



JCAT53

53èmes Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique
22-24 mai 2023 Palaiseau, France
jcat53.sciencesconf.org



Comportement thermique des équilibres solide-liquide des acides phosphoriques fortement concentrés

Mohamed MOUHIB, R. Chiriac , F. Toche, M. Kaddami, J. J. Counioux , C. Goutaudier

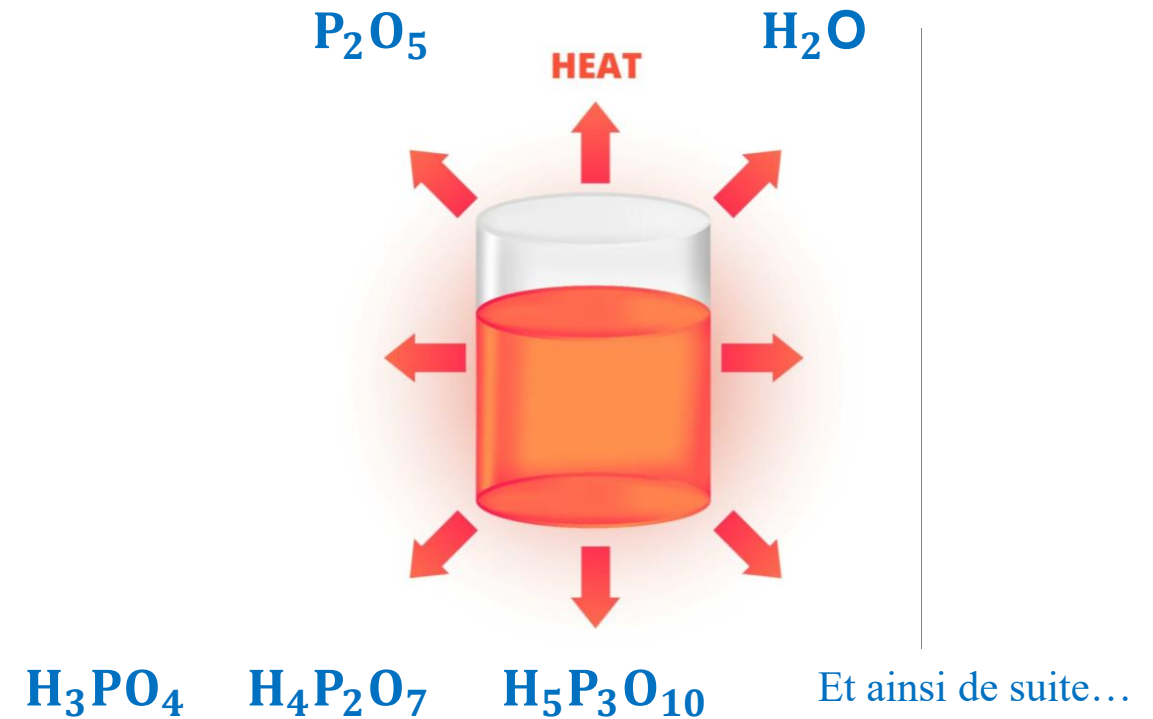
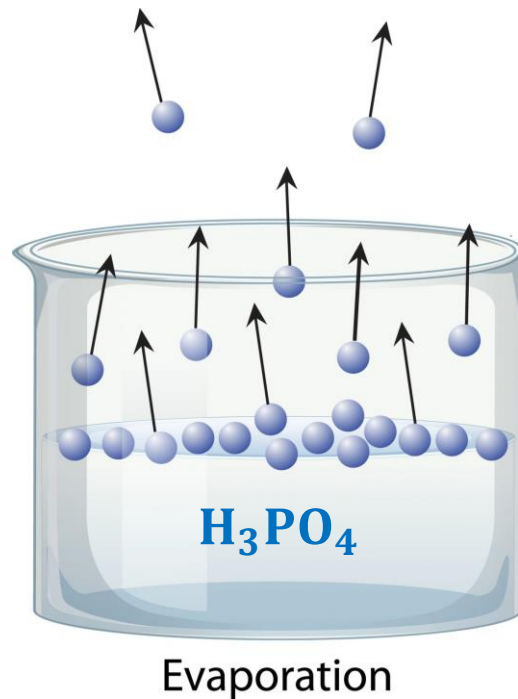


