

THERMODYNAMIQUE DES MELANGES BINAIRES $\text{LiPO}_3\text{--Pb}(\text{PO}_3)_2$ Diagramme de phases et étude thermodynamique du liquide

*C. Marhag*¹, *H. Said*^{1*}, *P. Satre*², *C. Favotto*² and *J. Rogez*³

¹Laboratoire de Thermodynamique, Faculté des Sciences de Bizerte, 7021-Zarzouna-Bizerte, Tunisie

²Laboratoire de Physico-chimie du Matériau et du Milieu Marin, Université de Toulon et du Var, 83957 La Garde cedex, France

³Laboratoire TECSSEN-UMR 6122, Faculté de St-Jerôme, Université Aix Marseille III, Avenue Normandie Niemen, case 251, 13397 Marseille cedex 20, France

(Received December 30, 2002; in revised form March 28, 2003)

Abstract

Study of solid–liquid phase diagram of $\text{LiPO}_3\text{--Pb}(\text{PO}_3)_2$ binary system, in certain calcination conditions, shows the existence of several metastable phases. When heated at a temperature of 723 K the binary mixtures lead uncompletely to a defined compound $\text{Pb}_2\text{Li}(\text{PO}_3)_5$. On heating these ternary solid mixtures, three eutectic reactions have been observed:



The metastable liquid phase appears in the system at temperature of 793 K. DTA experiments performed on the binary $\text{LiPO}_3\text{--Pb}(\text{PO}_3)_2$ mixtures, show a superposition of two diagrams. The first one is metastable and the second represents the stable equilibrium phase diagram.

Measurements of liquid enthalpy of binary $\text{LiPO}_3\text{--Pb}(\text{PO}_3)_2$ system at temperature of 979.65 K were reported. The corresponding values were very small and so the binary system can be considered as athermal. Assuming an ideal behaviour, the liquidus curves in the metastable diagram were calculated and the eutectic reaction ($\text{LiPO}_3\text{--Pb}(\text{PO}_3)_2 \rightarrow \text{Liquid}$) was confirmed at 793 K.

Keywords: binary system, calorimetry, equilibrium diagram, metastable diagram, polyphosphates

Introduction

Les polyphosphates LiPO_3 et $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche. Ces deux composés sont très bien connus du point de vue synthèse [1, 2], structure cristalline [3, 4] et comportement thermique [5]. Toutefois, une large variation des points de fusion de la plupart des polyphosphates a été remarquée par Majling et Hanic [6]. Ces différences ont été attribuées au degré de pureté de

* Author for correspondence: E-mail: Heshmi.Said@fsb.rnu.tn

l'échantillon et non pas aux méthodes de mesure. Par ailleurs, les mélanges de polyphosphates connus par leurs bonnes propriétés thermiques et durabilité chimique [7] ont suscité un grand intérêt dans l'élaboration des verres.

Un diagramme d'équilibre entre phases du binaire $\text{LiPO}_3\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$ a été établi par Grenier et Mahama [8]. Ce binaire met en évidence un seul composé intermédiaire à 66% en moles de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$. Sa structure cristalline a été déterminée par El-Horr et Bagieu [9]. Un autre composé, $\text{PbLi}(\text{PO}_3)_3$, qui n'apparaît pas dans le diagramme binaire $\text{LiPO}_3\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$, semble se former occasionnellement lors de certaines préparations du composé défini $\text{Pb}_2\text{Li}(\text{PO}_3)_5$. Guitel et Laügt ont donné sa structure cristalline [10]. Par ailleurs, aucune mesure calorimétrique sur le binaire $\text{LiPO}_3\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$ n'a été signalée dans la littérature.

Nous avons repris l'étude de ce binaire dans le but de :

- compléter les grandeurs thermodynamiques relatives au mélange
- étudier le comportement de la solution liquide
- éventuellement comprendre pourquoi le composé $\text{PbLi}(\text{PO}_3)_3$ ne figure pas sur le diagramme.

Expérimentation

Préparation des mélanges

Chacun des polyphosphates LiPO_3 et $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ à l'état pur a été préparé sous forme de poudre cristalline, par calcination d'un mélange réactionnel comportant le phosphate biammoniaque $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et le carbonate du cation correspondant. Les produits de départ sont des produits du commerce, de pureté élevée (>99%). Chacun d'eux est d'abord homogénéisé et chauffé à 473 K pour dégager les traces éventuelles de vapeur d'eau, d'ammoniac et de dioxyde de carbone. Le mélange est ensuite finement broyé et soumis à une cuisson au four à moufle sous air, durant 12 heures, à 573 K dans le cas de LiPO_3 et à 673 K dans le cas de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$. La pureté de chaque produit de synthèse est vérifiée par diffraction des rayons X (DRX) et par analyse thermique différentielle (ATD).

