

## KURZE MITTEILUNGEN

*Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht  
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen*

**Solution graphique de problèmes de cristallisation simples\*****Summary**

The solubility of a salt is often indicated in grams of anhydrous salt per 100 g of water. The solubility polytherm expressed in these units allows to read directly on the diagram the amount of salt which can be crystallized out by variation of the temperature, provided that the salt crystallizes in the anhydrous form. Otherwise, or if the solubility is given in grams of anhydrous salt per 100 g of solution, the problem had to be solved hitherto by a numerical calculus. By the graphical methods outlined in this article, the results can be obtained simply and rapidly with sufficient accuracy.

La solubilité d'un sel est indiquée ordinairement en grammes de sel anhydre pour 100 g d'eau ou pour 100 g de solution. Les polythermes de solubilité établies avec ces coordonnées ne permettent pas de trouver directement

\* Reçu le 23 novembre 1964.

la quantité de sel qui cristallise à partir d'une solution donnée, par variation de température uniquement, sauf lorsque le sel cristallise à l'état anhydre et que la solubilité est indiquée pour 100 g d'eau. Dans les autres cas, on est obligé de faire un calcul numérique. Les méthodes ci-dessous permettent d'obtenir les résultats graphiquement avec une précision suffisante.

**1. La solubilité est indiquée en g de sel anhydre pour 100 g d'eau; le sel cristallisé est hydraté**

Soit :

- (S) : poids moléculaire du sel S ;  
(S,  $n\text{H}_2\text{O}$ ) : poids moléculaire du sel S,  $n\text{H}_2\text{O}$  ;  
( $\text{H}_2\text{O}$ ) : poids moléculaire de  $\text{H}_2\text{O}$  ;

$a = g$  de S pour 100 g  $H_2O$  (solution A initiale, saturée ou non),

$b = g$  de S pour 100 g  $H_2O$  (solution finale H, saturée en sel hydraté  $S, nH_2O$ ),

$a > b$ .

$x =$  quantité de S cristallisant sous forme de  $S, nH_2O$ ;

$y =$  quantité de  $S, nH_2O$  cristallisé;

$z = g$  d'eau de cristallisation dans  $y g$  de  $S, nH_2O$ .

En partant d'une solution avec  $a g$  S et 100 g  $H_2O$ , on obtient, par cristallisation à  $t_1^0$ :

$$y = \frac{(S, nH_2O)}{(S)} \cdot x, \quad (1)$$

$$z = \frac{n(H_2O)}{(S)} \cdot x. \quad (2)$$

La quantité d'eau restant en solution est:

$$100 - z = 100 - \frac{n(H_2O) \cdot x}{(S)}. \quad (3)$$

Rappelons que 100 g  $H_2O$  dissolvent, à  $t_1^0$ ,  $b g$  S; la quantité de S dans la solution restante est donc:

$$\frac{b}{100} \left[ 100 - \frac{n(H_2O) \cdot x}{(S)} \right] = u. \quad (4)$$

Le bilan de S exige:

$$a = x + u. \quad (5)$$

En remplaçant dans l'équation (5)  $u$  par sa valeur donnée par (4), on trouve

$$x = \frac{100(a-b)}{100 - n(H_2O)b/(S)} = \frac{[100(S)/n(H_2O)](a-b)}{[100(S)/n(H_2O)] - b}. \quad (6)$$

L'expression

$$100(S)/n(H_2O) = p \quad (7)$$

donne le point représentatif  $P$  du sel hydraté  $S, nH_2O$  dans les coordonnées choisies; on a en effet:

$$\begin{aligned} n(H_2O) g H_2O &\rightarrow (S) g S, \\ 100 g H_2O &\rightarrow \frac{(S)}{n(H_2O)} \cdot 100 = p g S. \end{aligned} \quad (8)$$

La quantité de S obtenue sous forme de sel hydraté vaut donc:

$$x = \frac{p(a-b)}{p-b}, \quad (9)$$

et la quantité de sel hydraté cristallisé est par conséquent

$$y = \frac{(S, nH_2O) \cdot p \cdot (a-b)}{(S) \cdot (p-b)}. \quad (10)$$

L'expression (9) transformée en

$$x/p = (a-b)/(p-b) \quad (11)$$

permet de déduire la construction graphique donnée par la fig. 1. On admet qu'on atteint l'équilibre de saturation:

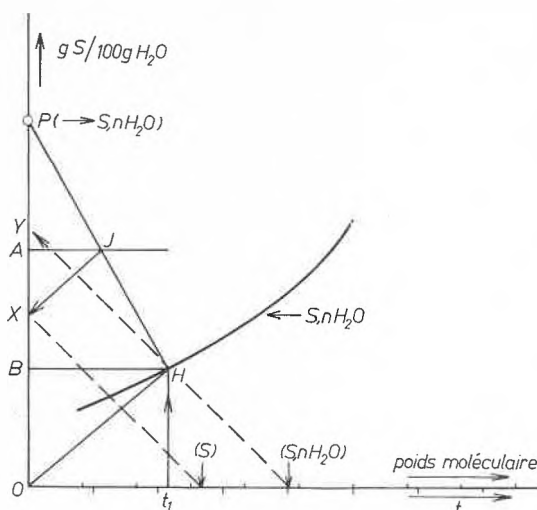


Fig. 1

le point  $H$ , représentant la solution saturée à  $t_1^0$ , est donc situé sur une des branches de la polytherme de solubilité. On porte sur l'ordonnée les valeurs de  $a$  (point  $A$ ), de  $b$  ( $=B$ ) et  $p$  ( $=P$ ); le point  $B$  est défini par la température de cristallisation  $t_1$ . On trace la droite  $PH$  et détermine l'intersection  $J$  avec la parallèle à l'abscisse par  $A$ ; on dessine la droite  $HO$  et tire une parallèle à cette droite par  $J$ ; son intersection avec l'ordonnée donne la valeur cherchée de  $x$  ( $=$  point  $X$ ). On voit en effet que

$$\frac{HJ}{HP} = \frac{OX}{OP} = \frac{x}{p} \quad (\text{triangles semblables } PHO \text{ et } PJX) \quad (12)$$

et

$$\frac{HJ}{HP} = \frac{BA}{BP} = \frac{a-b}{p-b} \quad (\text{triangles } PHB \text{ et } PJA). \quad (13)$$

Le segment  $OX$  représente donc la valeur cherchée de  $x$ .

Pour trouver  $y$ , on utilise une construction auxiliaire en se basant sur l'expression (14) tirée de (1):

$$x/y = (S)/(S, nH_2O). \quad (14)$$

En partant des poids moléculaires comme seconde échelle de l'abscisse, on trace, par le point représentatif  $(S, nH_2O)$ , la parallèle à la droite  $\overline{X(S)}$ ; son intersection avec l'ordonnée donne la valeur de  $y$  (point  $Y$ ).

## 2. La solubilité est indiquée en g de sel anhydre pour 100 g de solution

### 2.1. Le sel cristallisé est hydraté

Soit:

$a = g$  de S pour 100 g de solution A initiale (saturée ou non),

$b = g$  de S pour 100 g de solution finale H (saturée en sel hydraté  $S, nH_2O$ ).

Quantité d'eau dans 100 g de solution A:  $100 - a$ .  
 Quantité d'eau dans 100 g de solution H:  $100 - b$ .

En partant de 100 g de solution A, on cristallise  $y$  g de sel  $S, nH_2O$  renfermant  $x$  g de S.

La quantité d'eau retirée sous forme d'eau de cristallisation est :

$$z = \frac{n(H_2O)}{(S)} \cdot x. \quad (1)$$

La quantité d'eau restant en solution est :

$$100 - a - n(H_2O) \cdot x / (S). \quad (2)$$

A  $t_1^0$ ,  $(100 - b)$  g  $H_2O$  dissolvent  $b$  g de S (= solution H); la quantité de S dans la solution finale est

$$\frac{b}{100 - b} [100 - a - n(H_2O) \cdot x / (S)] = u. \quad (3)$$

En se basant sur le bilan de S

$$a = x + u \quad (4)$$

on obtient :

$$x = \frac{100(a - b) \cdot (S)}{100(S) - [(S) + n(H_2O)] b}, \quad (5)$$

où

$$(S) + n(H_2O) = (S, nH_2O). \quad (6)$$

En divisant les deux membres de l'équation (5) par  $(S, nH_2O)$ , on obtient :

$$x = \frac{(a - b) \cdot 100(S) / (S, nH_2O)}{100(S) / (S, nH_2O) - b}. \quad (7)$$

Rappelons que

$(S, nH_2O)$  g de sel hydraté  $\rightarrow$  (S) g de sel anhydre; d'où

$$100 \text{ g sel hydraté} \rightarrow \frac{(S)}{(S, nH_2O)} \cdot 100 = q. \quad (8)$$

Dans les coordonnées utilisées (g S pour 100 g  $(S + H_2O)$ ), l'expression (8) donne le point figuratif Q du sel hydraté, situé sur l'ordonnée. En introduisant q dans la relation (7), on obtient :

$$x = \frac{q(a - b)}{q - b} \quad (9)$$

et

$$x/q = (a - b)/(q - b). \quad (10)$$

La résolution graphique de l'équation (10) permet de trouver  $x$  et ensuite  $y$  par une construction analogue à celle utilisée pour le problème précédent (voir fig. 2, construction en trait plein).

### 2.2. On cristallise un sel anhydre

Soit :

$a = g$  de S pour 100 g de solution A initiale (saturée ou non),

$c = g$  de S dans solution finale H', saturée en un sel anhydre.

