

INFLUENCE DE LA PRESSION DE VAPEUR D'EAU SUR LA CONDENSATION DES PHOSPHATES DE SODIUM EN CHAINES LINEAIRES

M. BEN AMOR et S.S ROMDHANE

Laboratoire de Physicochimie des Solides,
Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabès, 6029 Gabès, Tunisie.

RÉSUMÉ. La condensation à 400°C des orthophosphates de sodium en triphosphates (P_3O_{10}), qui passe par des intermédiaires diphosphates (P_2O_7), et triphosphates cycliques (P_3O_9), est fortement influencée par la tension de vapeur d'eau imposée dans le milieu réactionnel. L'accroissement de la tension de vapeur d'eau favorise le rendement et la cinétique de polymérisation en triphosphate linéaire. Ceci est dû à l'hydrolyse du triphosphate, composé intermédiaire cyclique et moins réactif.

ABSTRACT. When orthophosphates starting materials are used to prepare condensed triphosphates at 400°C, pyrophosphates and trimetaphosphates appear as intermediate compounds. High water pressure experimental condition affects the conversion reaction; it acts as catalysts in hydrolysis of cyclic trimetaphosphate and consequently accelerates and increases the triphosphate polymerisation.

INTRODUCTION .

Le mécanisme de la condensation en chaînes linéaires de phosphates de sodium suivant la réaction: $2Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4 \longrightarrow Na_5P_3O_{10} + 2H_2O$ (vap) s'avère complexe.

En effet, cette réaction s'inscrit dans le cadre général des réactions de la cinétique hétérogène du type: solide 1 + solide 2 \longrightarrow solide 3 + gaz.

Les résultats d'ores et déjà obtenus dans le cas de la déshydratation (1) et de la décomposition (2) sont en particulier influencés par la pression de vapeur d'eau, raison pour laquelle nous étudierons essentiellement l'influence de ce paramètre dans le cas de la réaction de condensation (3).

La complexité de la réaction de condensation de phosphate de sodium réside dans le fait qu'elle passe par des intermédiaires instables qui évoluent au cours de la réaction(4). La polymérisation des groupements PO_4 donne naissance à des triphosphates P_3O_{10} chaînes linéaires formées de trois tétraèdres en passant par des intermédiaires diphosphates P_2O_7 et des cyclotriphosphates (P_3O_9), (5,6). Dans ce travail nous présentons les résultats obtenus de l'étude de l'influence de divers paramètres expérimentaux: température de la réaction pression de vapeur d'eau et temps de séjour sur le mécanisme et le rendement de la réaction de condensation de phosphate.

I- TECHNIQUE EXPERIMENTALE

1-Confection d'un four à pression contrôlée

Afin d'étudier l'influence de la pression de vapeur d'eau et de la température de calcination sur la vitesse de condensation des orthophosphates de sodium, nous avons réalisé une installation permettant de faire varier et de contrôler la pression totale, la tension de vapeur d'eau et la température de calcination (25°C-500°C) à l'intérieur d'un réacteur (fig. 1)

Le vide dans ce réacteur est assuré par une pompe à palette; la tension de vapeur d'eau est imposée par un point froid, source de vapeur, dont la température est réglable (25°C-60°C) à l'aide d'un bain thermostaté. le chauffage du four est assuré par une résistance électrique commandée par un régulateur .

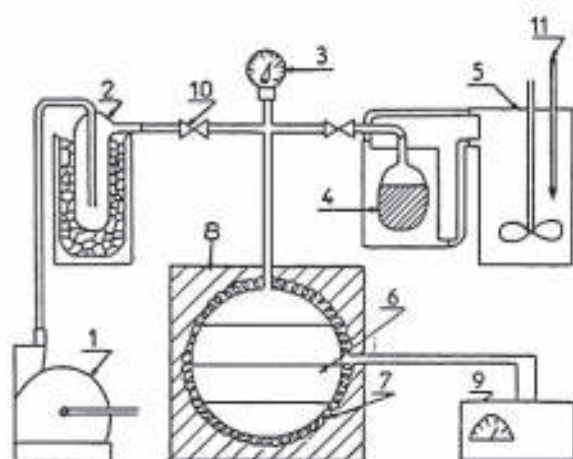


FIGURE 1
Four statique à chauffage électrique et à pression contrôlée.

