

ETUDE, PAR ATD, DU DIAGRAMME D'ETAT DE L'ARSENIC ET MESURE DE SON ENTHALPIE DE FUSION AUX CONDITIONS DU POINT TRIPLE

J.-C. ROULAND,* R. CEOLIN,** C. SOULEAU** et P. KHODADAD*

*Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté de Pharmacie, rue J. B. Clément,
92290 Chatenay-Malabry, France; **Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté de Pharmacie,
2bis, boulevard Tonnelé, 37032 Tours, France

(Reçu le 26 juin, 1981)

For DTA studies, arsenic samples are placed in silica ampoules which are evacuated and sealed. Since the arsenic sample does not fill the whole inner volume of the ampoule, the V/m ratio (where V is the inner volume and m is the weight of the sample) can be varied. Depending on the V/m value, two kinds of curves are obtained. The distribution of phase regions in the T vs. V/m space is described. This distribution makes it possible to determine the specific volume of arsenic vapor at the triple point. The result obtained ($7.90 \text{ mm}^3 \text{ mg}^{-1}$) is consistent with As_4 molecules in the vapor phase. From the DTA curves obtained, the heat of fusion of arsenic is estimated. The result (24.2 kJ mol^{-1}) is consistent with the values reported in the literature.

Dans une Note précédente [1], une adaptation de l'analyseur thermique Netzsch 404 a été décrite.

L'utilisation d'ampoules-laboratoires en silice, sous pression d'air résiduel n'excédant pas 1 Pa, avec un «volume mort» non nul et disposées verticalement dans l'analyseur, conduit, dans les conditions classiques de son utilisation, à l'enregistrement d'effets thermiques parasites liés à l'existence d'un gradient de température entre les extrémités des ampoules. L'inversion du sens de ce gradient permet d'éliminer ces parasites et d'observer la réversibilité du déplacement des équilibres.

Le présent travail illustre les possibilités d'une telle adaptation pour l'étude d'un système à tension de vapeur non négligeable et il montre que le volume mort, souvent considéré comme un inconvénient lié à la nécessité de protéger les échantillons de l'oxygène de l'air, peut devenir un paramètre d'étude.

En effet, en fonction des valeurs du rapport V/m entre V , volume interne d'une ampoule, et m , masse totale d'échantillon qu'elle contient, deux types de courbes sont enregistrées à l'ATD (figure 1): La courbe 1A montre un pic endothermique correspondant à la sublimation totale de l'arsenic. Par contre, la courbe 1B montre que cette sublimation peut être suivie par la fusion de l'arsenic encore solide à 1091 K (température du point triple) puis par l'ébullition du liquide obtenu [1].

Dans le premier paragraphe, nous déterminons la valeur de V/m séparant les deux types de courbes, dans le second, nous utilisons les aires liées à la fusion de l'arsenic encore solide à 1091 K pour estimer son enthalpie de fusion au point triple.

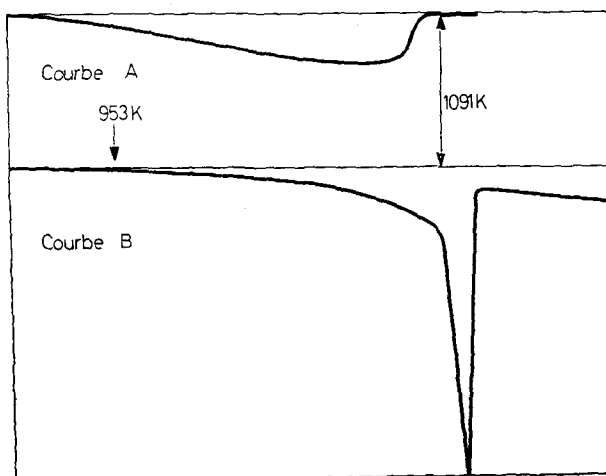


Fig. 1. Les deux types de pics endothermiques observés par ATD à l'échauffement de l'arsenic en ampoules scellées. Courbe 1 A: sublimation totale, Courbe 1 B: sublimation puis fusion puis ébullition

