANECKE [11], la liste imprimée de la composition du liquide actuel à chaque pas du cheminement, ainsi que le bilan matière à chaque pas et aux points caractéristiques (identifiés par une double flèche) et le cheminement en représentation séquentielle..

Les bilans matière sont exprimés en nombre total de moles de constituants.d'une phase.

Mélange a (liste 7, figure 11, graphe 8):

$Mg^{++} = 0,315$, $Na_2^{++} = 3,389$, $Cl_2^{--} = 0,630$, $SO_4^{--} = 3,074$, $H_2O = 92,592$

Liste 7

Ordre des constituants:

Mg⁺⁺ Na₂⁺⁺ Cl₂⁻⁻ SO₄⁻⁻ H₂O

Les bilans matière sont exprimés en moles de constituants de chaque phase. La composition de chaque phase est normée à 100.

====> Composition du liquide initial Liq a
0.3150 3.3890 0.6300 3.0740 92.5920

====> Cheminement dans le domaine des liquides non saturés

---> 10 points calculés dans le domaine

====> Le mélange atteint la nappe mirabilite
Ecart: 0.593914E-05

Composition du liquide actuel Liq':
0.33697 3.62538 0.67394 3.28841 92.07529
Code d'erreur : 0 Erreur quadratique 0.1798E-03
Reaction chimique:
100.00 Liq ---> 0.0000 mirabilite + 93.4796 Liq.' + 6.5203 Vap

====> Cheminement sur la nappe de mirabilite

Ligne a atteindre V S

---> 153 points calculés sur la nappe

====> Le mélange atteint la ligne V S
Ecart: 0.316526E+00

Composition du liquide actuel Liq':
1.05057 4.48855 2.10115 3.43789 88.92184
Code d'erreur : 0 Erreur quadratique 0.1633E-02
Reaction chimique:
100.00 Liq ---> 24.5183 mirabilite + 29.9835 Liq.' + 45.4983 Vap

Nappe contigue : thenardite

====> Reaction de transformation mirabilite ---> thenardite

Composition du liquide actuel Liq':
1.05057 4.48855 2.10115 3.43789 88.92184
Code d'erreur : 0 Erreur quadratique 0.1629E-02
Reaction chimique:
100.00 Liq ---> 4.0864 thenardite + 29.9835 Liq.' + 65.9302 Vap

====> Cheminement sur la nappe de thenardite

Ligne a atteindre H V

---> 82 points calcules sur la nappe

====> Le melange atteint la ligne H V
Ecart: 0.274886E-01

Composition du liquide actuel Liq':

1.54406 4.25754 3.08813 2.71151 88.39876

Code d erreur : 0 Erreur quadratique 0.2741E-01

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 5.0414 thenardite + 20.3992 Liq.' + 74.5594 Vap

Nappe contigue : bloedite

Composition du liquide actuel Liq':

1.43130 4.39121 4.19681 1.62570 88.35497

Code d erreur : 0 Erreur quadratique 0.1194E-03

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 5.2594 thenardite + 0.8011 bloedite + 15.0114 Liq.' +
78.9281 Vap

====> Cheminement sur la ligne V H

---> 100 points calcules sur la ligne

====> Le melange atteint le point invariant H

Composition du liquide actuel Liq':

1.43130 4.39121 4.19681 1.62570 88.35497

Code d erreur : 0 Erreur quadratique 0.2160E-03

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 17.8450 halite + 25.1449 bloedite + -197.5903 Liq.' +
254.6004 Vap

====> Arret par epuisement du liquide

Code d erreur : 0 Erreur quadratique 0.9675E-04

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 1.2600 halite + 4.8880 thenardite + 2.5200
bloedite + 91.3320 Vap

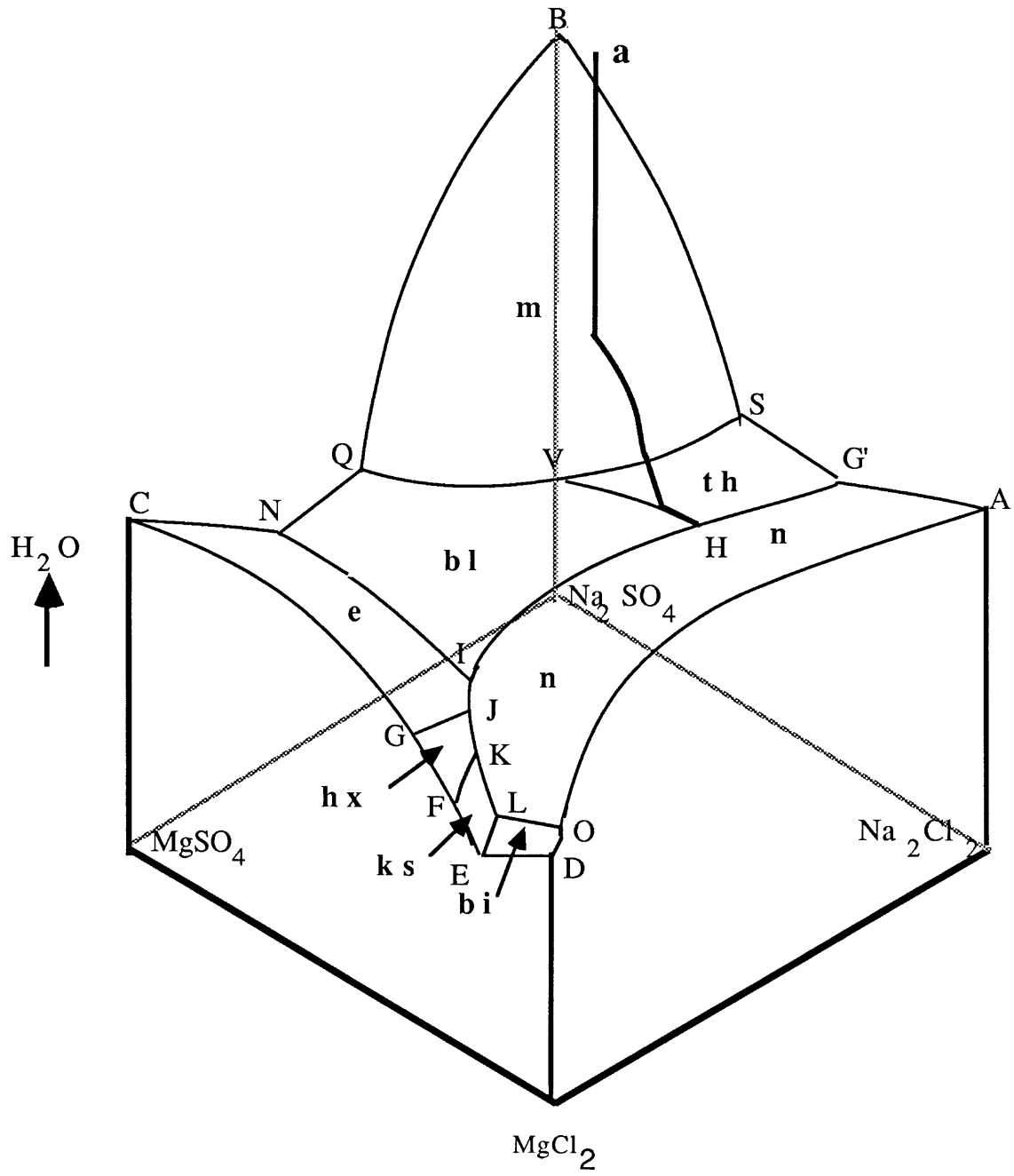
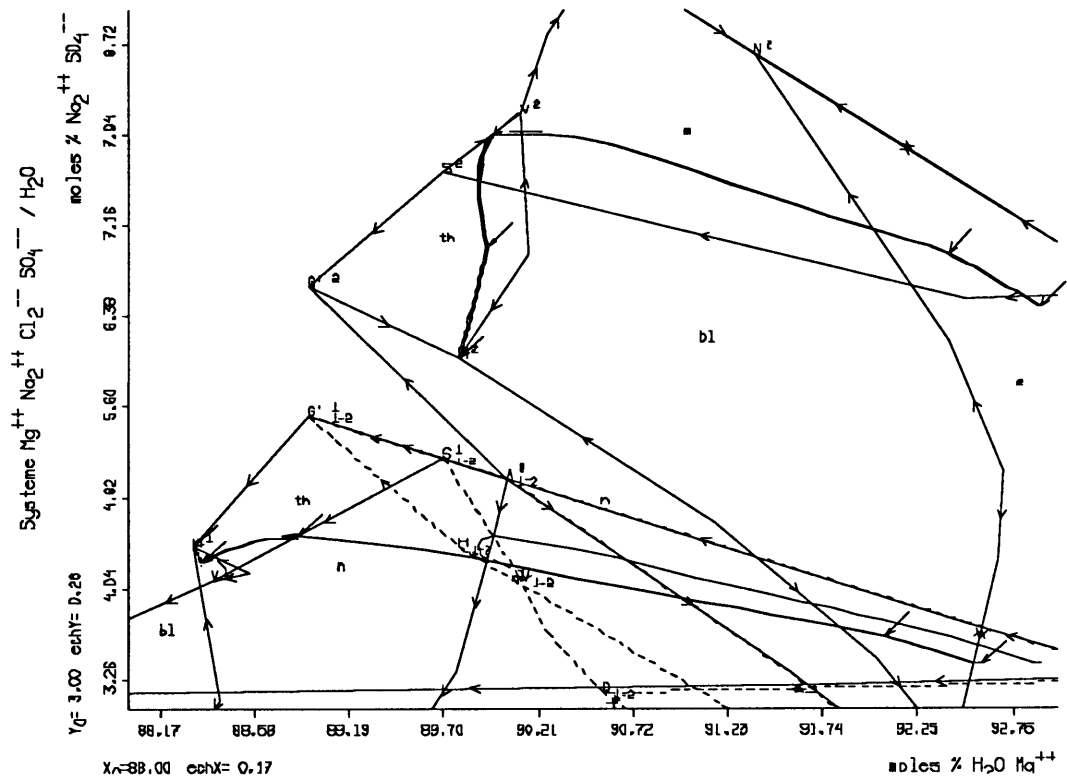