1. Pompe à vide
2. Condenseur
3. Manomètre
4. Point froid
5. Bain thermostaté
6. Four cylindrique étanche
7. Résistance électrique
8. Laine de verre
9. Régulateur de température
10. Vanne
11. Thermomètre

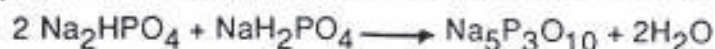
2-Dosage des différentes formes de phosphates après séparation par chromatographie sur colonne

La séparation des différentes formes de phosphates PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$, $P_3O_{10}^{5-}$ et $P_3O_9^{3-}$ est généralement réalisée sur papier ou sur colonne chromatographique (7,8). Dans la présente étude la séparation est faite sur une colonne constituée par une résine échangeuse d'anions, fortement basique; du type DOWEX 1X8.(9).

La technique consiste à préparer une solution diluée (1g / l) du produit à séparer , ensuite à faire passer 10ml de la solution sur colonne. L'absorption des anions phosphates se fait à l'aide d'une solution de chlorure de potassium de concentration croissante, le dosage de l'éluant qui contient à chaque fois une forme de phosphate est réalisé en utilisant la méthode colorimétrique. Le principe de cette méthode consiste en la complexation en phosphomolybdate d'ammonium en milieu acide sulfurique dilué et la réduction au moyen de l'acide ascorbique . Les mesures colorimétriques du bleu de phosphomolybdate sont réalisées à une longueur d'onde de 650 nm à l'aide d'un appareil prolabo.

3 - Mode opératoire

Un mélange synthétique de phosphate monosodique NaH_2PO_4 et disodique Na_2HPO_4 dans les conditions stoechiométriques de la réaction:



est préparé puis broyé et réparti en 5 échantillons identiques, puis introduit dans le réacteur à température et pression de vapeur d'eau déterminées. Des prélèvements successifs des échantillons sont effectués à différents intervalles de temps: 15; 30; 60; 90 et 120 mn. L'analyse des différentes formes de phosphates est ensuite réalisée sur chaque échantillon, les résultats obtenus seront présentés et interprétés en fonction des conditions expérimentales.

II- RESULTATS EXPERIMENTAUX

Pour voir l'effet de la pression totale lors de la réaction de condensation, nous avons réalisé des calcinations sous différentes pressions 1; 0,9 et 0,8 atm. Les résultats expérimentaux, (figure 2) montrent que la dépression est un facteur favorable pour la condensation. On se contente dans cet article de présenter les résultats relatifs à la pression 0,8 atm.

Cette pression est la plus faible qu'on a pu atteindre avec le dispositif actuel; elle sera maintenue constante pour tous les essais réalisés dans cette étude.

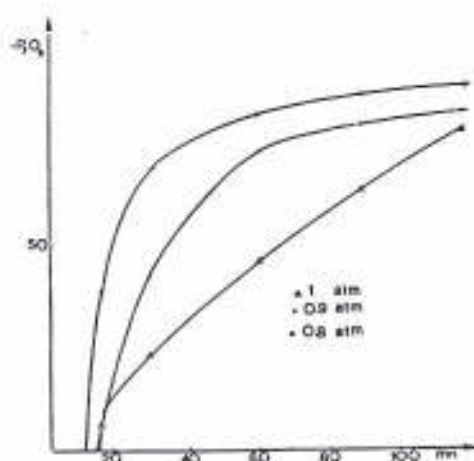


FIGURE 2
Pourcentages de P_2O_5 total condensé au cours du temps en triphosphate (P_3O_{10}) à différentes pressions totales.