Etude du diagramme $T-V/m$ de l'arsenic

Partie expérimentale

Les analyses ont été effectuées avec une vitesse d'échauffement égale à $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ avec un appareillage et selon un protocole déjà décrits [1]. Pour chaque échantillon, le volume interne V de l'ampoule est déterminé par différence entre le volume total externe (connu à 5 mm^3 près) et le volume de silice ($\mu = 2.201 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) formant l'ampoule. Des volumes internes compris entre 190 et 540 mm^3 ont été réalisés.

Les masses m d'arsenic utilisées sont comprises entre 50 et 150 mg , chacune d'elles étant mesurée à 0.2 mg près.

L'erreur relative sur les valeurs de V/m se limite pratiquement à celle commise sur la mesure de V . Cette erreur est de l'ordre de 3% .

Résultats

Le diagramme $T-V/m$, représenté sur la figure 2, est une projection du diagramme tridimensionnel $P-T-V/m$, dans le secteur où la phase vapeur est toujours présente.

L'invariance au point triple est décrite par l'horizontale AB , à 1091 K , séparant les domaines (solide + gaz) et (liquide + gaz). La courbe BC , lieu des températures de fin de sublimation, sépare les domaines (solide + gaz) et (gaz). La frontière BD n'a pas pu être définie expérimentalement. En effet, bien que les analyses aient été conduites jusqu'à 1323 K , aucun effet thermique susceptible de refléter la fin de l'équilibre liquide-vapeur n'a été détecté: ou bien, cet effet est trop faible ou

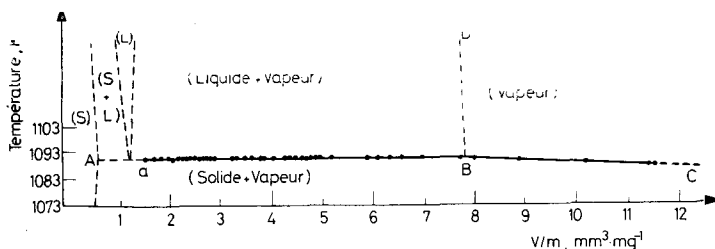


Fig. 2. Projection des résultats dans le plan $T-V/m$ du diagramme d'état $P-T-V/m$ de l'arsenic

bien la température finale atteinte est insuffisante ou encore la frontière BD est presque perpendiculaire à l'horizontale. C'est pourquoi, il n'a pas été possible d'apporter de précision sur la température critique de l'arsenic qui est reportée, par ailleurs, à 1320 K [2, 3] ou encore vers 1673 K [4].

La partie expérimentalement accessible, aB , de l'horizontale d'invariance AB a été obtenue en notant la température initiale des pics endothermiques correspondants. Leurs aires, mesurées par gravimétrie, ont été délimitées de deux manières différentes qui seront décrites dans le paragraphe suivant. Les deux courbes de Tamman ainsi obtenues sont reproduites sur les figures 3. et 4. Dans chacun des deux cas, en considérant que les 38 surfaces spécifiques S/m obtenues varient linéairement en fonction de V/m , la méthode des moindres carrés conduit aux relations:

$$10^{-3} \cdot S_1/m = -0.365 \cdot V_1/m + 3.092 \quad (r^2 = 0.86)$$

$$\text{et } 10^{-3} \cdot S_2/m = -0.357 \cdot V_2/m + 2.620 \quad (r^2 = 0.82)$$

On déduit, pour $S/m = 0$, les valeurs respectives $V_1/m = 8.47$ et $V_2/m = 7.34$. Leur moyenne, $7.90 \text{ mm}^3\text{mg}^{-1}$, correspond au rapport V/m relatif au point B de la figure 2.