Les mélanges binaires des polyphosphates LiPO_3 et $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ ont été préparés par calcination dans un four à moufle à 723 K pendant 12 heures, soit à partir des constituants purs soit à partir de leurs précurseurs : Li_2CO_3 , PbO et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Enfin, les cristaux de $\text{Pb}_2\text{Li}(\text{PO}_3)_5$ sont obtenus après calcination durant 72 heures à 825 K d'un mélange de Li_2CO_3 , PbO et d'un excès de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Analyse thermique différentielle (ATD)

Les mesures ont été effectuées sur un analyseur thermique de type Setaram TG-DTA 92 équipé d'une canne calorimétrique de type DSC. Les échantillons d'une masse d'environ 20 mg sont placés dans des creusets en platine. Les mesures sont réalisées avec une vitesse de chauffage de 5 K min^{-1} sous atmosphère d'argon. L'étalonnage de l'appareil en température et en enthalpie est effectué par K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, l'étain et le plomb.

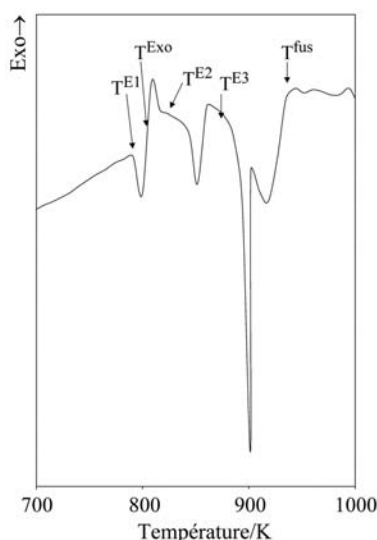


Fig. 1 Méthode de lecture des accidents thermiques d'un DSC courbe d'ATD.
 T^E – température de l'eutectique, T^{Exo} – température du pic exothermique,
 T^{fus} – température de fusion du mélange

Nous considérons uniquement les courbes enregistrés en montée de température. Dans le cas d'un invariant, la température considérée est celle du début du pic. Dans le cas d'une transformation non invariante, la température considérée est celle relative à la fin du phénomène observé, elle correspond au retour à la ligne de base (Fig. 1). Ces températures seront relativement cohérentes entre elles puisque nous avons utilisé la même masse d'échantillon pour toutes les compositions molaires considérées.

Calorimétrie

Un calorimètre de type Tian–Calvet 1200 K, fonctionnant en isotherme, a été utilisé pour des mesures relatives aux réactions directes. Nous avons adopté la méthode de 'chute' pour la mesure des enthalpies de mélange liquide binaire $\text{LiPO}_3\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$. A chaque chute, correspond un effet endothermique donnant lieu à un pic dont la surface est mesurée à $\pm 1 \text{ mm}^2$ à l'aide d'un planimètre. Les masses des échantillons ont été mesurées à l'aide d'une balance de précision au 1/10 mg. L'étalonnage du calorimètre est réalisé par des chutes successives de billes de platine dans le creuset contenant le mélange étudié.

Diffraction des rayons X

Un diffractomètre de rayons X à température variable de type Philips, équipé d'une chambre chauffante Anton Paar, a été utilisé pour les mesures sur poudres à des températures variant entre 303 et 873 K. La longueur d'onde utilisée est celle de la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda=1,54051 \text{ \AA}$). Les diffractions, dans ce cas, sont faites pour des angles

variant de 10 à 30° en (θ). Auparavant, l'étalonnage de la plaque chauffante est réalisé en se basant sur les diffractogrammes de K_2CrO_4 obtenus à différentes températures.

Résultats

Etude par diffraction des rayons X à $T=298\text{ K}$

L'étude par diffraction des rayons X à la température ambiante, des différents mélanges binaires $\text{LiPO}_3\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$ ayant subi une calcination à 723 K durant 12 h, montre que ceux-ci sont triphasés quelle que soit la composition de départ. Cette étude prouve que, dans les conditions préconisées, la réaction de formation du composé $\text{Pb}_2\text{Li}(\text{PO}_3)_5$ n'est à aucun moment totale.