24/05/2023

Contexte

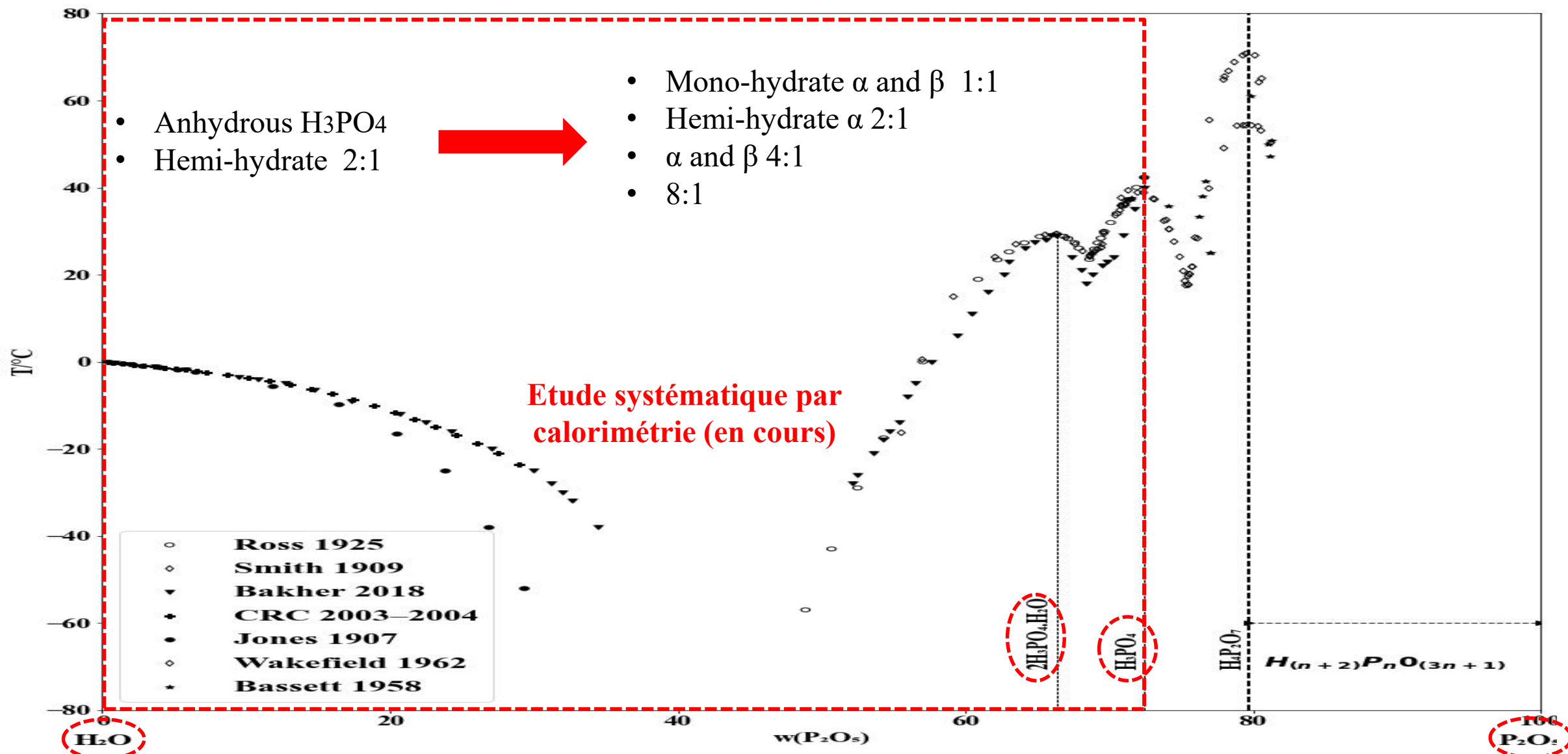
Acide superphosphorique

L'acide super-phosphorique (105 g% H_3PO_4) entre dans la fabrication des fertilisants solides et liquides en raison de **sa persistance à l'état liquide** même à de basses températures.