Ce résultat sépare, en fonction de V/m les deux types de courbes obtenus (figure 1) et il caractérise la vapeur d'arsenic aux conditions d'invariance ($3.64 \cdot 10^6 < P$ (Pa) $< 3.74 \cdot 10^6$) [5] et ($1090 < T$ (K) < 1091); en effet, il coïncide pratiquement avec la valeur que l'on trouve en assimilant cette vapeur au gaz parfait et en supposant qu'elle soit constituée de molécules As_4 .

Estimation de l'enthalpie de fusion de l'arsenic au point triple

Partie expérimentale

Le protocole opératoire cité [1] semblant utilisable pour une estimation de l'enthalpie de fusion de l'arsenic, toutes les analyses ont été réalisées avec un bloc en nickel enveloppant les ampoules laboratoire et témoin du montage différentiel.

Les résultats de l'étalonnage pratiqué dans les mêmes conditions sont rassemblés sur la figure 5.: on peut considérer que la chaleur enregistrée par unité de surface

du pic endothermique ($J \cdot mm^{-2}$) varie en fonction de la température de manière linéaire dans la mesure où la droite

$$\Delta H/S = -1.95 \cdot 10^{-2} + 0.012 \cdot 10^{-2} \cdot T \quad (r^2 = 0.92)$$

s'inscrit dans la limite des erreurs expérimentales.

Les enthalpies de fusion des échantillons de référence sont les plus communément admises [6].

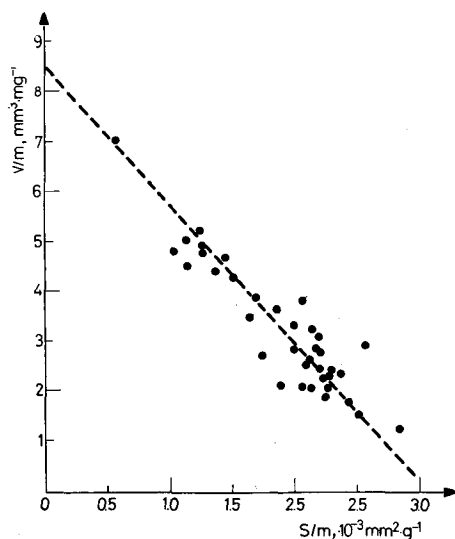


Fig. 3. Courbe de Tammann obtenue en mesurant l'aire S_1 (figure 6A) en fonction de V/m

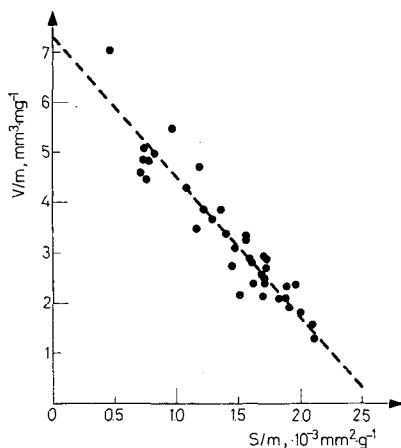


Fig. 4. Courbe de Tammann obtenue en mesurant l'aire S_2 (figure 6B) en fonction de V/m

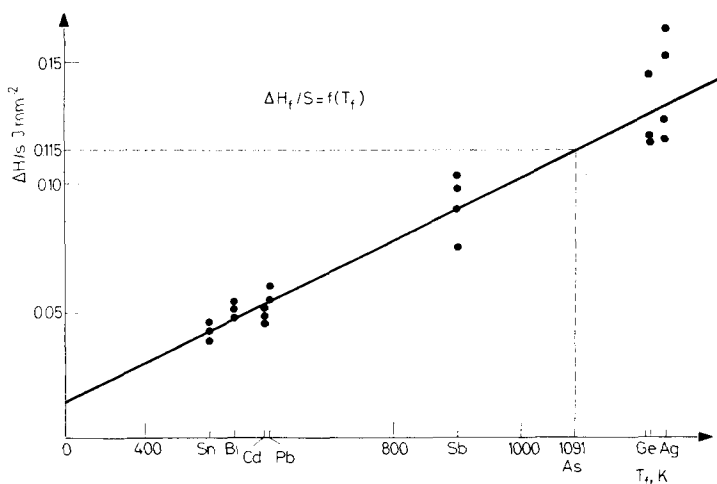


Fig. 5. Courbe d'étalonnage de l'analyseur thermique

Résultats

Comme le montre la figure 1B, la délimitation de la fraction du pic endothermique relative à la seule fusion n'est pas possible à première vue.