Figure 11



Graphique 8

Mélange **b** (liste 8, figure 12, graphiques 9a et 9b):

$Mg^{++} = 4,050$, $Na_2^{++} = 0,450$, $Cl_2^{--} = 0,630$, $SO_4^{--} = 3,870$, $H_2O = 91,000$

Liste 8

Ordre des constituants:

Mg⁺⁺ Na₂⁺⁺ Cl₂⁻⁻ SO₄⁻⁻ H₂O

Les bilans matière sont exprimés en moles de constituants de chaque phase. La composition de chaque phase est normalisée à 100.

====> Composition du liquide initial Liq b

4.0500 0.4500 0.6300 3.8700 91.0000

====> Cheminement dans le domaine des liquides non saturés

---> 10 points calculés dans le domaine

====> Le mélange atteint la nappe epsomite

Ecart: 0.373138E-06

Composition du liquide actuel Liq':

4.84895 0.53877 0.75428 4.63344 89.22455

Code d'erreur : 0 Erreur quadratique 0.1317E-04

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 0.0000 epsomite + 83.5232 Liq.' + 16.4768 Vap

====> Cheminement sur la nappe de epsomite

Ligne à atteindre N I

---> 107 points calculés sur la nappe

====> Le mélange atteint la ligne N I

Ecart: 0.207075E-02

Composition du liquide actuel Liq':

4.92663 1.52045 2.12864 4.31846 87.10583

Code d'erreur : 0 Erreur quadratique 0.3708E-03

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 23.3270 epsomite + 29.5964 Liq.' + 47.0765 Vap

Nappe contigue : bloedite

Composition du liquide actuel Liq':

5.32980 1.12020 4.95500 1.49500 87.10000

Code d'erreur : 0 Erreur quadratique 0.2576E-04

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 27.5830 epsomite + 2.4606 bloedite + 12.7144 Liq.' + 57.2420 Vap

====> Cheminement sur la ligne N I

---> 80 points calculés sur la ligne

====> Le melange atteint le point invariant I

Composition du liquide actuel Liq':

5.32980 1.12020 4.95500 1.49500 87.10000

Code d erreur : 0 Erreur quadratique 0.2221E-04

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 0.7948 halite + 34.1984 epsomite + 4.6939 Liq.' +
60.3129 Vap

====> Cheminement sur la ligne I J

---> 80 points calcules sur la ligne

====> Le melange atteint le point invariant J

====> Reaction de transformation epsomite ---> hexahydrat

Composition du liquide actuel Liq':

6.81120 0.35130 6.13430 1.02810 85.67510

Code d erreur : 2 Erreur quadratique 0.3062E+02

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 0.8781 epsomite + 34.5420 hexahydrat + 3.1125
Liq.' + 61.4673 Vap

---> Les phases sont probablement mal choisies

Composition du liquide actuel Liq':

6.81120 0.35130 6.13430 1.02810 85.67510

Code d erreur : 0 Erreur quadratique 0.1406E-03

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 0.8781 halite + 30.7040 hexahydrat + 3.1125 Liq.' +
65.3053 Vap

====> Cheminement sur la ligne J K

---> 80 points calcules sur la ligne

====> Le melange atteint le point invariant K

====> Reaction de transformation hexahydrat ---> kieserite

Composition du liquide actuel Liq':

7.67540 0.15180 7.15250 0.67480 84.34550

Code d erreur : 2 Erreur quadratique 0.8165E+02

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 0.8922 hexahydrat + 30.8212 kieserite + 2.5712 Liq.' + 65.7154
Vap

---> Les phases sont probablement mal choisies

====> Cheminement sur la ligne K L

---> 82 points calcules sur la ligne

====> Le melange atteint le point invariant L

====> Le point de plus basse cote en eau est atteint

Code d erreur : 0 Erreur quadratique 0.5540E-04

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 0.9000 halite + 11.6100 kieserite + 1.4400
bischofite + 86.0500 Vap