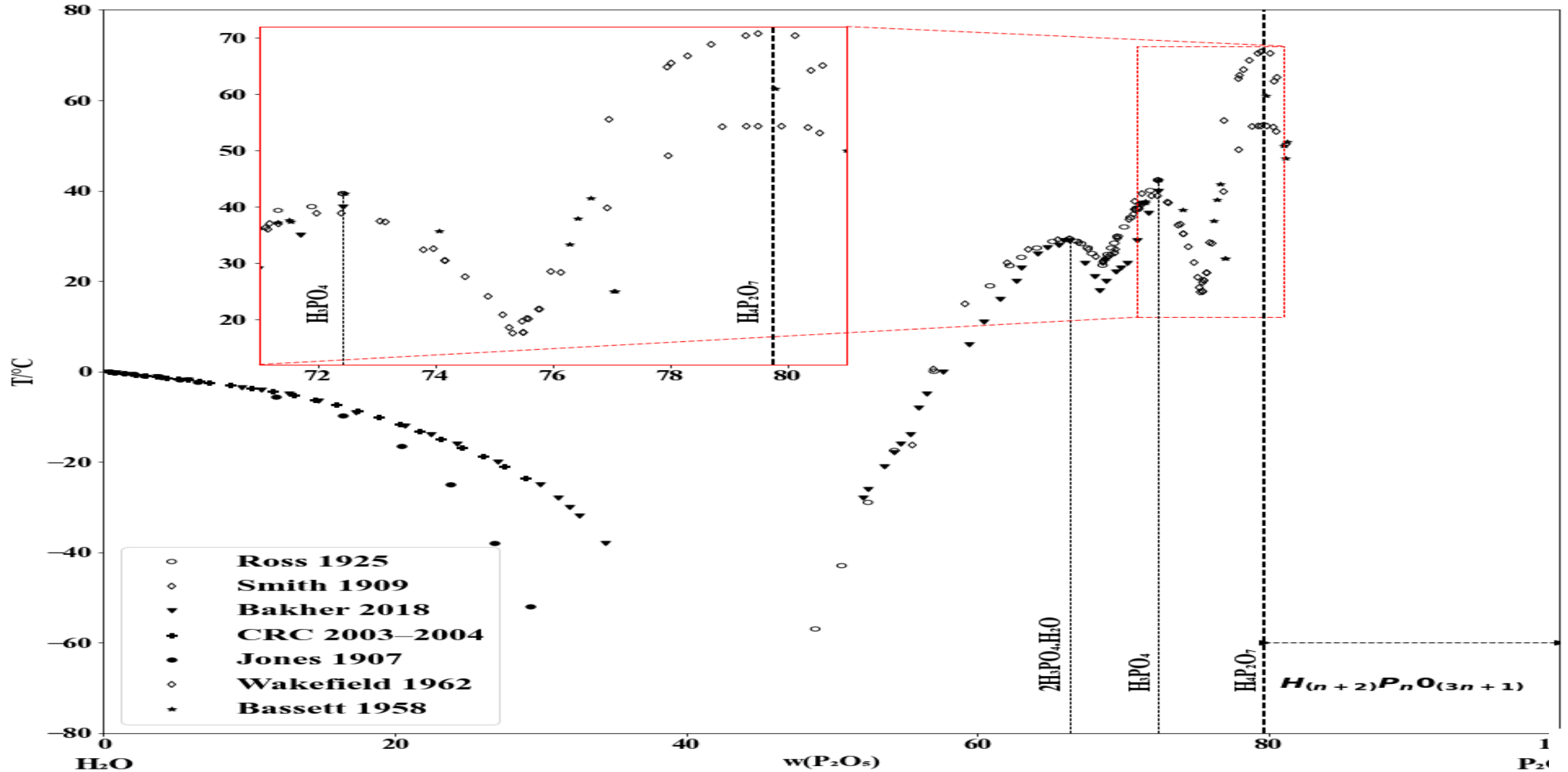
Contexte

Equilibres solide-liquide du système H₂O-P₂O₅



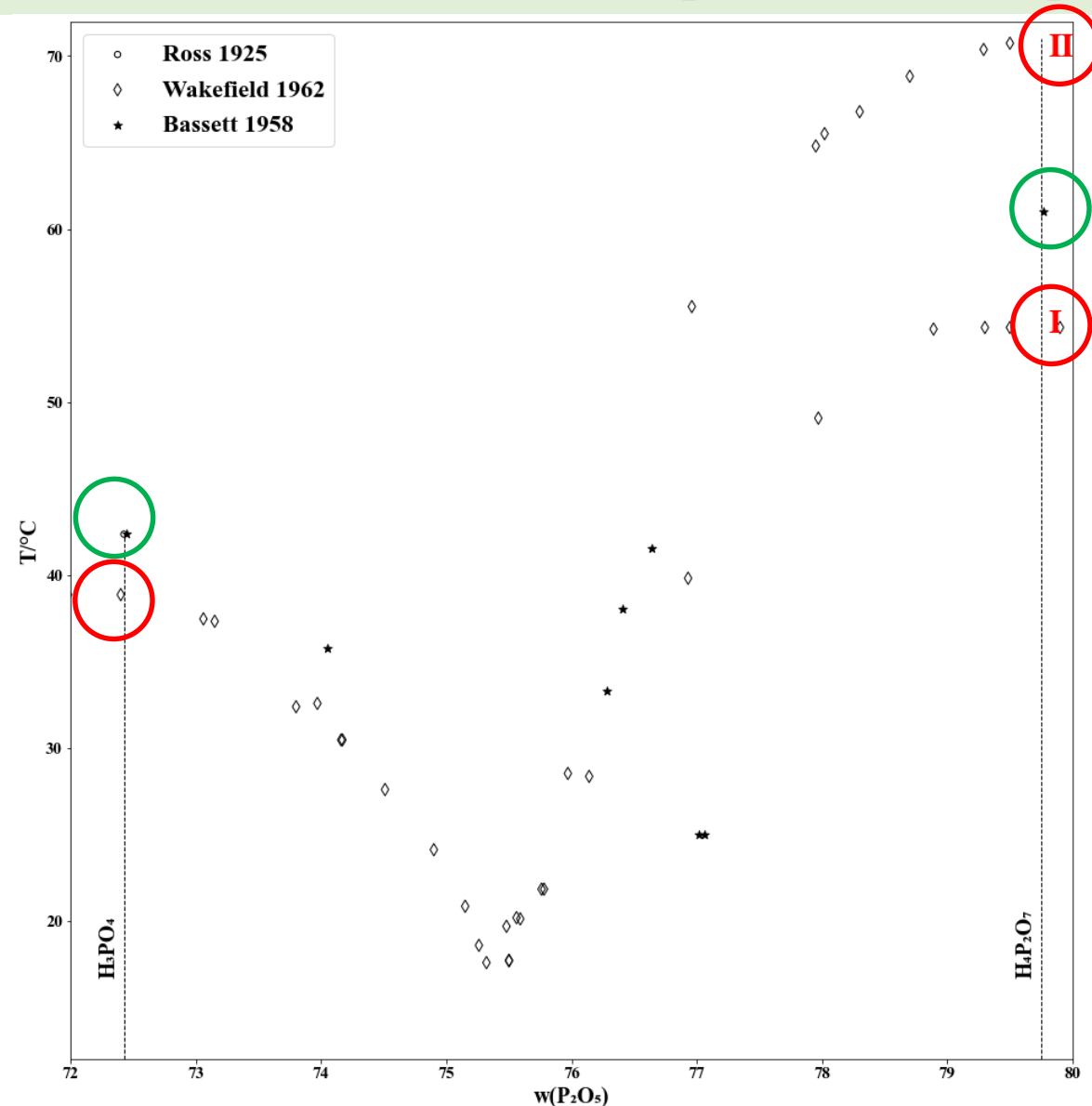
Contexte

Equilibres solide-liquide du système H₂O-P₂O₅



Contexte

Equilibres solide-liquide du système H_3PO_4 - $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$



- Les points de fin de fusion observés par **Bassett** en **1958** ne sont attribués qu'à une seule forme d'acide pyrophosphorique
- Son point de fusion (61°C) avait été déterminé par **Giran** en **1908**.

- **Wakefield and Egan** en **1962** ont conclu à l'existence de deux formes cristallines de l'acide pyrophosphorique. La forme métastable ordinaire (I) fondrait à $54,3^\circ\text{C}$ et la seconde forme (II), à une température plus élevée ($71,5^\circ\text{C}$).
- La forme II serait obtenue en chauffant progressivement la forme (I) au-dessus de 54°C , sans agiter.
- Pas de transition observée entre la 1^{ère} et 2^{ème} forme