C'est pourquoi, deux hypothèses extrêmes ont été formulées, en supposant la validité de l'extrapolation de la ligne de base et en négligeant les effets liés aux variations de la chaleur spécifique lors des changements d'état.

Dans la première hypothèse, les aires S_1 mesurées sont semblables à celle qui est délimitée, sur la figure 5A, par les points *ABCDE* formant sensiblement un trapèze. Les segments *AB* et *ED* sont perpendiculaires à *AE*, segment coïncidant avec la ligne de base, parallèle au déroulement de l'enregistrement.

Ainsi, dans cette hypothèse, l'inertie de l'appareil est négligée; autrement dit, un retour instantané à la ligne de base (segment *AB*) est supposé lorsque la sublimation n'est totale qu'à la température du point triple et tout écart à la ligne de base entre les points A et B, début puis fin de l'équilibre invariant, est exclusivement lié à la fusion de l'arsenic.

Dans la seconde hypothèse, les aires S_2 mesurées sont semblables à celle qui est délimitée, sur la figure 6B, par les points *BCDE* et qui est sensiblement triangulaire. Dans ce cas, l'inertie de l'appareil est envisagée: le retour à la ligne de base, lorsque la sublimation se termine à 1091 K, aboutit tout au plus au point *E* puisqu'il ne peut se manifester postérieurement au retour *CD* qui suit la fusion.

Par ailleurs, dans chacune de ces deux hypothèses extrêmes et pour chacune des 38 expériences réalisées, le nombre n de moles d'arsenic encore solide au point triple a été déduit de la différence entre la masse totale et la masse de vapeur assimilée au gaz parfait.

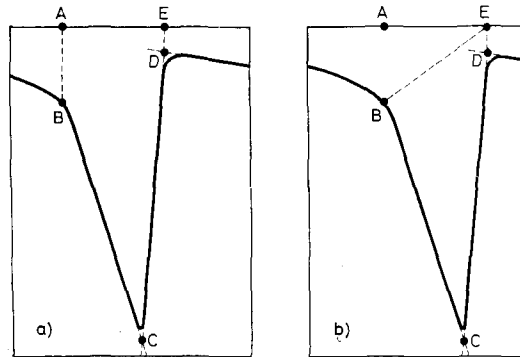


Fig. 6. Représentation schématique des deux hypothèses relatives à l'aire de l'endotherme de fusion de l'arsenic. En A: aire trapézoïdale S_1 , limitée par les points A, B, C, D et E. En B: aire triangulaire S_2 , limitée par les points B, C, D et E

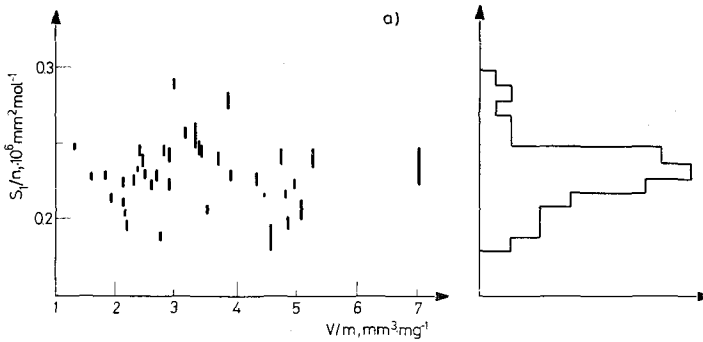


Fig. 7a. Représentation des aires spécifiques S_1/n en fonction de V/m et histogramme de leurs fréquences