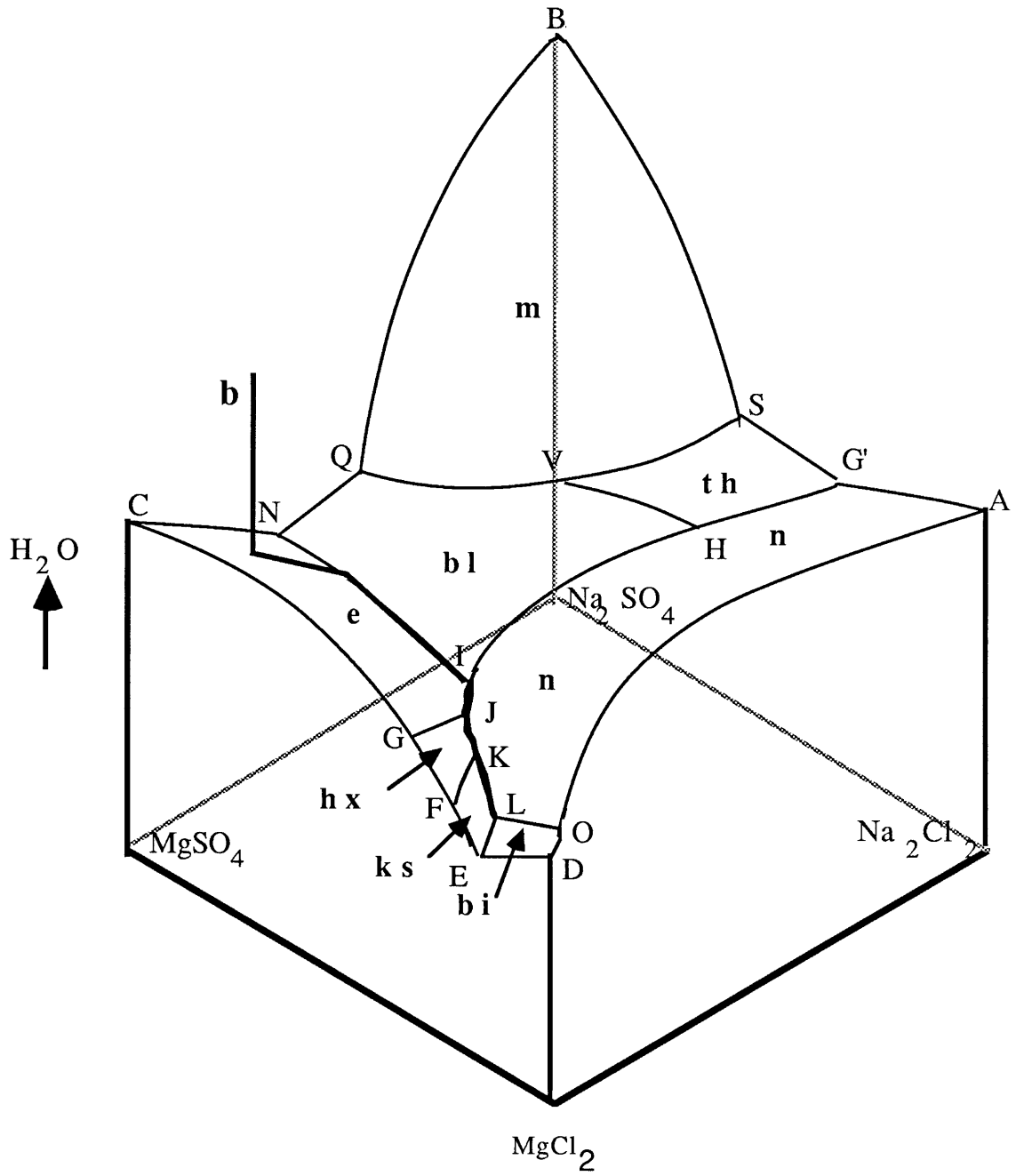
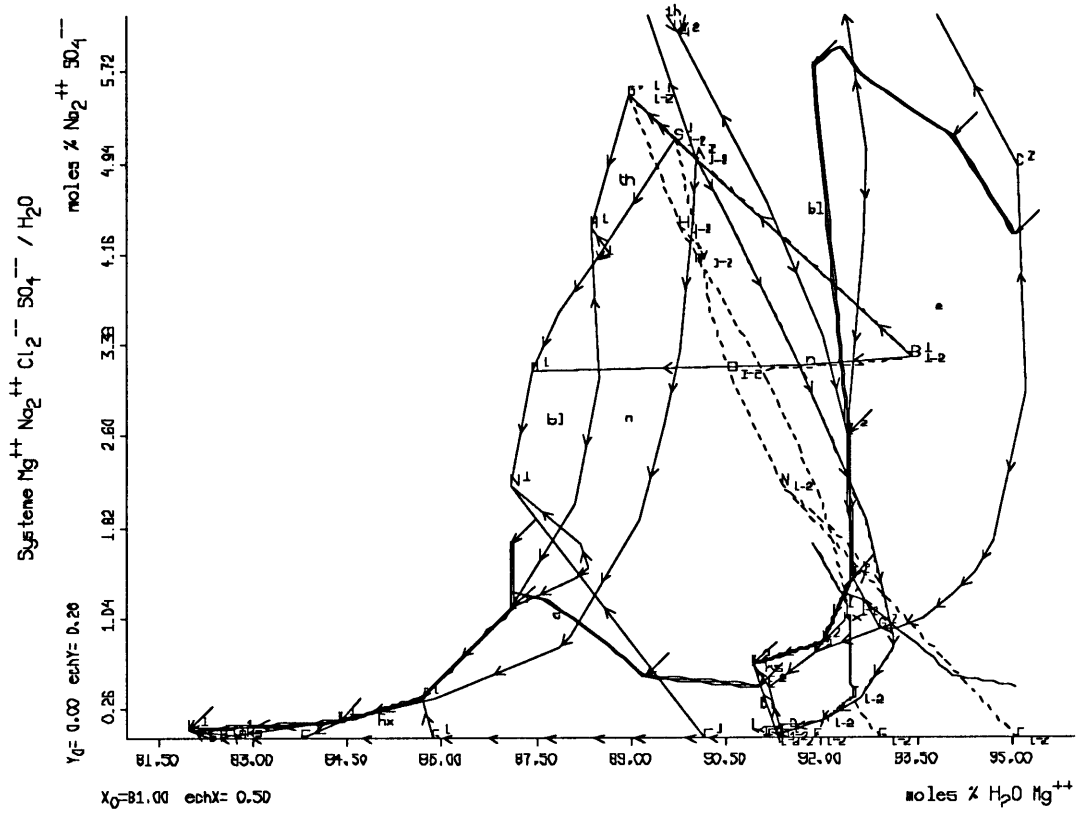
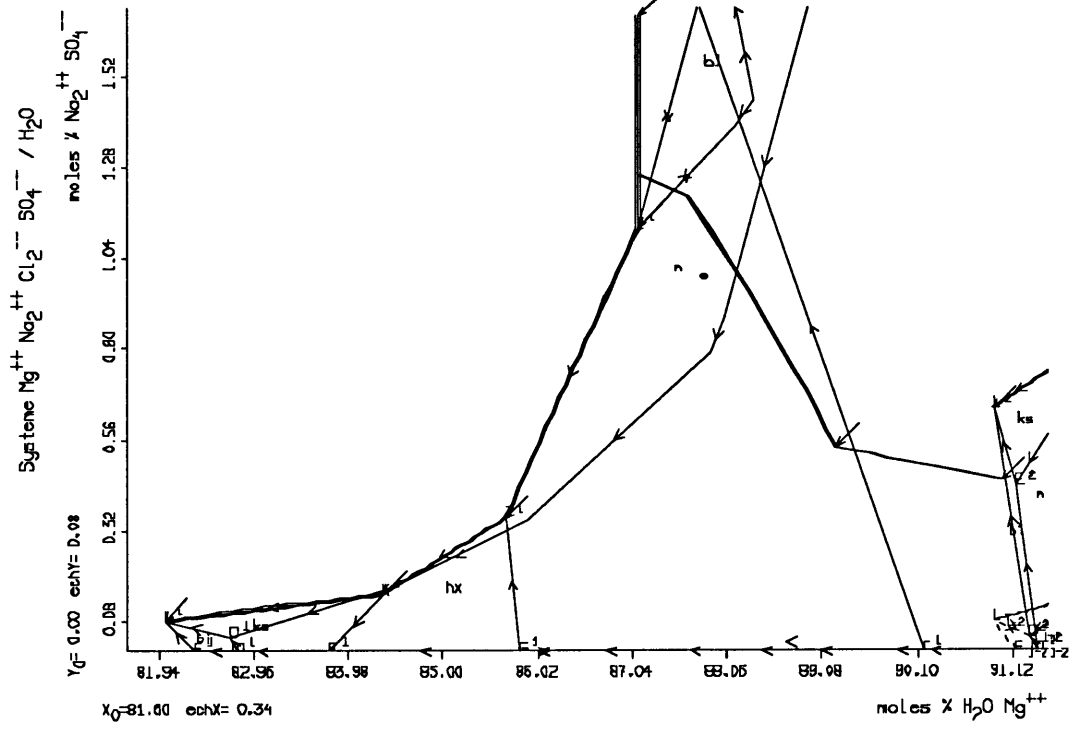


Figure 12



Graphique 9a



Graphique 9b

Mélange c (liste 9, figure 13, graphe 10):

$Mg^{++} = 0,200$, $Na_2^{++} = 3,800$, $Cl_2^{--} = 3,400$, $SO_4^{--} = 0,600$, $H_2O = 92,000$

Liste 9

Ordre des constituants:

Mg⁺⁺ Na₂⁺⁺ Cl₂⁻⁻ SO₄⁻⁻ H₂O

Les bilans matière sont exprimés en moles de constituants de chaque phase. La composition de chaque phase est normée à 100.

====> Composition du liquide initial Liq c

0.2000 3.8000 3.4000 0.6000 92.0000

====> Cheminement dans le domaine des liquides non saturés

---> 10 points calculés dans le domaine

====> Le mélange atteint la nappe halite

Ecart: 0.362824E-04

Composition du liquide actuel Liq':

0.27025 5.13471 4.59421 0.81074 89.19009

Code d'erreur : 0 Erreur quadratique 0.6128E-04

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 0.0000 halite + 74.0062 Liq.' + 25.9938 Vap

====> Cheminement sur la nappe de halite

Ligne à atteindre H G'

---> 88 points calculés sur la nappe

====> Le mélange atteint la ligne H G'

Ecart: 0.522819E-01

Composition du liquide actuel Liq':

0.42030 5.18500 4.34445 1.26085 88.78940

Code d'erreur : 0 Erreur quadratique 0.1018E-02

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 2.6652 halite + 47.5869 Liq.' + 49.7479 Vap

Nappe contigue : thenardite

Composition du liquide actuel Liq':

1.43130 4.39121 4.19681 1.62570 88.35497

Code d'erreur : 0 Erreur quadratique 0.2372E-04

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 5.6271 halite + 0.7457 thenardite + 13.9733 Liq.' + 79.6539 Vap

====> Cheminement sur la ligne G' H

---> 21 points calculés sur la ligne

====> Le melange atteint le point invariant H

Composition du liquide actuel Liq':

1.43130 4.39121 4.19681 1.62570 88.35497

Code d erreur : 0 Erreur quadratique 0.2331E-04

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 8.1572 halite + 3.4515 bloedite + -16.1694 Liq.' +
104.5608 Vap

====> Arret par epuisement du liquide

Code d erreur : 0 Erreur quadratique 0.2559E-05

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 6.8000 halite + 0.4000 thenardite + 1.6000 bloedite +
91.2000 Vap