Résultats & discussion

Modélisation thermodynamique : Equation du modèle

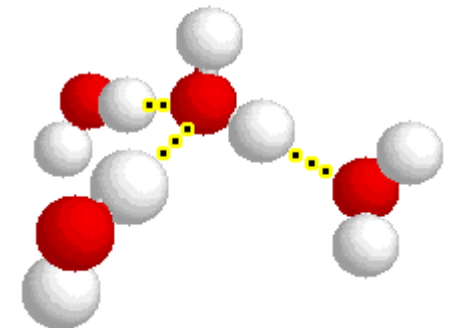
- Le modèle utilisé a été développé pour les solutions d'électrolytes concentrées présentant de forts écarts à l'idéalité
- Il prend en compte les interactions à courte distance (association/ dissociation) et renseigne ainsi sur la structure de la solution

$$R \sum_i x_i^* \ln \left(\frac{Y_{i(l)}}{Y_{i(s)}} \right) = A \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) + B \ln \left(\frac{T}{T_m} \right) = \frac{A}{T} + B \ln(T) + C$$

$$A = (-\Delta_m H_{T_m} + T_m \Delta_m C_P) / R$$

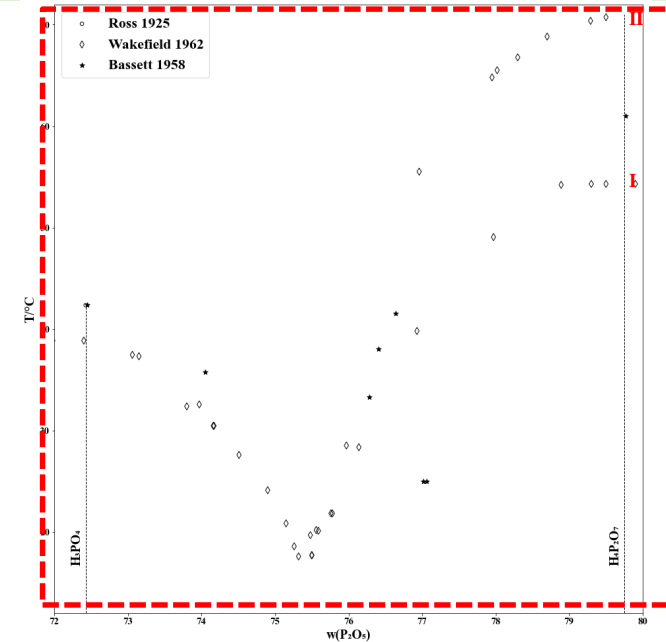
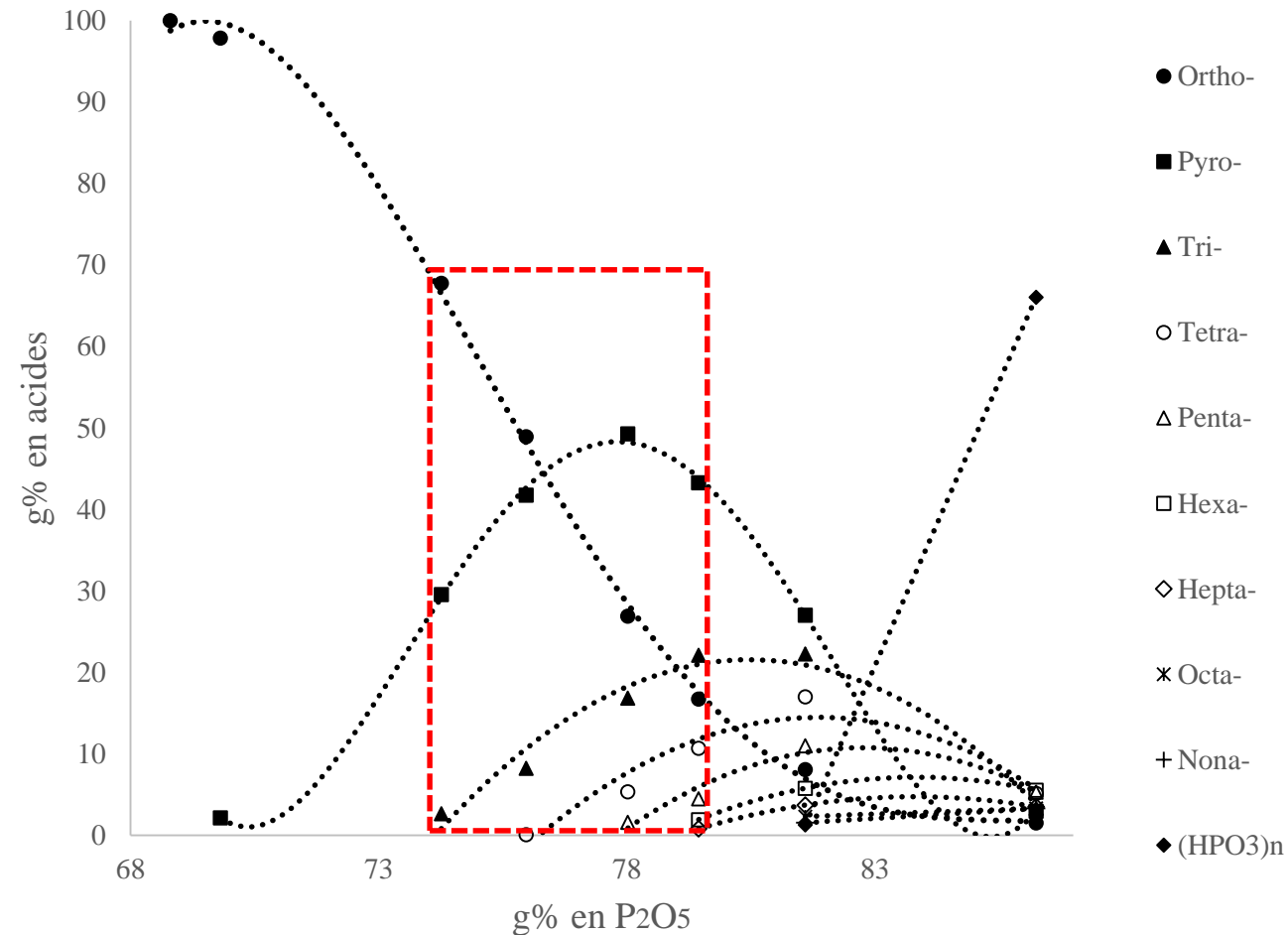
$$B = \Delta_m C_P / R$$

$$C = -\frac{A}{T_m} - B \ln(T_m)$$



Résultats & discussion

Modélisation thermodynamique : Structure de la solution



- Des études antérieures (1- 4) montrent que les solutions aqueuses d'acides phosphoriques sont constituées de nombreux composés chimiques
- Des composés chimiques purs peuvent être obtenus par cristallisation

1. Bell, R. S., Ind. Eng. Chem. 40, 1464 (1 948).
2. Higgins, C. E., Baldwin, W. H., Anal. Chem. 27, 1780 (1955).
3. Huhti, Anna-Liisa, Gartaganis, P. A., Can. J. Chem. 34, 785 (1956).
4. Jameson, R. F., J. Chem. Sac. 1959, p. 752.