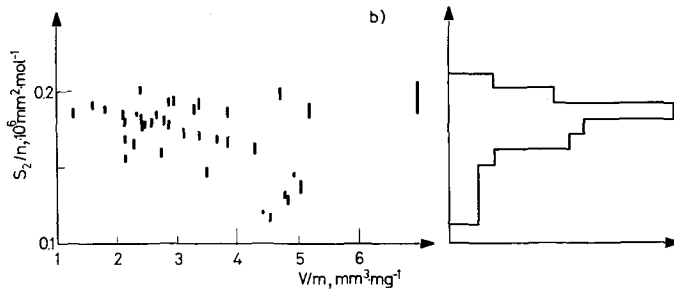


Fig. 7b. Représentation des aires spécifiques S_2/n en fonction de V/m et histogramme de leurs fréquences

Bien que le volume de l'arsenic encore solide puisse être négligé devant le volume total interne de chaque ampoule, la masse de vapeur a été calculée de deux manières extrêmes:

- en considérant qu'elle occupe la totalité du volume interne,
- en considérant qu'elle n'occupe pas le volume de la masse totale de l'arsenic initialement solide, déduite de sa masse volumique ($5.73 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$).

Les aires S_1 et les aires S_2 sont ainsi rapportées à deux valeurs extrêmes de n .

Dans chaque hypothèse, les deux rapports S/n obtenus limitent les 38 segments représentés sur les figures 7A et 7B. Les histogrammes joints indiquent la valeur de S la plus fréquente.

L'enthalpie de fusion de l'arsenic aux conditions du point triple s'inscrit donc entre les valeurs limites obtenues dans chaque hypothèse, c'est-à-dire entre

$$\Delta H_{t1} = 27.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{et } \Delta H_{t2} = 21.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Discussion et conclusion

A. — L'analyse thermique différentielle, en ampoules scellées, de l'arsenic, substance à tension de vapeur non négligeable, fournit des résultats qui ne peuvent pas être interprétés en fonction des seules phases condensées. Ils imposent de considérer que la phase vapeur est en équilibre avec le solide dès le début des analyses, à température ambiante.

Les évolutions suivies à l'ATD correspondent aux déplacements des équilibres hétérogènes de moindre variance possible comportant une phase vapeur.

Le protocole opératoire utilisé permet de définir le rapport V/m comme étant le volume spécifique du système quelque que soit son état. En ce sens, il est alors possible d'accéder expérimentalement par ATD au volume spécifique de la vapeur d'arsenic au point triple et de retrouver, à l'aide de la valeur de la pression mesurée par ailleurs, que cette vapeur est tétraatomique.

Si la rigidité des ampoules en silice permet de considérer que leur volume est constant en température, leur fragilité limite leur utilisation en interdisant l'exploration des équilibres entre les phases condensées et l'accès aux volumes spécifiques de ces dernières.

B. — Bien que l'appareillage utilisé ne soit guère adapté à la mesure calorimétrique, si l'on en juge par les résultats de l'étalonnage, il a cependant été utilisé en ce sens afin de vérifier l'ordre de grandeur du résultat obtenu par Baker [7] dans d'autres conditions.

Le dispositif élaboré par ce dernier [7] permet en effet d'annuler la quasi-totalité du volume mort tout en ne perdant, par volatilisation en cours d'analyse, qu'une fraction de l'arsenic initial égale à 1%. La valeur de l'enthalpie de fusion ainsi mesurée est égale à $25.12 \pm 1.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Si la technique utilisée pour le présent travail permet d'éliminer les erreurs liées à la perte d'arsenic, elle fait apparaître d'autres incertitudes dues au choix de l'aire à mesurer.

Néanmoins, deux hypothèses extrêmes ayant été considérées, la moyenne obtenue ($24.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) est en bon accord avec la valeur donnée par Baker [7] et les valeurs issues des mesures de pression de vapeur [5, 7].