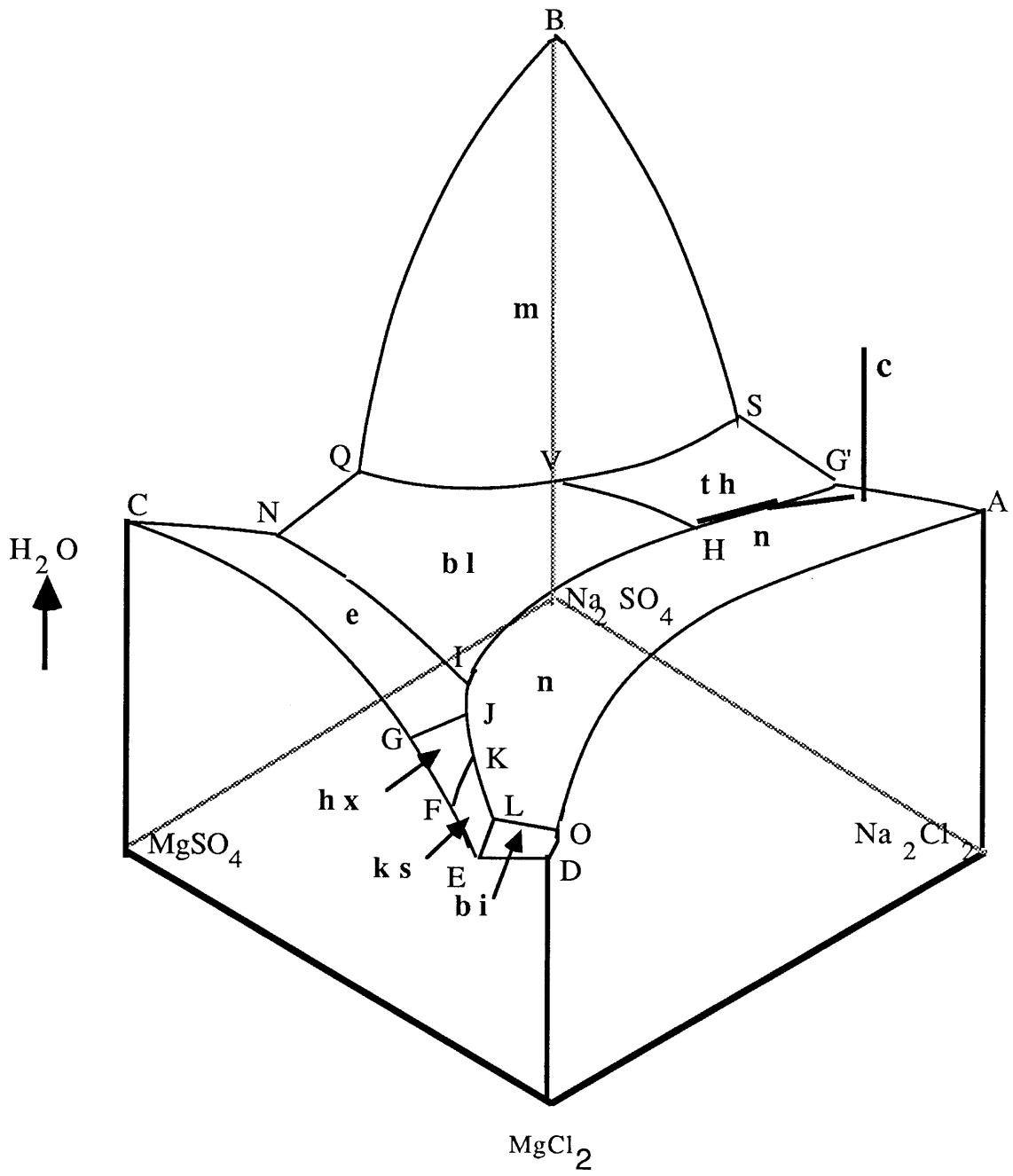
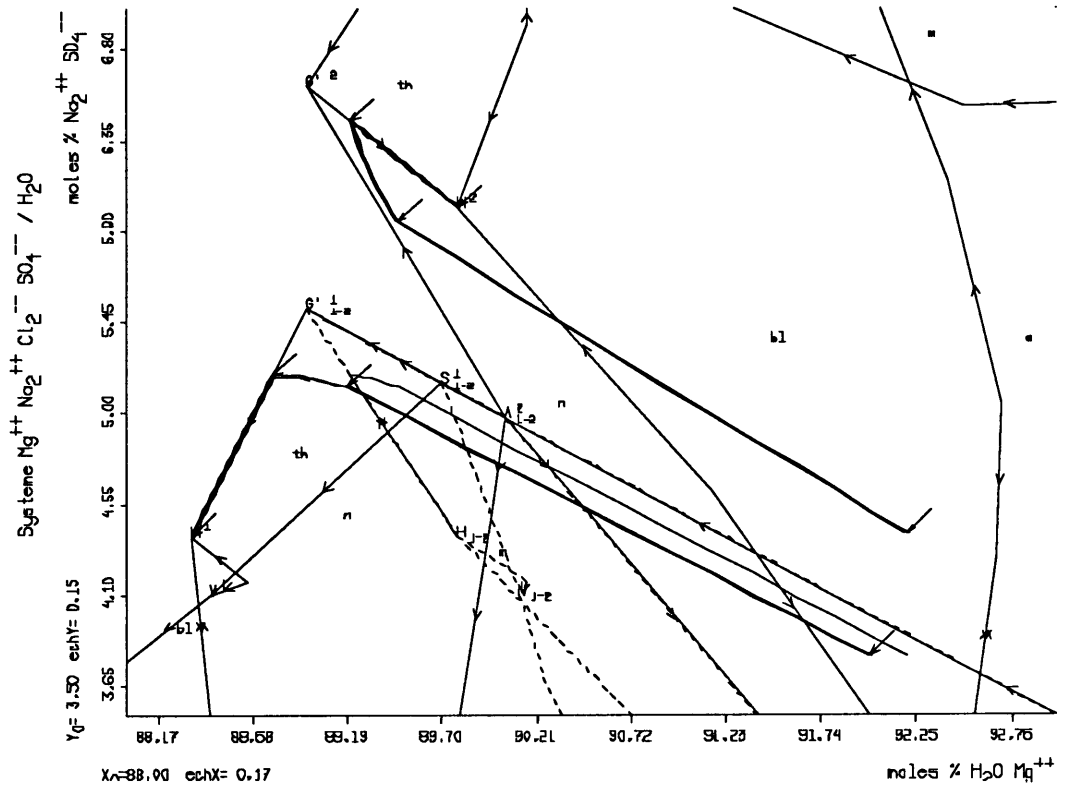


Figure 13



Graphique 10

Mélange d (liste 10, figure 14, graphique 11):

$Mg^{++} = 0,450$, $Na_2^{++} = 4,050$, $Cl_2^{--} = 3,870$, $SO_4^{--} = 0,630$, $H_2O = 91,000$

Liste 10

Ordre des constituants:

Mg⁺⁺ Na₂⁺⁺ Cl₂⁻⁻ SO₄⁻⁻ H₂O

Les bilans matière sont exprimés en moles de constituants de chaque phase. La composition de chaque phase est normée à 100.

====> Composition du liquide initial Liq d

0.4500 4.0500 3.8700 0.6300 91.0000

====> Cheminement dans le domaine des liquides non saturés

---> 10 points calculés dans le domaine

====> Le mélange atteint la nappe halite

Ecart: 0.426234E-04

Composition du liquide actuel Liq':

0.54122 4.87098 4.65449 0.75771 89.17561

Code d'erreur : 0 Erreur quadratique 0.1398E-03

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 0.0000 halite + 83.1455 Liq.' + 16.8545 Vap

====> Cheminement sur la nappe de halite

Ligne à atteindre H G'

---> 138 points calculés sur la nappe

====> Le mélange atteint la ligne H G'

Ecart: 0.783402E-01

Composition du liquide actuel Liq':

1.06747 4.67703 4.25005 1.49447 88.51098

Code d'erreur : 0 Erreur quadratique 0.4427E-03

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 4.1567 halite + 42.1555 Liq.' + 53.6877 Vap

Nappe contigue : thenardite

Composition du liquide actuel Liq':

1.43130 4.39121 4.19681 1.62570 88.35497

Code d'erreur : 0 Erreur quadratique 0.6300E-04

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 5.1011 halite + 0.2378 thenardite + 31.4399 Liq.' + 63.2213 Vap

====> Cheminement sur la ligne G' H

---> 101 points calculés sur la ligne

====> Le melange atteint le point invariant H

Composition du liquide actuel Liq':

1.43130 4.39121 4.19681 1.62570 88.35497

Code d erreur : 0 Erreur quadratique 0.4874E-04

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 5.9078 halite + 1.1005 bloedite + 21.8287 Liq.' +
71.1630 Vap

====> Cheminement sur la ligne H J7

---> 101 points calcules sur la ligne

====> Passage par le point intermediaire J7

====> Cheminement sur la ligne J7 I

---> 25 points calcules

====> Le melange atteint le point invariant I

Composition du liquide actuel Liq':

5.32980 1.12020 4.95500 1.49500 87.10000

Code d erreur : 0 Erreur quadratique 0.1907E-04

Reaction chimique:

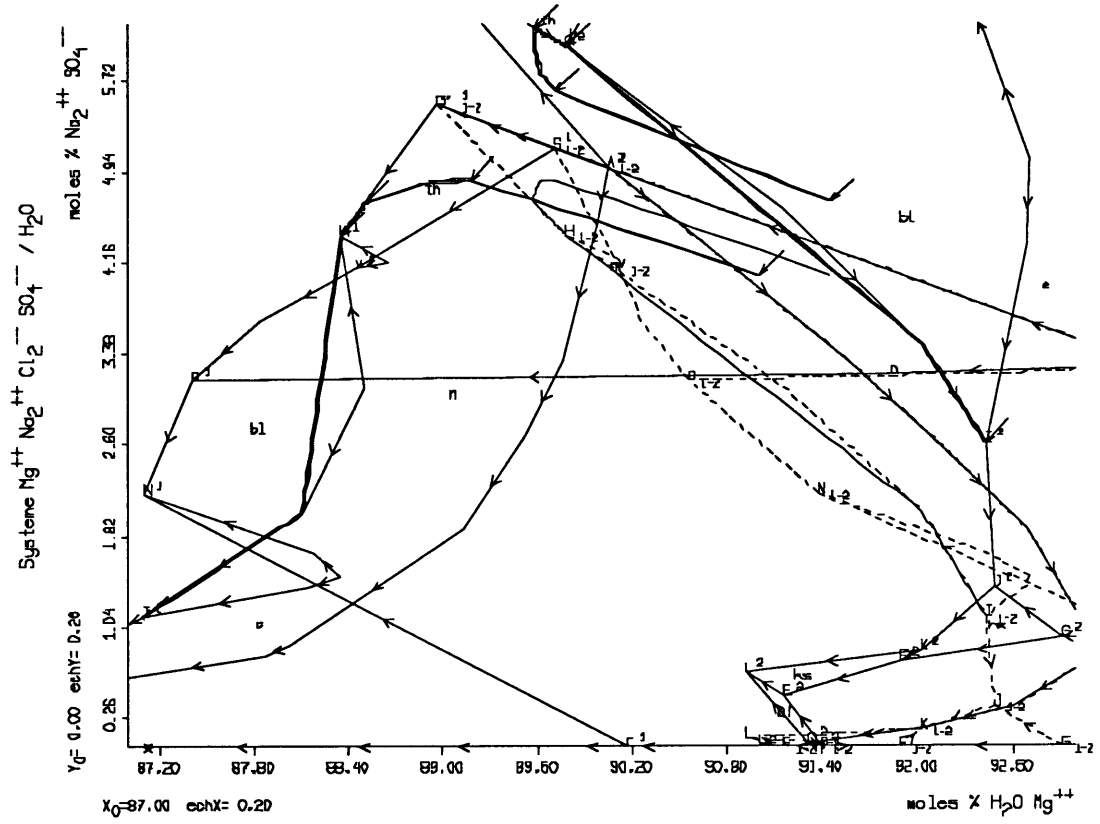
100.00 Liq ---> 8.2052 halite + 6.3016 epsomite + -4.6939 Liq.' +
90.1871 Vap