Résultats & discussion

Modélisation thermodynamique : Hypothèses

Hypothèses:

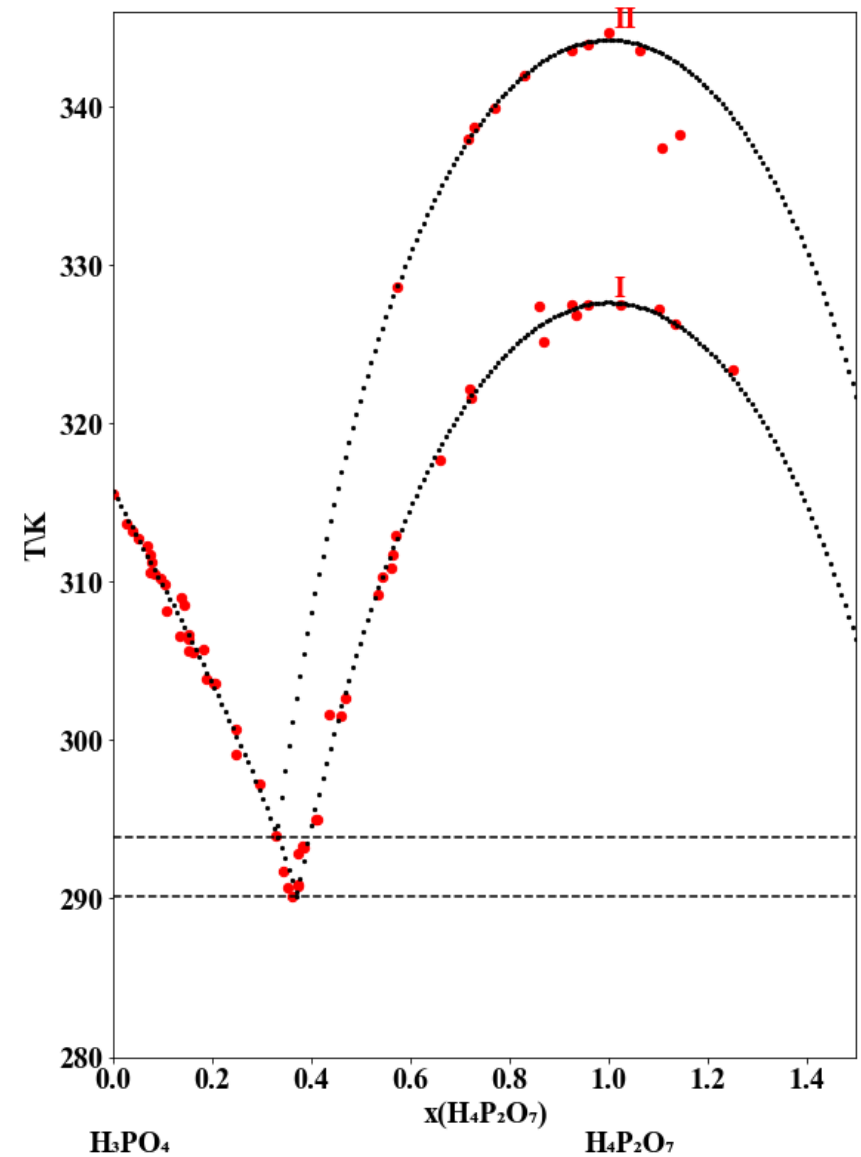
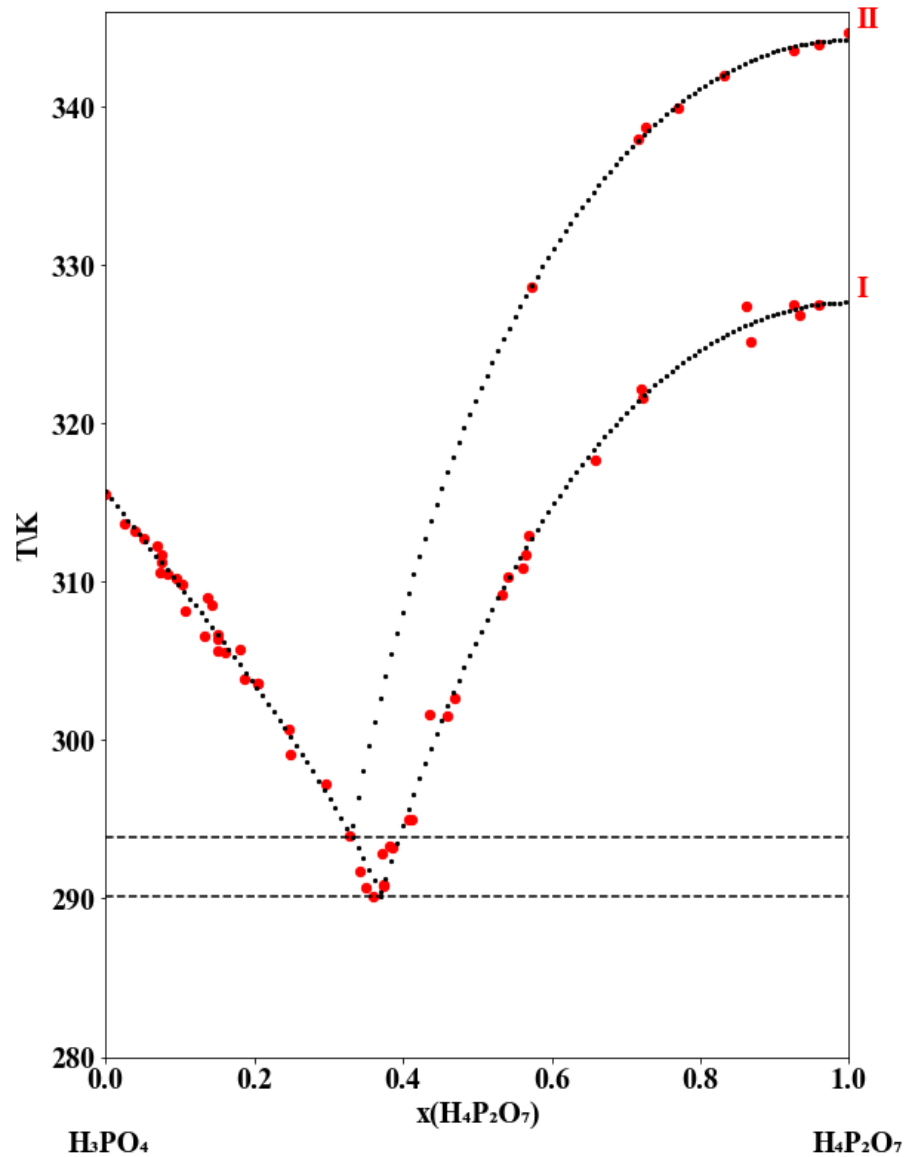
- P = constante
- Référence = Composé pur
- $\sum_i x_i^* \ln \left(\frac{\Gamma_{i(l)}}{\Gamma_{i(s)}} \right) = 0$