Etude par ATD des mélanges binaires $\text{LiPO}_3\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$

L'étude par analyse thermique différentielle au chauffage, Fig. 2, montre qu'en général, les mélanges ainsi calcinés, subissent quatre transformations identiques. Les trois premières sont endothermiques et apparaissent aux températures 793, 843 et 891 K. Le quatrième accident thermique est exothermique et apparaît à 805 K. Il est fortement liée au premier accident endothermique qui se produit à 793 K. En effet, l'observation du signal ATD, dans cette région, montre qu'il passe directement du sens endo au sens exo en traversant brusquement la ligne de base. De plus, les énergies de ces deux accidents évoluent dans le même sens le long du diagramme. Nous pensons qu'il s'agit de la dissolution d'une certaine quantité du composé

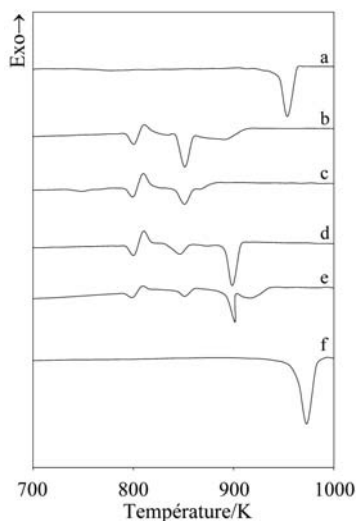


Fig. 2 Courbes d'ATD relatives aux mélanges binaires $\text{LiPO}_3\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$ de différents pourcentages molaires en $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$: a – 0%, b – 10%, c – 50%, d – 73%, e – 90% et f – 100%

intermédiaire Pb₂Li(PO₃)₅, dans le liquide binaire LiPO₃-Pb(PO₃)₂ formé à la première réaction eutectique. Cette dissolution est exothermique.

A ces effets thermiques, s'ajoute un cinquième endothermique dont la température dépend de la composition initiale du mélange. Il coïncide avec la ligne liquidus. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

Tableau 1 Températures des différents accidents thermiques obtenus par ATD au chauffage des mélanges binaires LiPO₃-Pb(PO₃)₂

X^a	T_{E1}^b/K	T_{exo}^c/K	T_{E2}^b/K	T_{E3}^b/K	T_F^d/K
0,00					933
0,10	792	806	842		910
0,20	792	805	840		870
0,25	793	806	842		842
0,30	793	807	843		850
0,40	790	805	838		870
0,50	792	806	843		884
0,60	793	805	845		895
0,66					900
0,70	792	805	840	891	895
0,73	792	806	838	890	890
0,80	790	807	843	891	910
0,90	790	808		893	934
1,00					950

^aFraction molaire en LiPO₃-Pb(PO₃)₂

^bTempérature eutectique

^cTempérature de l'accident exothermique

^dTempérature du liquidus

Etude par diffraction des rayons X à température variable

Les analyses par diffraction des rayons X effectuées à température variable sur un mélange à 80% en moles de Pb(PO₃)₂, Fig. 3, mettent en évidence deux zones :

- Zone A : avant 793 K, les diffractogrammes sont identiques au diffractogramme obtenu à température ambiante.
- Zone B : après 793 K, elle ne montre aucune phase cristalline. Les pics situés à 18 et 21,5° en (θ) sont relatifs à la plaque chauffante de platine.

La température qui sépare les deux zones correspond au premier accident thermique observé en ATD.

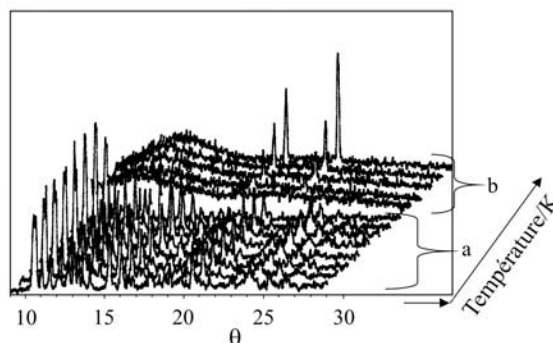


Fig. 3 Diffractogrammes de RX à température variable obtenus pour un mélange $\text{LiPO}_3\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$ de 80% en moles de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$. La série (a) correspond à des températures comprises entre 298 K et 783 K. La série (b) est obtenue pour des températures allant de 793 K à 843 K par pas de 10 K