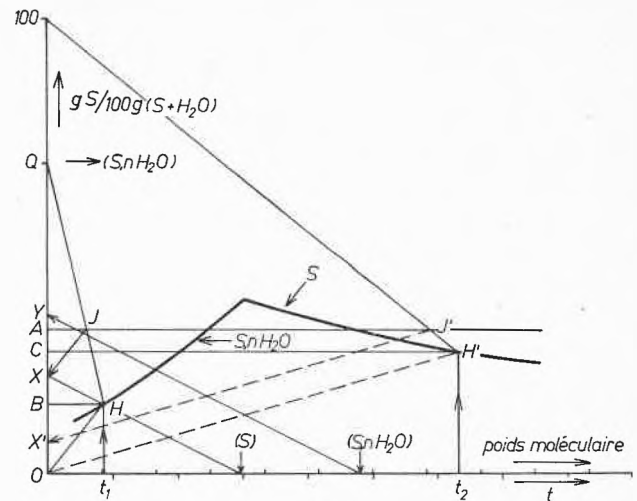


Fig. 2

La solution initiale contient  $(100 - a)$  g  $H_2O$  qui restent entièrement en solution après cristallisation de  $x'$  g de sel anhydre.

A  $t_2^0$ ,  $(100 - c)$  g  $H_2O$  dissolvent  $c$  g de S (= solution H'); la quantité de S dissoute par  $(100 - a)$  g  $H_2O$  est donc :

$$\frac{c}{100 - c} \cdot (100 - a) = u'. \quad (1)$$

Le bilan de S

$$a = x' + u' \quad (2)$$

conduit à

$$x' = \frac{100(a - c)}{100 - c} \quad (3)$$

d'où

$$x'/100 = (a - c)/(100 - c) \quad (4)$$

la valeur de 100 marque le point représentatif du sel anhydre S dans les coordonnées choisies (g sel anhydre pour 100 g  $[S + H_2O]$ ); l'échelle de l'ordonnée s'arrête d'ailleurs à cette valeur. Dans la fig. 2, la construction de  $x'$  est indiquée en traits interrompus (on a admis que le sel anhydre cristallise par élévation de la température; dans le cas contraire, le principe de la construction reste le même). On relie le point représentant la solution saturée finale avec le point 100 de l'ordonnée, trouve l'intersection  $J'$  avec la parallèle à l'abscisse par A (A donne la concentration de la solution initiale) et trouve  $x'$  en traçant la parallèle à  $H'O$  par  $J'$ .

### 2.3. Il y a cristallisation de glace

Pour que cette étude soit complète, considérons encore le cas où il y a cristallisation de glace par refroidissement d'une solution diluée.

On a 100 g de solution diluée D avec  $d$  g de S et  $(100 - d)$  g  $H_2O$ ; par refroidissement à  $-t_2^0$ , on obtient  $v$  g glace.

Il reste  $(100 - v)$  g de solution G avec  $d$  g de S et  $(100 - d - v)$  g  $H_2O$ .

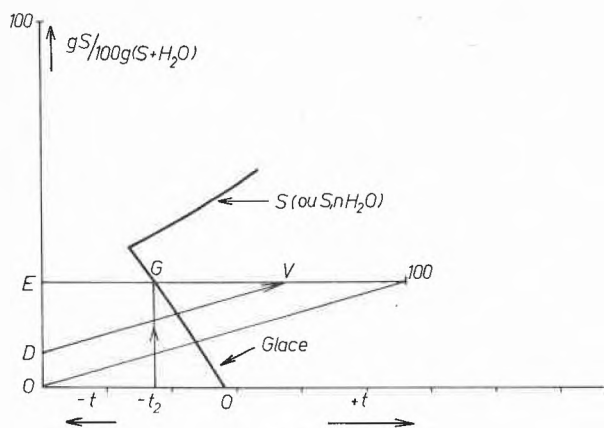


Fig. 3

Le point figuratif de la solution G est situé sur la branche cryoscopique de la polytherme de solubilité. Dans les coordonnées du diagramme, la composition de la solution G est  $e$  g de S et  $(100 - e)$  g  $H_2O$ .

On a donc pour

$$d \text{ g S} \rightarrow (100 - d - v) \text{ g H}_2\text{O}$$

$$e \text{ g S} \rightarrow \frac{(100 - d - v) \cdot e}{d} = (100 - e) \text{ g H}_2\text{O} \quad (1)$$

d'où la quantité de glace cristallisée

$$v = \frac{100(e - d)}{e} \quad (2)$$

La résolution graphique d'une telle équation est classique (voir fig. 3). On utilise une échelle auxiliaire partant de E (= point représentant la valeur  $e$  sur l'ordonnée) et trace une parallèle à la droite O - 100 par D; l'intersection sur l'échelle auxiliaire donne la valeur de  $v$ .

A. MERBACH et G. BRUNISHOLZ

Institut de Chimie minérale et analytique de l'Université Lausann