L'étude thermogravimétrique à pression atmosphérique des sels séparément montre que le phosphate disodique Na_2HPO_4 se transforme en diphosphate $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ à partir de 280°C . Tandis que le phosphate monosodique NaH_2PO_4 se condense en diphosphate acide $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ à 230°C puis en cyclotriphosphate $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ à 350°C . Ces températures varient avec la pression imposée (10,11).

Nous présentons dans cet article les résultats obtenus à 400°C et à différentes tensions de vapeur d'eau; entre $4,24 \cdot 10^3$ Pa. et $15 \cdot 10^3$ Pa. La figure 3, exprime l'évolution du pourcentage en P_2O_5 total condensé sous forme de triphosphate P_3O_{10} au cours du temps et à différentes pressions de vapeur d'eau.

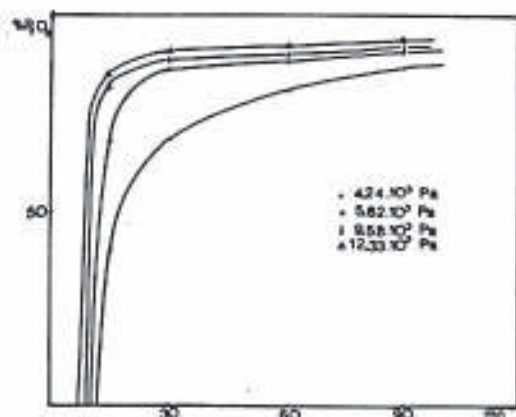
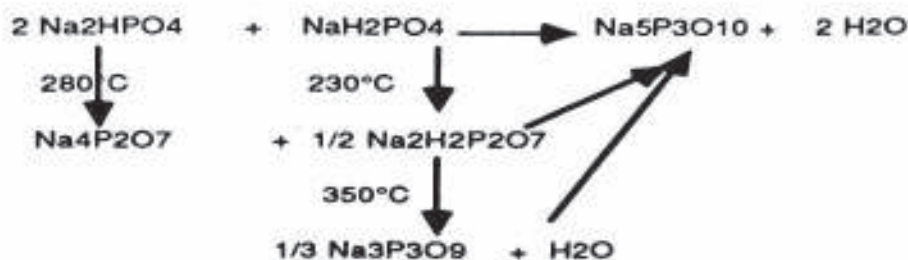


FIGURE 3
 Pourcentages de P_2O_5 total condensé au cours du temps en triphosphate (P_3O_{10}) à différentes pressions de vapeur d'eau.

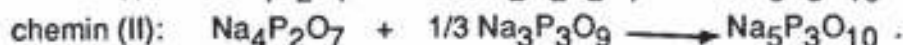
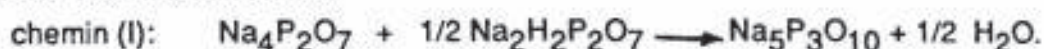
On constate que le rendement de condensation en P_3O_{10} augmente sensiblement avec la tension de vapeur d'eau. L'allure des courbes montre que la cinétique de réaction devient très rapide pour des tensions de vapeur élevées, la réaction est presque instantanée; tandis qu'à faible teneur en vapeur d'eau la condensation est partielle et nettement plus lente.

III DISCUSSION

Pour mieux comprendre le mécanisme réactionnel de condensation et l'influence de la pression de vapeur d'eau sur celui-ci, on se base sur l'analyse des composés intermédiaires et leurs données thermodynamiques; comme nous pouvons le constater dans le schéma suivant:



La synthèse du triphosphate à 400°C peut, thermodynamiquement, avoir lieu suivant deux chemins différents:



Cependant, on constate que le composé intermédiaire $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ cyclotriphosphate constitue l'étape déterminante dans la réaction de condensation puisqu'il intervient de manière directe dans le chemin (II) et de manière indirecte dans le chemin (I). En effet, l'analyse du cyclotriphosphate en fonction du temps permet d'amener des explications du mécanisme et de la cinétique réactionnelle quand on fait varier la pression de vapeur d'eau.