Tracé du diagramme

En tenant compte de ces observations et des différents accidents thermiques rencontrés nous avons tracé le diagramme de phases illustré par la Fig. 4. Nous remarquons que le système est siège de trois réactions eutectiques :

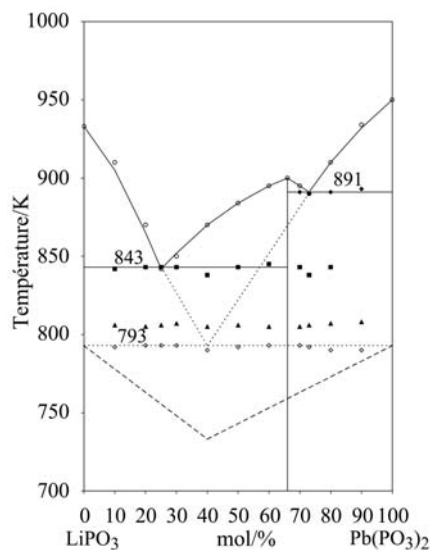


Fig. 4 Représentation graphique, sur le diagramme binaire $\text{LiPO}_3\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$, des différents accidents en analyse thermique différentielle. — lignes du diagramme stable, $\cdot\cdot\cdot$ — lignes du diagramme métastable, --- diagramme de Tamman



Ces réactions se produisent successivement aux températures 793, 843 et 891 K.

En se basant sur les diffractogrammes obtenus à hautes températures, l'eutectique situé à 793 K et à une composition de 40% en mole de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ semble être un eutectique métastable. Sa position est confirmée par la construction du diagramme de Tamman (Fig. 4). Les deux autres eutectiques sont identiques à ceux donnés par la littérature [8].

Enfin, les conditions préconisées dans notre travail ne permettent de mettre en évidence qu'un seul composé intermédiaire situé à une composition de 66% en mole de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$.

Calcul du diagramme métastable et calorimétrie

Etude calorimétrique

L'utilisation de la calorimétrie de réaction directe nous a permis de mesurer à $T=979,65$ K, pour une fraction molaire en $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ donnée, l'enthalpie molaire de mélange du système binaire $\text{LiPO}_3\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$ à l'état liquide. L'état de référence correspond aux corps purs liquides à la même température. Nous avons procédé de deux manières :

- Dans la première, nous procédons par l'ajout successif de faibles quantités de LiPO_3 , solide pur à la température ambiante, sur du $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ liquide à $T=979,65$ K.
- Dans la seconde, au contraire nous procédons par l'ajout de faibles quantités du $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, solide pur à la température ambiante, sur du LiPO_3 liquide à la température de travail.

Dans les deux cas, le composé liquide de départ se trouve dans un creuset en platine placé au fond de la canne calorimétrique. Chaque série de mesure est réalisée deux fois. Les différents résultats sont regroupés dans le Tableau 2. La Fig. 5

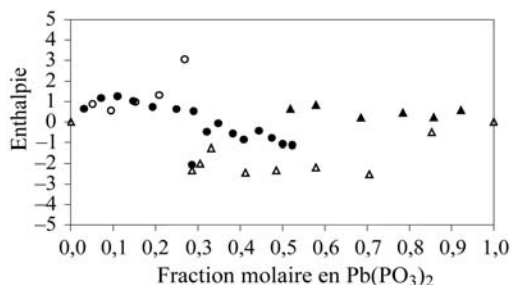


Fig. 5 Enthalpie de mélange liquide $\text{LiPO}_3\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$ à la température de 979,65 K et par référence aux composés liquides purs pris à la même température obtenue pour quatre chutes différentes : ▲ – chute du LiPO_3 sur $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ [première mesure], △ – chute du LiPO_3 sur $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ [deuxième mesure], ● – chute du $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ sur LiPO_3 [première mesure] et ○ – chute du $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ sur LiPO_3 [deuxième mesure]

représente la variation de cette enthalpie en fonction de la composition molaire du mélange binaire liquide en $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$.