====> Arret par epuisement du liquide

Code d erreur : 0 Erreur quadratique 0.2047E-04

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 7.7400 halite + 1.4400 bloedite + 2.4300 epsomite
+ 88.3900 Vap



Graphique 11

Mélange e (liste 11, figure 15, graphiques 12a et 12b):

$Mg^{++} = 0,675$, $Na_2^{++} = 3,825$, $Cl_2^{--} = 4,050$, $SO_4^{--} = 0,450$, $H_2O = 91,000$

Liste 11

Ordre des constituants:

Mg⁺⁺ Na₂⁺⁺ Cl₂⁻⁻ SO₄⁻⁻ H₂O

Les bilans matière sont exprimés en moles de constituants de chaque phase. La composition de chaque phase est normée à 100.

====> Composition du liquide initial Liq e

0.6750 3.8250 4.0500 0.4500 91.0000

====> Cheminement dans le domaine des liquides non saturés

---> 10 points calculés dans le domaine

====> Le mélange atteint la nappe halite

Ecart: 0.216423E-04

Composition du liquide actuel Liq':

0.79924 4.52904 4.79546 0.53283 89.34343

Code d'erreur : 0 Erreur quadratique 0.9472E-04

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 0.0000 halite + 84.4550 Liq.' + 15.5450 Vap

====> Cheminement sur la nappe de halite

Ligne à atteindre J7 H

---> 216 points calculés sur la nappe

====> Le mélange atteint la ligne J7 H

Ecart: 0.918826E-01

Composition du liquide actuel Liq':

2.33130 3.53588 4.31346 1.55425 88.26512

Code d'erreur : 0 Erreur quadratique 0.9770E-02

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 5.6024 halite + 28.9531 Liq.' + 65.4445 Vap

Nappe contigue : bloedite

Composition du liquide actuel Liq':

3.92510 2.02200 4.51810 1.42910 88.10570

Code d'erreur : 0 Erreur quadratique 0.6856E-03

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 6.8335 halite + 0.9988 bloedite + 14.0161 Liq.' + 78.1516 Vap

====> Cheminement sur la ligne H J7

---> 25 points calculés sur la ligne

====> Passage par le point intermediaire J7

====> Cheminement sur la ligne J7 I

---> 25 points calcules sur la ligne

====> Le melange atteint le point invariant I

Composition du liquide actuel Liq':

5.32980 1.12020 4.95500 1.49500 87.10000

Code d erreur : 0 Erreur quadratique 0.2107E-04

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 7.5185 halite + 3.2606 epsomite + 5.8673 Liq.' +
83.3536 Vap

====> Cheminement sur la ligne I J

---> 100 points calcules sur la ligne

====> Le melange atteint le point invariant J

====> Reaction de transformation epsomite ---> hexahydril

Composition du liquide actuel Liq':

6.81120 0.35130 6.13430 1.02810 85.67510

Code d erreur : 2 Erreur quadratique 0.3062E+02

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 7.6227 epsomite + 3.6900 hexahydril + 3.8907 Liq.'
+ 84.7967 Vap

---> Les phases sont probablement mal choisies

Composition du liquide actuel Liq':

6.81120 0.35130 6.13430 1.02810 85.67510

Code d erreur : 0 Erreur quadratique 0.2078E-03

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 7.6227 halite + 3.2800 hexahydril + 3.8907 Liq.' +
85.2067 Vap

====> Cheminement sur la ligne J K

---> 100 points calcules sur la ligne

====> Le melange atteint le point invariant K

====> Reaction de transformation hexahydril ---> kieserite

Composition du liquide actuel Liq':

7.67540 0.15180 7.15250 0.67480 84.34550

Code d erreur : 2 Erreur quadratique 0.8165E+02

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 7.6402 hexahydril + 3.4265 kieserite + 3.2140 Liq.' +
85.7193 Vap

---> Les phases sont probablement mal choisies

====> Cheminement sur la ligne K L

---> 125 points calcules sur la ligne

====> Le melange atteint le point invariant L

====> Le point de plus basse cote en eau est atteint

Code d erreur : 0 Erreur quadratique 0.2126E-04

Reaction chimique:

100.00 Liq ---> 7.6500 halite + 1.3500 kieserite + 1.8000
bischofite + 89.2000 Vap

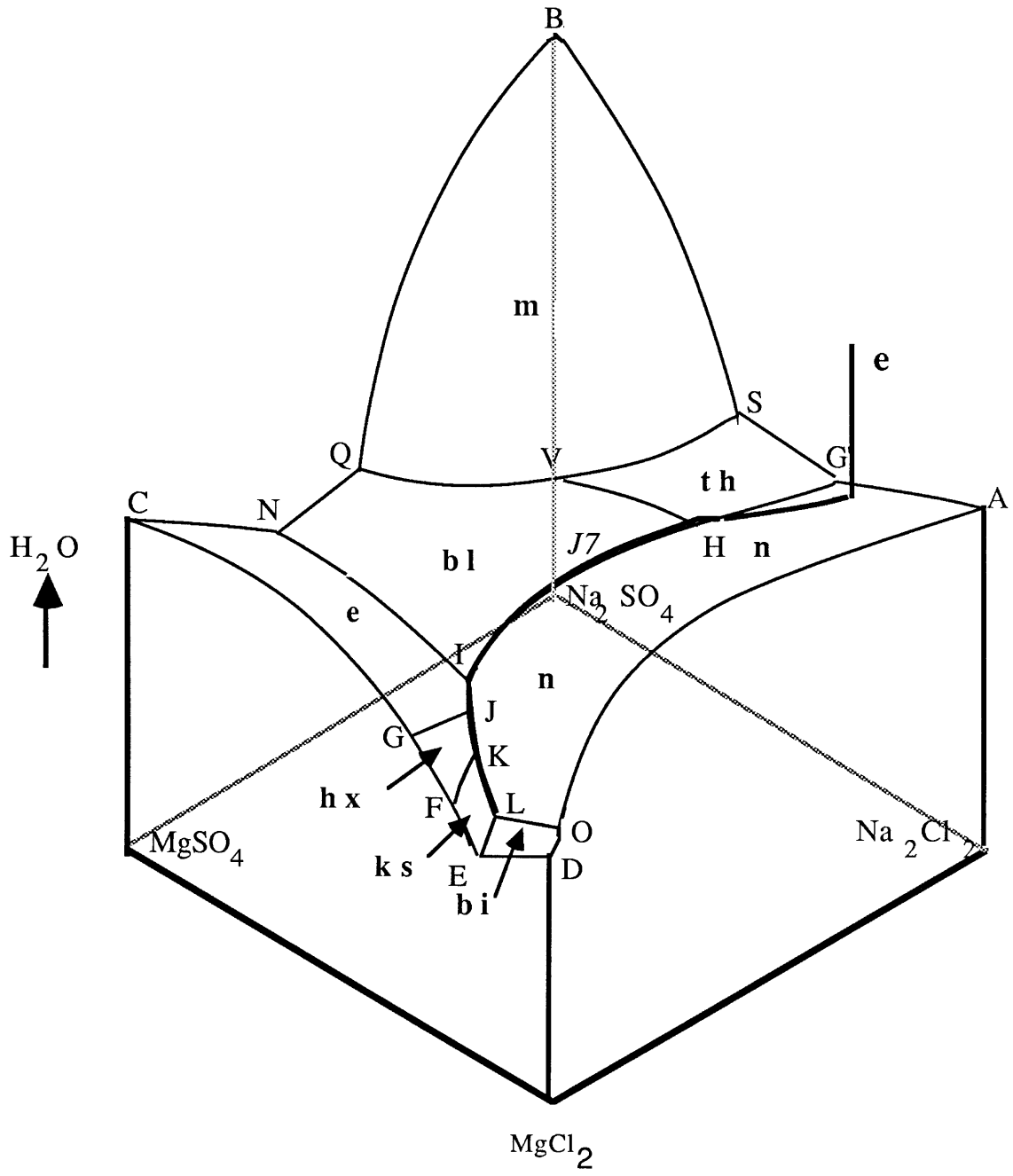
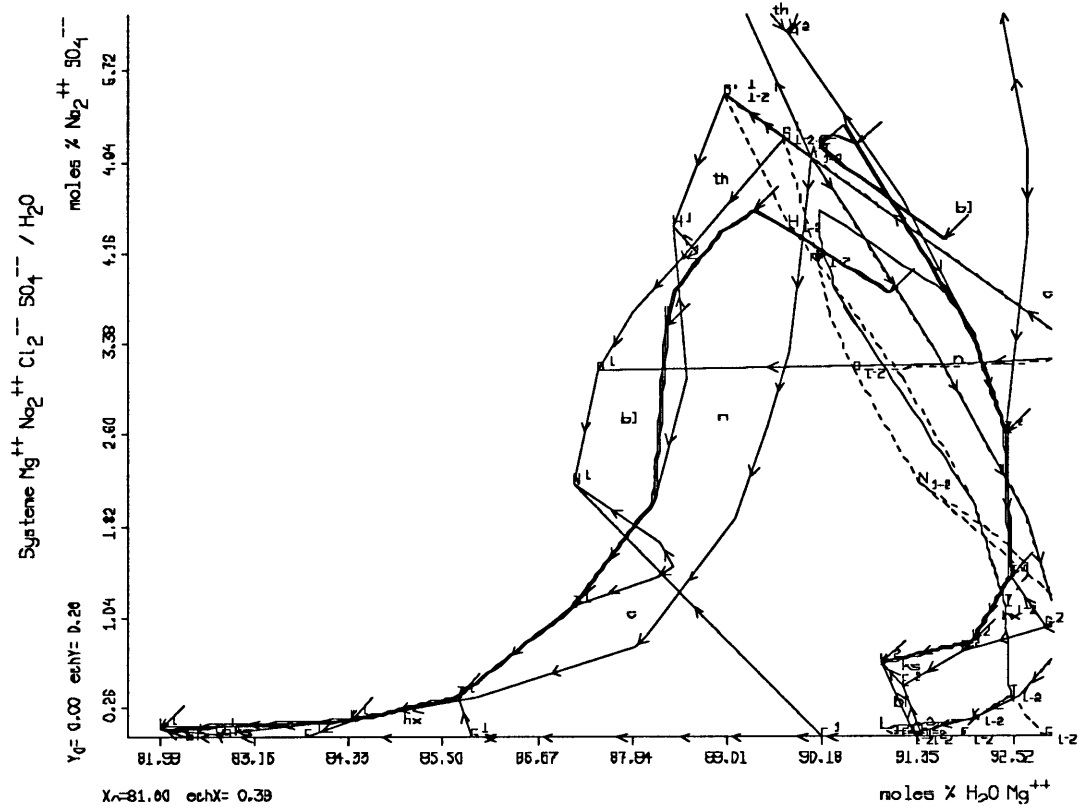
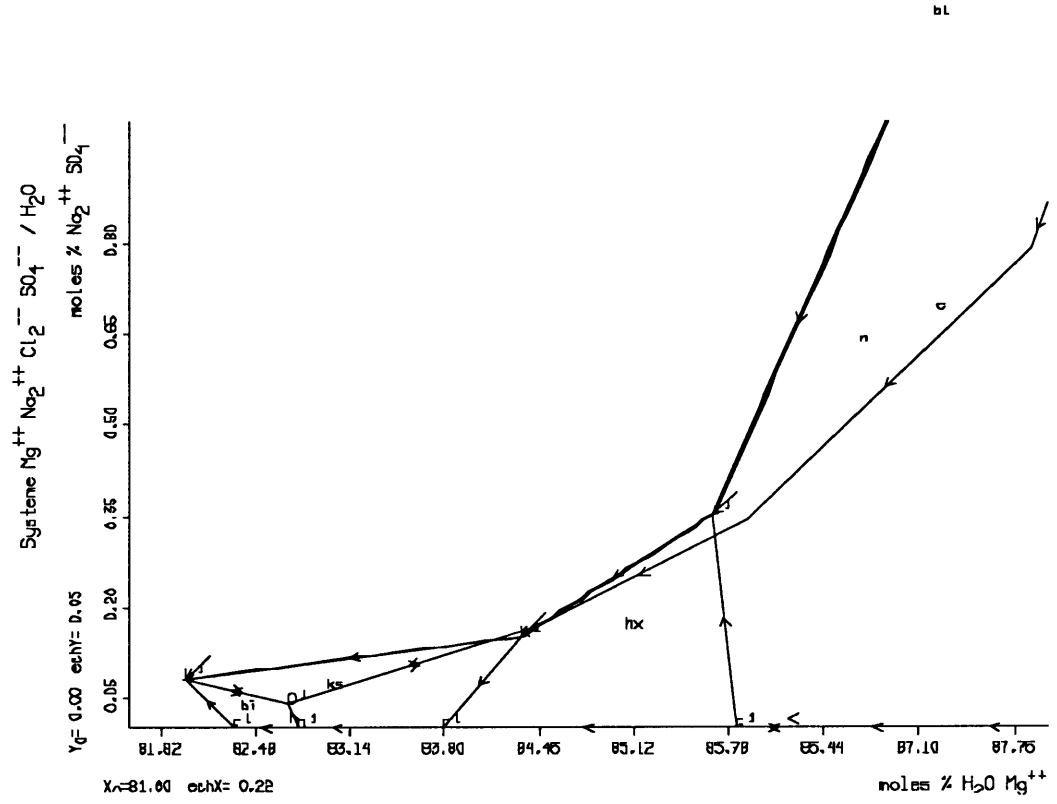


Figure 15



Graphique 12a



Graphique 12b

La figure 16 représente la projection du système sur la base carrée de JANECKE. Le cheminement des cinq mélanges précédents y sont reportés en trait gras : du domaine des liquides non saturés au point L de plus basse cote en eau (mélanges b et e) ou au point d'épuisement du liquide (mélanges a, c et d).