Cependant, si l'on admet que la séparation entre la sublimation et la fusion est parallèle au retour à la ligne de base après fusion, autrement dit, si l'aire véritable se rapproche davantage de l'aire trapézoïdale que de l'aire triangulaire, la valeur la plus probable pourrait se situer entre 24.2 et $27.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, c'est-à-dire coïncider avec la valeur expérimentalement obtenue par Baker [7].

C'est ce que nous essaierons de vérifier avec un autre appareillage calorimétrique tout en affinant les hypothèses relatives à la définition de l'aire de fusion.

Bibliographie

1. R. CEOLIN et P. KHODADAD, C. R. Acad. Sci., Paris, 284C (1977) 569.
2. J. J. VAN LAAR, Akad. Amsterdam Versl., 25 (1916) 450 and Z. Anorg. Chem., 104 (1918) 105.
3. G. PREUNER et I. BROCKMÖLLER, Z. Phys. Chem., 81 (1931) 129.
4. H. RASSOW, Z. Anorg. Chem., 114, (1920) 117.
5. S. HORIBA, Z. Phys. Chem., 106 (1923), 295.
6. R. HULTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER et K. K. KELLEY, Selected values of the thermodynamic properties of the elements. American Society for Metals (1973), p. 39.
7. E. H. BAKER, Inst. Min. Metall. Transactions, 83 (1974), C237.

RÉSUMÉ — L'ATD de l'arsenic placé dans des ampoules à volume mort non nul montre deux types de courbes selon la valeur du rapport V/m entre V , volume interne de l'ampoule et m , masse d'échantillon.

La répartition des domaines de phases, dans le plan $T - V/m$, est décrite. Elle permet de déterminer le volume spécifique de la vapeur d'arsenic au point triple. Le résultat obtenu ($7.90 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$) s'accorde avec le fait que la vapeur d'arsenic est alors constituée de molécules tétraatomiques. Les courbes d'ATD obtenues permettent enfin une estimation de l'enthalpie de fusion de l'arsenic au point triple. La valeur obtenue ($24.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) est en bon accord avec les résultats décrits dans la littérature.

ZUSAMMENFASSUNG — DTA-Untersuchungen von Arsenik in Ampullen mit einem von Null verschiedenem Totvolumen, weisen je nach Verhältnis des inneren Volumens V der Ampulle und der Masse m der Probe, V/m , zwei Typen von Kurven auf.

Die Verteilung der Phasenbereiche in der Funktion $T - V/m$ wird beschrieben. Sie gestattet die Bestimmung des spezifischen Volumens des Arsenikdampfes am Tripelpunkt. Das erhaltene Ergebnis ($7.90 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$) stimmt mit der Existenz von As_4 -Molekülen in der Dampfphase überein.

Aus den erhaltenen DTA-Kurven wurde die der Schmelzenthalpie von Arsenik abgeschätzt. Der erhaltene Wert ($24.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ist in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur veröffentlichten Ergebnissen.

Резюме — Образцы мышьяка, с целью исследования их с помощью ДТА, помещались в кварцевые ампулы, которые затем были вакуумированы и запаяны. Поскольку образцы мышьяка не занимали весь внутренний объем ампулы, представлялась возможность изменять отношение V/m , где V — внутренний объем ампулы, а « m » — вес образца. В зависимости от значения V/m были получены два типа кривых. Описано распределение фазовых участков в области $T-V/m$. Такое распределение делает возможным определить удельный объем паров мышьяка в тройной точке. Полученный при этом результат — $7.90 \text{ мм}^3 \cdot \text{мг}^{-1}$ — согласуется с тем, что в парообразном состоянии мышьяк находится в форме As_4 . На основе ДТА-кривых установлена теплота плавления мышьяка, равная $24.2 \text{ кдж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Полученный результат согласуется с литературными данными.