Tableau 2 Enthalpie de mélange liquide $\text{LiPO}_3\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$ mesurée pour quatre séries de chutes

x^a	$\Delta H_m^{\text{mél b/}}$	$\Delta H_m^{\text{mél c/}}$	$\Delta H_m^{\text{mél d/}}$	$\Delta H_m^{\text{mél e/}}$
	kJ mol ⁻¹			
0,85		-0,514		
0,70		-2,530		
0,57		-2,200		
0,48		-2,340		
0,41		-2,450		
0,33		-1,260		
0,30		-2,010		
0,28		-2,340		
0,03				-2,070
0,07				0,626
0,10				1,160
0,14				1,250
0,19				1,020
0,25				0,735
0,29				0,624
0,32				0,528
0,34				-0,485
0,38				-0,082
0,40				-0,575
0,44				-0,869
0,47				-0,445
0,50				-0,795
0,52				-1,080
0,54				-1,130
0,92	0,566			
0,85	0,227			
0,78	0,446			
0,68	0,212			
0,57	0,820			
0,51	0,631			
0,05			0,878	
0,09			0,552	
0,15			0,968	
0,20			1,300	
0,26			3,060	

^aFraction molaire en $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$

^bEnthalpie de mélange liquide à $T=979,65$ K de la première série de chute de LiPO_3 sur $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$

^cEnthalpie de mélange liquide à $T=979,65$ K de la deuxième série de chute de LiPO_3 sur $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$

^dEnthalpie de mélange liquide à $T=979,65$ K de la première série de chute de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ sur LiPO_3

^eEnthalpie de mélange liquide à $T=979,65$ K de la deuxième série de chute de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ sur LiPO_3

En tenant compte des faibles valeurs des enthalpies mesurées et des erreurs de mesure, nous déduisons que ces enthalpies sont pratiquement nulles quelque soit la composition du mélange. De ce fait, le système peut être considéré comme athermique.

Calcul du diagramme métastable

Principe

Le calcul du diagramme métastable du système LiPO₃-Pb(PO₃)₂ est basé sur le principe d'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans les phases en équilibre. Pour l'équilibre solide-liquide, nous avons des relations de type :

$$\mu_i(s, T, 1 \text{ bar}) = \mu_i(liq, T, 1 \text{ bar}) \quad (4)$$

où $\mu_i(s, T, 1 \text{ bar})$ représente le potentiel chimique du constituant i dans la phase solide à la température T et à la pression de 1 bar; $\mu_i(liq, T, 1 \text{ bar})$ représente le potentiel chimique du constituant i dans la phase liquide à la température T et à la pression de 1 bar.

En prenant comme état de référence le constituant i pur dans le même état physique que la phase considérée à T et à $P=1$ bar, la relation (4), dans le cas du système liquide idéal, devient :

$$G_{m,i}^0(s \text{ pur}, T, 1 \text{ bar}) = G_{m,i}^0(liq \text{ pur}, T, 1 \text{ bar}) + RT \ln x_i \quad (5)$$

Où $G_{m,i}^0(s \text{ pur}, T, 1 \text{ bar})$ et $G_{m,i}^0(liq \text{ pur}, T, 1 \text{ bar})$ désignent les enthalpies libres molaires standards à T du constituant i pur respectivement solide et liquide ; x_i représente la fraction molaire du constituant i dans le mélange liquide supposé idéal.

Par conséquent, la relation (5) devient :

$$x_i = \exp \left[- \frac{\Delta_{\text{fus}} G_{m,i}^0(T, 1 \text{ bar})}{RT} \right] \quad (6)$$

Pour accéder aux valeurs de $\Delta_{\text{fus}} G_{m,i}^0(T, 1 \text{ bar})$, nous utilisons l'approximation d'Ulich en considérant l'enthalpie molaire de fusion du constituant i , $\Delta_{\text{fus}} H_{m,i}^0$, comme constante quelque soit la température T . Ce qui donne :

$$\Delta_{\text{fus}} G_{m,i}^0 = \Delta_{\text{fus}} H_{m,i}^0 \left(\frac{(T_i^{\text{fus}} - T)}{T_i^{\text{fus}}} \right)$$

T_i^{fus} désigne la température de fusion du constituant i pur.

La relation (6) désigne l'équation du liquidus qui ne comporte pas de composé intermédiaire du côté du solide i dans le binaire.

Résultats

Nous avons pu déterminer pour la première fois et par ATD l'enthalpie de fusion du polyphosphate de plomb (38,26 kJ mol⁻¹). Nous avons aussi déterminé l'enthalpie de fusion du polyphosphate de lithium (24,20 kJ mol⁻¹). Elle est du même ordre de grandeur que celles relevées de la littérature : 24,62 kJ mol⁻¹ [11] et 25,50 kJ mol⁻¹ [12].