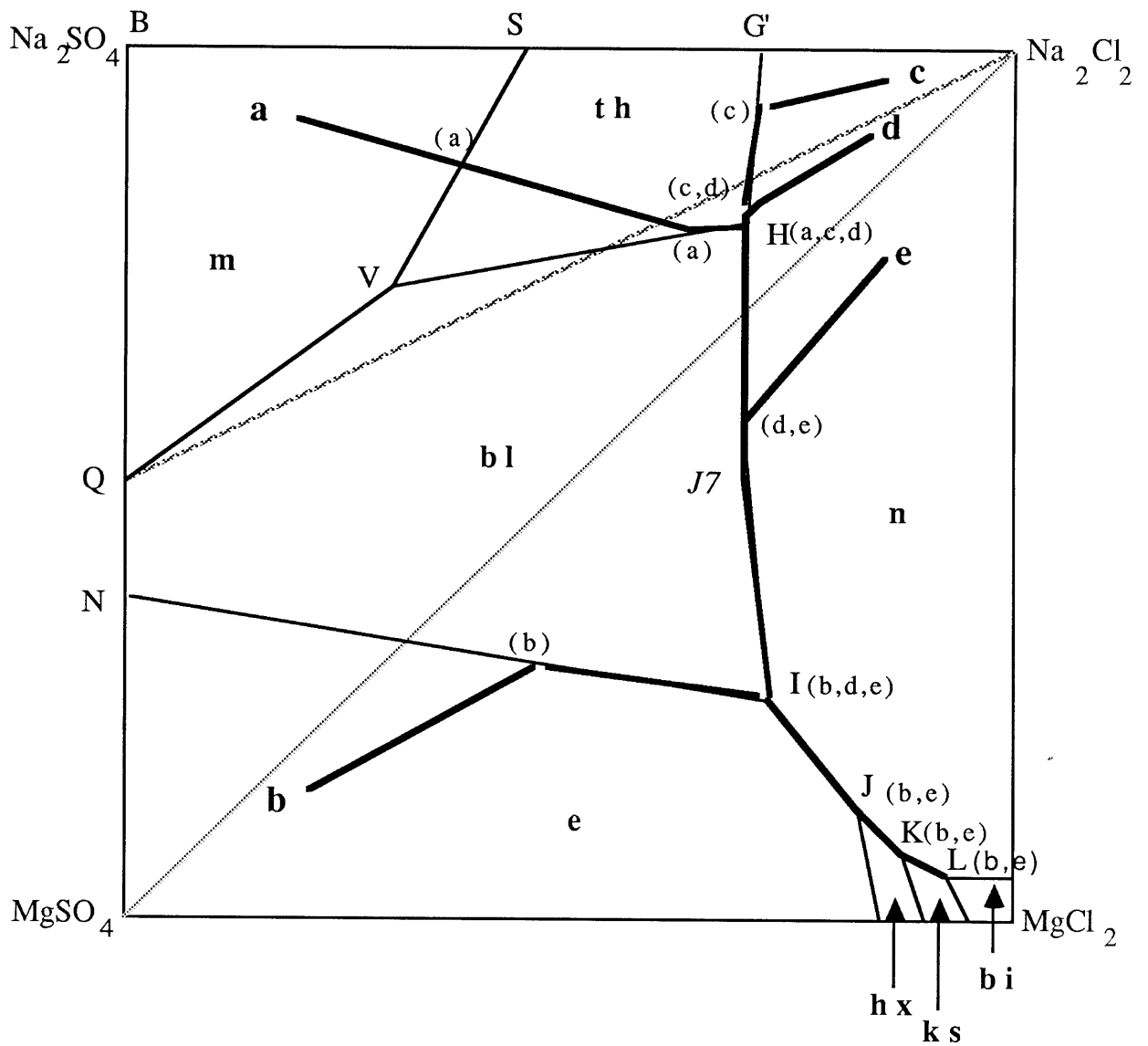


Figure 16

**DPAO : Diagramme de Phases Assisté
par Ordinateur.**

**Représentation et cheminement
isothermes et isobares**

Conclusion

Le problème majeur dans l'exploitation d'un diagramme de phases d'ordre supérieur à trois a été, jusqu'à maintenant, sa représentation dans l'espace à deux ou trois dimensions d'un graphique. Des solutions ont été proposées par divers auteurs; ces solutions reposent toutes sur des transformations numériques des compositions et sont propres à chaque type de système. Nous avons proposé un mode général de représentation, quel que soit le nombre de constituants du système. L'utilisation d'un ordinateur (en élargissant l'emploi de la géométrie dans l'espace à deux ou trois dimensions à un espace de dimension quelconque) a rendu possible la réalisation d'algorithmes généraux pour suivre le cheminement par évaporation isotherme et isobare d'un liquide non saturé.

Tous ces algorithmes traitent des données expérimentales. De la quantité et de la qualité des données dépend la validité des résultats. Les propositions de cheminement, par exemple, devront être confrontées à l'expérience avant toute utilisation réelle: des mesures expérimentales complémentaires pourront être envisagées pour préciser les courbures des différents domaines de variance

**DPAO : Diagramme de Phases Assisté
par Ordinateur.**

**Représentation et cheminement
isothermes et isobares**

Annexe :

Saisie des données [6e]

L'utilisation d'une machine pour le traitement des données passe nécessairement par la constitution d'un fichier, dont la liste 1 est une illustration, et dont l'indispensable mise en forme est fastidieuse, même avec un éditeur performant. De plus, on remarque que pour chaque point expérimental les phases condensées et les contraintes imposées sont identifiées par leur numéro d'ordre dans la liste des noms des phases et des contraintes, ce qui peut être source d'erreurs. Un programme de saisie de données spécifique aux traitements des données de solubilité a été mis au point. Il signale certaines anomalies (par exemple dépassement des limites des programmes,...) et erreur de syntaxe (par exemple, confusion entre le chiffre 0 et la lettre O, confusion entre le chiffre 1 et la lettre minuscule l, absence d'un point décimal ou remplacement de celui-ci par une virgule,...)

Les pages suivantes reproduisent intégralement l'échange utilisateur-machine lors de la saisie d'une partie des données de la liste 1. Le volume des informations a été volontairement réduit

REMARQUE: Dans la pratique, la saisie peut être réalisée en plusieurs fois: seule la partie définissant les paramètres du système et sa représentation doit être saisie en un bloc (liste 12a); les points expérimentaux sont ajoutés au fichier créé précédemment (liste 12b).

REMARQUE: Dans les pages suivantes, les informations saisies par l'utilisateur sont en caractères *italiques*.

Liste 12a

Je vous souhaite bon travail!

Repondez simplement aux questions posees.

Nom du fichier de travail? *donnees*

Creez-vous un nouveau jeu de donnees? *oui*

Titre du dessin (1 a 80 caracteres)?

Systeme Mg⁺⁺ Na₂⁺⁺ Cl₂⁻⁻ SO₄⁻⁻ / H₂O a 25 C sous 1 atm

Reference bibliographique: (Sans limite du nombre de lignes)

(La reference doit etre terminee par le caractere &)?

*J. D'ANS, Die Losungsgleichgewichte der Systeme der Salze
Ozeanischer Salzablagerungen 2545 Kali-Forschung
sanstalt*

Verl. ges. F. Ackerbau 1933

H. AUTENRIETH et G.BRAUNE

Die Losungsgleichgewichte des reziproken Salzpaares

Na₂Cl₂-MgSO₄-H₂O bei Sattung an NaCl

Kali u steinsalz 1960 b

&

Nombre de constituants du systeme dans les donnees? (
 ---> Cette valeur doit etre numerique et positive

Nombre de constituants du systeme dans les donnees? **5**

Nombre de constituants du systeme dans la representation? **5**

FORMULES DES CONSTITUANTS DANS LES DONNEES:

Formule du constituant no. 1 (1 a 8 caracteres)? **MgCl2**
 Formule retenue: MgCl2 Est-ce correct? **oui**

Formule du constituant no. 2 (1 a 8 caracteres)? **NaCl**
 Formule retenue: NaCl Est-ce correct? **non**

Formule du constituant no. 2 (1 a 8 caracteres)? **Na2Cl2**
 Formule retenue: Na2Cl2 Est-ce correct? **oui**

Formule du constituant no. 3 (1 a 8 caracteres)? **MgSO4**
 Formule retenue: MgSO4 Est-ce correct? **oui**

Formule du constituant no. 4 (1 a 8 caracteres)? **Na2SO4**
 Formule retenue: Na2SO4 Est-ce correct? **oui**

Formule du constituant no. 5 (1 a 8 caracteres)? **H2O**
 Formule retenue: H2O Est-ce correct? **oui**

FORMULES DES CONSTITUANTS DANS LA REPRESENTATION:

Formule du constituant no. 1 (1 a 8 caracteres)? **Mg++**
 Formule retenue: Mg++ Est-ce correct? **oui**

Formule du constituant no. 2 (1 a 8 caracteres)? **Na2++**
 Formule retenue: Na2++ Est-ce correct? **oui**

Formule du constituant no. 3 (1 a 8 caracteres)? **Cl2--**
 Formule retenue: Cl2-- Est-ce correct? **oui**

Formule du constituant no. 4 (1 a 8 caracteres)? **SO4--**
 Formule retenue: SO4-- Est-ce correct? **oui**

Formule du constituant no. 5 (1 a 8 caracteres)? **H2O**
 Formule retenue: H2O Est-ce correct? **oui**

Unite de composition dans la representation (10 caracteres maximum)? **moles**

Passage a la composition en Mg++

Contribution en MgCl2

---> Cette valeur doit etre numerique

Contribution en MgCl2 **1**

Contribution en Na2Cl2 **0**

Contribution en MgSO4 **1**

Contribution en Na2SO4 **0**

Contribution en H2O **0**

Mg++ = 1.0000 * MgCl2
 + 1.0000 * MgSO4

Est-ce correct? *oui*

Passage a la composition en Na2++

Contribution en MgCl2	0
Contribution en Na2Cl2	1
Contribution en MgSO4	0
Contribution en Na2SO4	1
Contribution en H2O	0

$$\text{Na2++} = 1.0000 * \text{Na2Cl2} \\ + 1.0000 * \text{Na2SO4}$$

Est-ce correct? *oui*

Passage a la composition en Cl2--

Contribution en MgCl2	1
Contribution en Na2Cl2	1
Contribution en MgSO4	0
Contribution en Na2SO4	0
Contribution en H2O	0

$$\text{Cl2--} = 1.0000 * \text{MgCl2} \\ + 1.0000 * \text{Na2Cl2}$$

Est-ce correct? *oui*

Passage a la composition en SO4--

Contribution en MgCl2	0
Contribution en Na2Cl2	0
Contribution en MgSO4	1
Contribution en Na2SO4	1
Contribution en H2O	0

$$\text{SO4--} = 1.0000 * \text{MgSO4} \\ + 1.0000 * \text{Na2SO4}$$

Est-ce correct? *oui*

Passage a la composition en H2O

Contribution en MgCl2	0
Contribution en Na2Cl2	0
Contribution en MgSO4	0
Contribution en Na2SO4	0
Contribution en H2O	0

Est-ce correct? *non*

Passage a la composition en H2O

Contribution en MgCl2	0
Contribution en Na2Cl2	0
Contribution en MgSO4	0
Contribution en Na2SO4	0
Contribution en H2O	1

$$\text{H2O} = 1.0000 * \text{H2O}$$

Est-ce correct? *oui*

Nombre total de phases differentes? **9**

Nombre de phases cristallines? **8**

(Les formules des phases cristallines doivent figurer en debut de liste)?