Prise en compte des interactions à courte distance



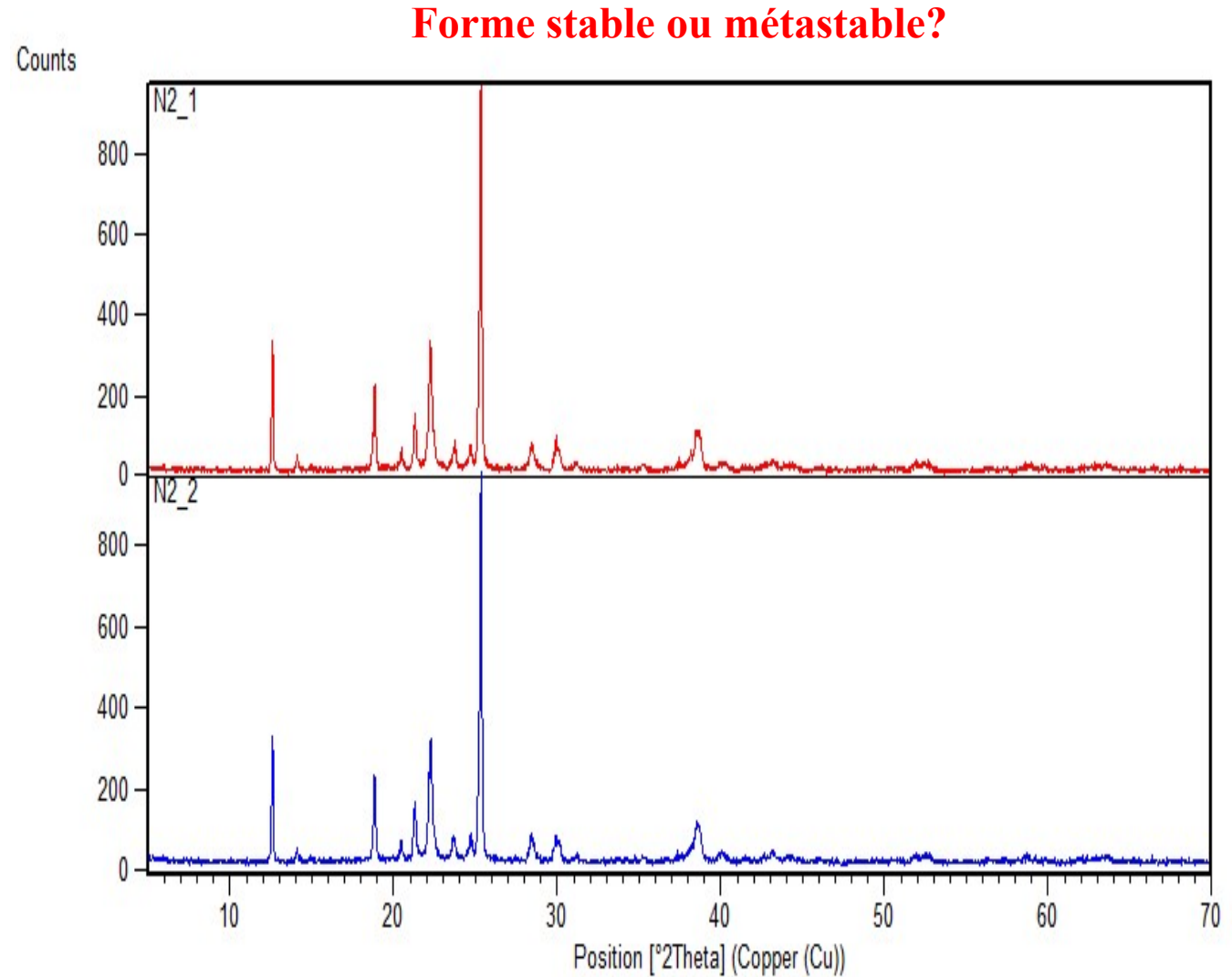
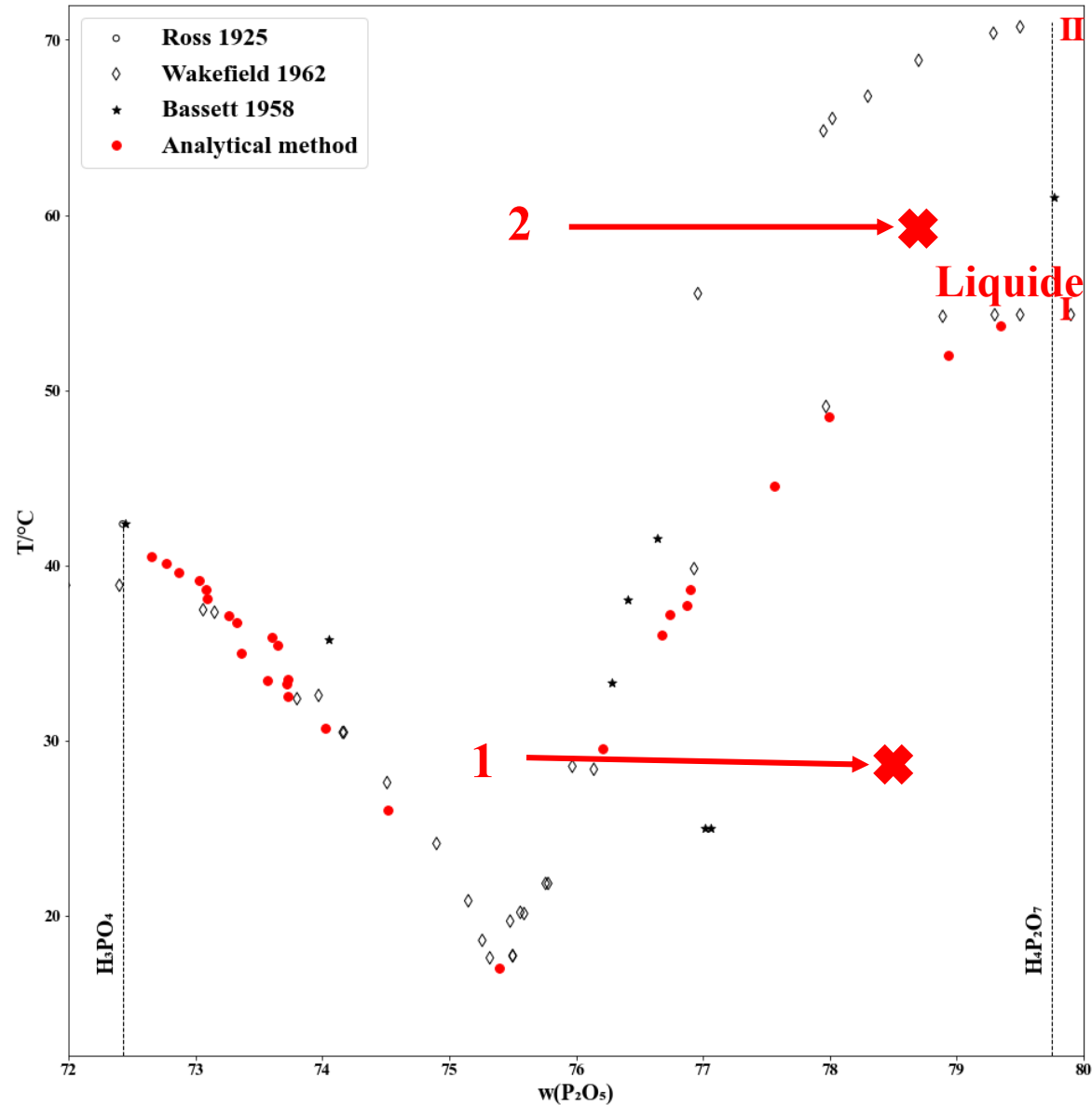
Résultats & discussion