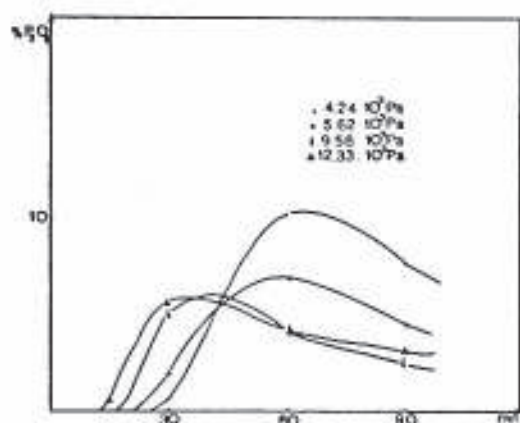


FIGURE 4
Pourcentages de P_2O_5 total transformé au cours du temps en cyclotriphosphate à différentes pressions de vapeur d'eau.

La figure 4 exprimant l'évolution, sous différentes tensions de vapeur d'eau, du cyclotriphosphate au cours du temps montre que les courbes passent par un maximum qui dépend de la tension de vapeur d'eau imposée et du temps de séjour. Quand la pression de vapeur d'eau croît, la quantité du cyclotriphosphate diminue et son maximum apparaît à des temps de séjour plus courts. On a ainsi limité la formation du cyclotriphosphate par l'augmentation de la tension de vapeur suite à une hydrolyse partielle; ces conditions favorisent la synthèse du triphosphate suivant le chemin réactionnel (I) dont la cinétique est plus rapide et où le rendement a nettement augmenté (figure 3). Ceci est en accord avec les résultats d'analyse du cyclotriphosphate (<4%). D'un autre côté les faibles pressions de vapeur d'eau favorisent la déshydratation du diphosphate acide et par suite la formation du cyclotriphosphate (figure 4), composé intermédiaire moins réactif, ce qui explique le rendement plus faible en triphosphate et la quantité résiduelle importante du cyclotriphosphate (10% du P_2O_5 total).

Nous pouvons ainsi conclure et dire qu'à 400°C l'accroissement du rendement de la réaction de condensation en triphosphate et la cinétique plus rapide sont favorisés par l'augmentation de la tension de vapeur d'eau dans le milieu réactionnel. Ceci est principalement lié à l'hydrolyse partielle du cyclotriphosphate en diphosphate acide qui est instable dans ces conditions de pression et de température ; d'où une condensation quantitative et rapide.

Soumis en octobre 1989
Accepté en novembre 1990

Bibliographie

- 1) G. WATELLE, G. BERTRAND, M. LALLEMANT, J.C. MUTIN et J.C. NIEPCE-10th Int.Symp. Réactivity of Solids Dijon, 1984.
- 2) M. BEN AMOR, J.C. MUTIN, A. AUBRY et A. COURTOIS-J. Solid State Chem 1983 48,215.
- 3) M.H. SIMONOT-GRANGE et D. MICHOT- Phosphorus and sulfur, 1978 4,35.
- 4) D.E.C. CORBRIDGE - Bull.Soc. Minéral Cristallogr. 1971 ,94,271.
- 5) J.R. VAN WAZER - Phosphorus and its Compounds Volume 1.
- 6) J.R. VAN WAZER - Bull. Soc. Chim Fra. 1968 , 1732 .
- 7) K. TANAKA and T. ISHIZUKA - J. Chromatogr. 1980 ,190 , 77 .
- 8) Z. ISKANDARANI and D.J. Pietrzyk- Anal.Chem .1982, 54 , 2427 .
- 9) T.L. CHESTER and C.A. SMITH - J. Chromatogr.1984 , 287 , 447 .
- 10) A. BERTOLUZZA, A. MARINANGELI et M.A. BATTAGLIA - Lincei-Rend. Sc.Fis.mat.e nat. 1974, LVI.
- 11) B.N.Nirsha, A.A.Fakeev, V.K.Trunov, V.M.Agre, G.R.Allakhverdov, I.A.Krol', and E.N.Gudinitza - Rus.J.Inorg.Chem. 1980, 25 , 11 .