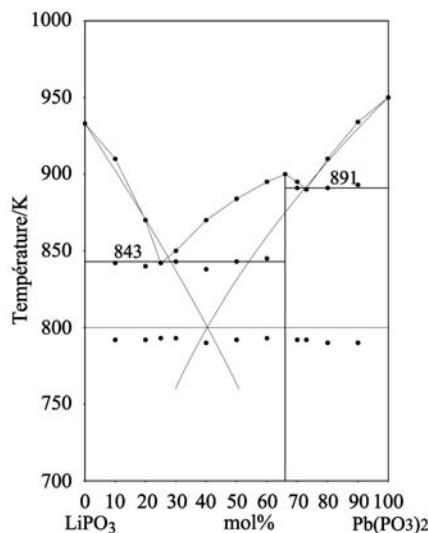


Fig. 6 Superposition du diagramme métastable calculé avec le diagramme expérimental pour le binaire $\text{LiPO}_3\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$. — — lignes du diagramme stable et $\cdot \cdot \cdot$ — lignes du diagramme métastable

En partant de ces valeurs et en considérant un comportement idéal de la solution liquide, nous avons pu calculé les lignes liquidus relatives aux équilibres :

- $\text{LiPO}_3 \leftrightarrow \text{Liquide}$
- $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2 \leftrightarrow \text{Liquide}$

Le résultat de ce calcul nous a permis de déduire les coordonnées du point eutectique métastable : $T=800$ K et $x=0,4$; x désigne la fraction molaire en $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$. L'écart entre ces valeurs et celles trouvées expérimentalement (ATD) peut être attribué aux erreurs de mesure. Nous remarquons aussi un parfait accord de la ligne liquidus obtenu expérimentalement d'une part et par le calcul d'autre part situé du côté riche en $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$. Du côté riche en LiPO_3 , un léger écart entre les deux lignes est observé (Fig. 6).

Conclusions

Les conditions de recuit envisagées dans ce travail, nous ont permis d'illustrer le diagramme métastable relatif au binaire $\text{LiPO}_3\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$.

Les grandeurs thermodynamiques obtenues par calorimétrie et l'hypothèse d'un comportement idéal de la solution liquide, ont rendu possible le calcul des lignes liquidus relatives au diagramme métastable. Le résultat de calcul confirme bien l'allure du diagramme métastable obtenu expérimentalement.

Le diagramme d'équilibre entre phases stables que nous avons obtenu dans cette étude confirme celui de la littérature [8] et ne fait paraître qu'un seul composé

intermédiaire à 66% en mole de $\text{Pb(PO}_3)_2$. Il semblerait que les conditions de calcination influent sur l'allure du diagramme, nous envisageons par la suite de travailler dans d'autres conditions de calcination (température plus élevée, temps de cuisson plus long, etc.).

Bibliographie

- 1 U. Schülke et R. Kayser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 281 (1955) 262.
- 2 K. R. Andress et K. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 273 (1953) 193.
- 3 J. C. Guitel et I. Tordjman, *Acta Cryst.*, B 32 (1976) 2960.
- 4 K. Von et H. Jost, *Acta Cryst.*, 17 (1964) 1539.
- 5 A. Durif, *Crystal Chemistry of Condensed Phosphates*, Plenum Press, New York 1995, p. 111.
- 6 J. Majling et F. Hanic, in: *Topics in Phosphorus Chemistry*, Grayson et Griffith Editors, Interscience, New York, 10 (1980) 341.
- 7 L. Pascual et A. Durán, *Mat. Res. Bull.*, 31 (1996) 77.
- 8 C. Grenier et I. Mahama, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 274 (1972) 1063.
- 9 N. El-Horr et M. Bagieu-Beucher, *Acta Cryst. C*, 42 (1986) 647.
- 10 J. C. Guitel et M. Brunel-Laüght, *Acta Cryst. B*, 33 (1977) 2713.
- 11 M. Elmokhtar, H. Said, L. Michel, M. Ganteaume et R. Castanet, *J. Thermal Anal.*, 44 (1995) 1251.
- 12 D. Ben Hassen, N. Kbir Ariguib, M. Trabelsi, R. Tenu et J. J. Counieux, *Thermochim. Acta*, 116 (1987) 85.