Modélisation thermodynamique : Résultats



Résultats & discussion

Solubilité et DRX



Résultats & discussion

DSC : Préparation des échantillons



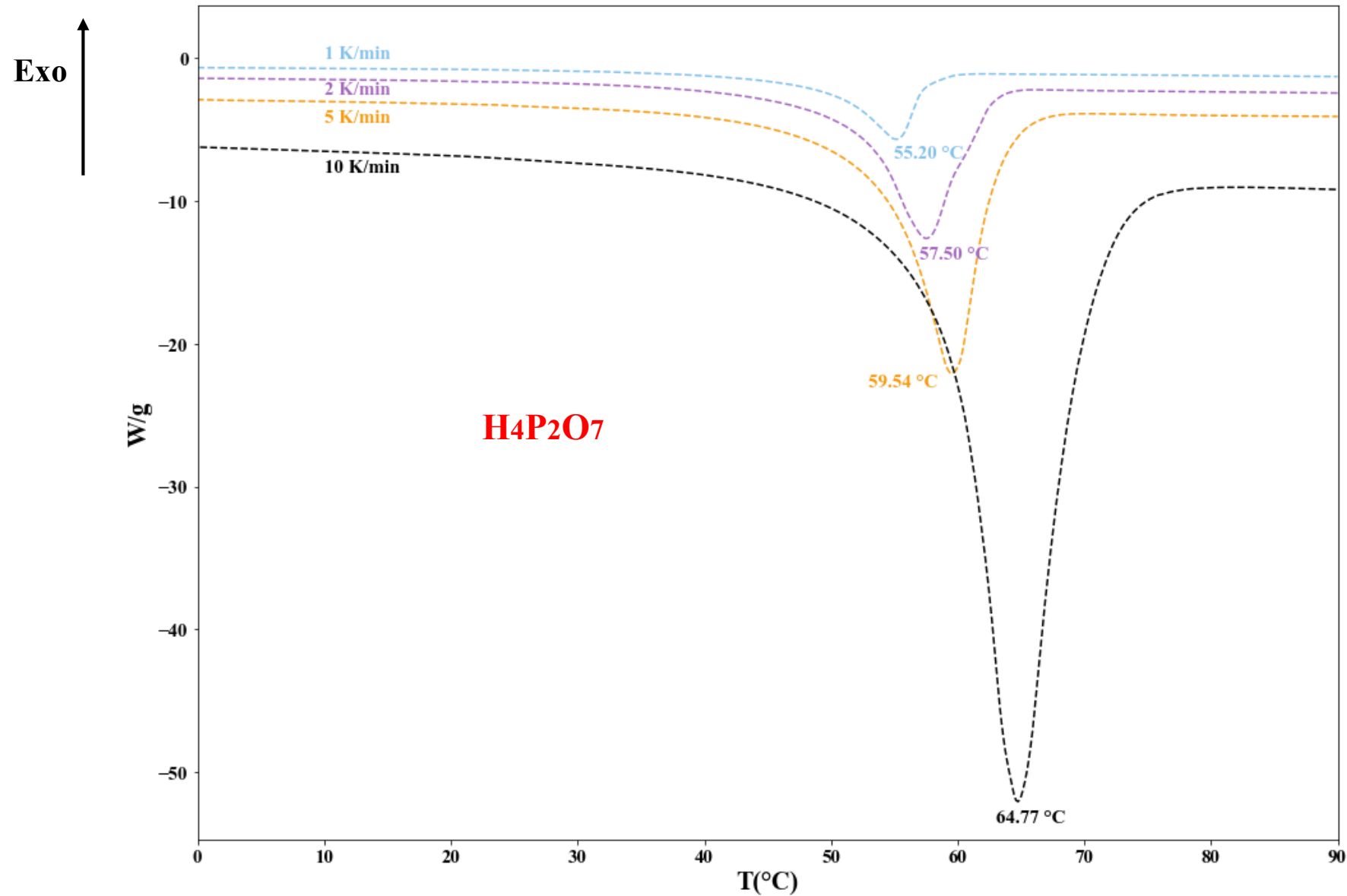
1 Cycle

**Mélange, fusion et recristallisation des molécules
 $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$**



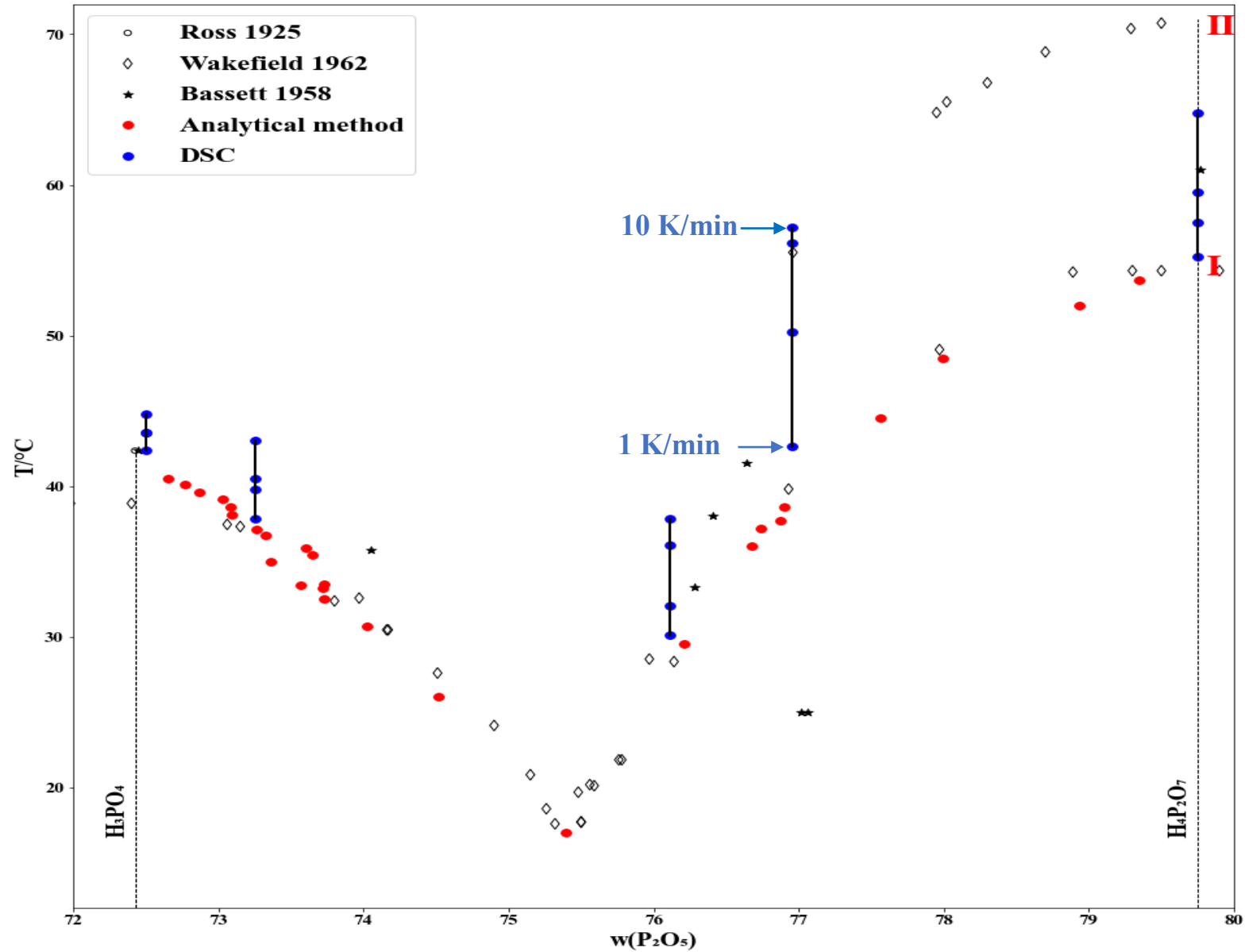
Résultats & discussion

DSC : Résultats



Résultats & discussion

Résultats DSC



Conclusions

- Les solutions d'acides phosphoriques fortement concentrées sont très **hygroscopiques et visqueuses**
- Elles sont constituées de composés chimiques à masse moléculaire élevée et fortement associés par liaison hydrogène : **composés minéraux à comportement polymères**
- Une étude systématique par calorimétrie en fonction de la vitesse d'échauffement était alors **impérative** pour mettre en évidence l'absence de polymorphisme de l'acide Pyrophosphorique.

MERCI
DE VOTRE ATTENTION