Formule de la phase no. 1 (1 a 16 caracteres)? **Halite**

Formule retenue: Halite Est-ce correct? **oui**

Formule de la phase no. 2 (1 a 16 caracteres)? **Thenardite**

Formule retenue: Thenardite Est-ce correct? **oui**

Formule de la phase no. 3 (1 a 16 caracteres)? **Mirabilite**

Formule retenue: Mirabilite Est-ce correct? **oui**

Formule de la phase no. 4 (1 a 16 caracteres)? **Bloedite**

Formule retenue: Bloedite Est-ce correct? **oui**

Formule de la phase no. 5 (1 a 16 caracteres)? **Epsomite**

Formule retenue: Epsomite Est-ce correct? **oui**

Formule de la phase no. 6 (1 a 16 caracteres)? **Hexahydrite**

Formule retenue: Hexahydrite Est-ce correct? **oui**

Formule de la phase no. 7 (1 a 16 caracteres)? **Kieserite**

Formule retenue: Kieserite Est-ce correct? **oui**

Formule de la phase no. 8 (1 a 16 caracteres)? **Bischofite**

Formule retenue: Bischofite Est-ce correct? **oui**

Formule de la phase no. 9 (1 a 16 caracteres)? **Liq**

Formule retenue: Liq Est-ce correct? **oui**

Nombre total de relations differentes dans la representation

Le caractere de metastabilite doit etre represente
par la relation (m) et n'est pas compte comme isoplethe? **30**

---> Cette valeur doit etre inferieure ou egale a 17

Nombre total de relations differentes dans la representation

Le caractere de metastabilite doit etre represente
par la relation (m) et n'est pas compte comme isoplethe? **1**

Nombre d'isoplethes differentes

(Les isoplethes doivent figurer en fin de liste)? **0**

Formule de la relation no. 1 (1 a 16 caracteres)? **Se+=Se-**

Formule retenue: Se+=Se- Est-ce correct? **oui**

Nombre de phases communes a tous les points

(Ces phases sont les dernieres de la liste)?

Halite Thenardite Mirabilite Bloedite

Epsomite Hexahydrite Kieserite Bischofite

Liq

1

Nombre de relations communes a tous les points

(Ces relations sont les dernieres de la liste)?

Se+=Se-

INOUVEAU POINT EXPERIMENTAL:
-----Symbole d'identification du point (1 ou 2 caracteres)
.....

(Symbole d'insertion d'une ligne de commentaire /)

(Symbole de fin de lecture des points &)? &

Vous avez termine!
-----**Liste 12b**Je vous souhaite bon travail!

Repondez simplement aux questions posees.

Nom du fichier de travail? *donnees*Creez-vous un nouveau jeu de donnees? *non*

Nombre de phases communes a tous les points

(Ces phases sont les dernieres de la liste)?

Halite Thenardite Mirabilite Bloedite

Epsomite Hexahydrite Kieserite Bischofite

Liq

I

Nombre de relations communes a tous les points

(Ces relations sont les dernieres de la liste)?

Se+=Se-

INOUVEAU POINT EXPERIMENTAL:
-----Symbole d'identification du point (1 ou 2 caracteres)
.....

(Symbole d'insertion d'une ligne de commentaire /)

(Symbole de fin de lecture des points &)? /

Ligne de commentaire (78 caracteres maximum)?

Point invariant quaternaireNOUVEAU POINT EXPERIMENTAL:
-----Symbole d'identification du point (1 ou 2 caracteres)
.....

(Symbole d'insertion d'une ligne de commentaire /)

(Symbole de fin de lecture des points &)?

---> Ce symbole ne peut pas etre vide

Symbole d'identification du point (1 ou 2 caracteres)
.....

(Symbole d'insertion d'une ligne de commentaire /)
 (Symbole de fin de lecture des points &)? V

Composition du point:

.....

Composition en Mg++ ? **1.6717**

Composition en Na2++ ? **4.1040**

Composition en Cl2-- ? **1.7690**
 ---> Cette valeur doit etre numerique

Composition en Cl2-- ? **1.7690**

Composition en SO4-- ? **4.0067**

Composition en H2O ? **88.4436**

COMPOSITION DU POINT V :

Mg++	1.6717
Na2++	4.1040
Cl2--	1.7690
SO4--	4.0067
H2O	88.4436

Est-ce correct? **oui**

Phases en equilibre:

.....

La phase Halite est-elle en equilibre? **non**

La phase Thenardite est-elle en equilibre? **oui**

La phase Mirabilite est-elle en equilibre? **oui**

La phase Bloedite est-elle en equilibre? **oui**

La phase Epsomite est-elle en equilibre? **non**

La phase Hexahydrate est-elle en equilibre? **non**

La phase Kieserite est-elle en equilibre? **non**

La phase Bischofite est-elle en equilibre? **non**

PHASES EN EQUILIBRE AU POINT V :

Thenardite	Mirabilite	Bloedite	Liq
------------	------------	----------	-----

Est-ce correct? **oui**

Relations imposees:

.....

RELATIONS IMPOSEES AU POINT V :

Se+=Se-
 Est-ce correct? **oui**

NOUVEAU POINT EXPERIMENTAL:

Symbole d'identification du point (1 ou 2 caracteres)

.....

(Symbole d'insertion d'une ligne de commentaire /)

(Symbole de fin de lecture des points &)? &

Vous avez termine!

**DPAO : Diagramme de Phases Assisté
par Ordinateur.**

**Représentation et cheminement
isothermes et isobares**

Bibliographie

[1] R. BERTHON: *Représentation des équilibres de solubilités et utilisation des diagrammes*; Gauthier-Villars 1962

[2] J. d'ANS; Die Lösungsgleichgewichte der System der Salze Ozeanischer Salzablagerungen 25-45 *Kali-Forschung sanstalt*: Verl. ges. Ackerbau 1933

[3] H. AUTENRIETH; et G. BRAUNE Die Lösungsgleichgewichte der raziproken Salzpaares $\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ bei Saltigung an NaCl unter besonderer Berücksichtigung des metastabilen Bereicks Kali u. Steinsalz : 1960, **33**, 15-30

[4] E. JANECKE: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1906, **51**, 13

[5] F. TABARIES Compilation, codage et transposition des données de solubilité des systèmes complexes eau-sels des saumures marines: *Rapport de stage de DEA*, Marseille-Toulon 1986

**Diagramme de phases assisté par ordinateur:
Représentation séquentielle:**

[6a] A. SEBAOUN: 10° *Journées d'études des équilibres entre phases*; Tours, Mars 1984

[6b] J. MUSSO et A. SEBAOUN: 10° *Journées d'études des équilibres entre phases*; Tours, Mars 1984

[6c] A. SEBAOUN et J. MUSSO: *First CODATA symposium* Paris Septembre 1985

[6d] F. TABARIES, J. MUSSO et A. SEBAOUN: 12° *Journées d'études des équilibres entre phases*; Bordeaux, mars 1986

[6e] J. MUSSO et A. SEBAOUN: 12° *Journées d'études des équilibres entre phases*; Bordeaux 1986

[6f] J. MUSSO et A. SEBAOUN Diagramme de phases assisté par ordinateur
I.Représentation séquentielle *J.chim. phys.* 1989, **86**, **5**, 1049-1060

**Diagramme de phases assisté par ordinateur:
Cheminement et bilan matière:**

[7a] A. SEBAOUN et J. MUSSO: 11° *Journées d'études des équilibres entre phases*; Marseille, Mars 1985

[7b] A. SEBAOUN:et J. MUSSO: *Second CODATA symposium* Paris Septembre 1985

[7c] J. MUSSO et A. SEBAOUN: 13° *Journées d'études des équilibres entre phases*; Lyon, Mars 1987

[7d] A. SEBAOUN: 15° *Journées d'études des équilibres entre phases*; Grenoble, Mars 1989

[7e] J. MUSSO et A. SEBAOUN Diagramme de phases assisté par ordinateur
II.Cheminement, bilan matière *J.chim. phys.* 1989, **86**, **5**, 1061-1069

Diagramme de phases assisté par ordinateur
Représentation séquentielle, cheminement et bilan matière:

[8a] J. MUSSO et A. SEBAOUN: *CALPHAD XVI IRSEE* (RFA) Mai 1987

[8b] J. MUSSO et A. SEBAOUN: *Congrès Société Française de Chimie*, Nice, Septembre 1988

[9a] V.N. LODOCHNIKOV Méthodes les plus simples de représentation des systèmes à plusieurs composants; *Isvest. Instit. Fisiko-Kimich. analiz Akad. nauk. SSSR*, 1924, 2

[9b] V.N. LODOCHNIKOV Méthodes les plus simples de représentation des systèmes à plusieurs composants *Isvest. Instit. Fisiko-Kimich. analiz Akad. nauk. SSSR*, 1926, 1

[10] G. GOLUB Numerical methods for solving linear squares problems
Numerische Mathematik, 1965, 7, 3, 206-216

[11] R. MOLLA Bilan matière dans les diagrammes de phases informatisés en repère séquentiel: *Rapport de stage de DEA*, Marseille-Toulon 1987

[12a] R. TENU: Contribution à l'étude du système quinaire H_2O - $BaCl_2$ - $SrCl_2$ - $CaCl_2$ - $NaCl$; *Thèse de Doctorat de spécialité*, Lyon mars 1977

[12b] R. TENU: Etude thermodynamique des équilibres solide-liquide dans le système quinaire H_2O - $NaCl$ - $CaCl_2$ - $SrCl_2$ - $BaCl_2$; *Thèse de Doctorat d'Etat*, Lyon avril 1982