

REPRESENTATION DES COURBES DE VAPORUS DANS LES SYSTEMES BINAIRES A TENSION DE VAPEUR NON NEGLIGEABLE

Application au système $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-As}$

J. C. Rouland, C. Souleau et R. Céolin

LABORATOIRE DE CHIMIE MINERALE II, UER DES SCIENCES
PHARMACEUTIQUES ET BIOLOGIQUES, UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD
5, RUE J. B. CLÉMENT 92296 CHÂTENAY-MALABRY CEDEX, FRANCE

(Reçu le 17 Avril, 1986)

The binary system $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-As}$ is first described for a constant value of the specific volume V/m . The results corroborate the data given by other authors. The system is then described by a $T-V-x$ diagram, by using DTA and electron microprobe analysis. From our experimental results and from the literature crystallographic and vapour pressure data, a $T-V-x$ phase diagram was set up, showing the vaporus curves and the eutectic, peritectic and peritectoid invariant planes.

Dans le cadre de la représentation $T-V-x$ du système $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-As}$, nous montrons dans le présent article qu'il est possible d'obtenir dans cet espace les courbes de vaporus et les surfaces réglées formées des lignes de conjugaison liquide-vapeur. Notre démonstration doit cependant souffrir certaines approximations liées à la difficulté de connaître le volume massique de la phase vapeur en équilibre avec le liquide. Les procédés expérimentaux que nous utilisons sont de deux types : analyse thermique différentielle et microanalyse par diffraction des rayons X (microsonde électronique). S'ils nous ont permis d'avoir connaissance des coordonnées température et fraction molaire (T, x) des points nécessaires à la construction de ce type de diagramme, la troisième variable, le volume massique V/m , n'a pas toujours été accessible en raison d'une particularité du système $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-As}$: la présence de phénomènes de vitrification qui ne nous ont pas permis d'obtenir de renseignements sur les plans d'invariance eutectique, péritectique et péritectoïde et donc de déterminer le volume massique V/m des phases vapeurs en présence lors de ces équilibres invariants.

C'est la raison pour laquelle nous avons pris le parti de tirer profit d'une étude bibliographique concernant, d'une part, les structures cristallines des différents

composés définis binaires de ce système et leurs modes de préparation et, d'autre part, les mesures de leurs tensions de vapeur. A partir des paramètres des mailles élémentaires des cristaux et des mesures de tension de vapeur des liquides et des solides trouvés dans la littérature, nous avons pu, par des calculs simples et en faisant pour la vapeur l'approximation des gaz parfaits, obtenir les valeurs de certains volumes massiques et compléter ainsi nos propres valeurs expérimentales. Par ailleurs, nous avons posé arbitrairement, pour tracer les courbes de vaporus qu'il y avait, à l'état vapeur, additivité des $\log(V/m)$. Ceci n'est probablement pas exact mais la cohérence des résultats que nous avons obtenus permet de penser qu'une telle approximation reste licite.

Etude bibliographique et détermination des volumes massiques

Le diagramme As-Se établi par Dembovskii [1] montre l'existence de deux composés à fusion congruente : As_2Se_3 et AsSe . Ce diagramme a été reconsidéré par Myers et Felty [2] pour lesquels la fusion de As_4Se_4 doit être non congruente. Ceci est admis par Blachnik [3] qui envisage de plus l'existence d'un composé intermédiaire As_4Se_3 à fusion non congruente. Nous avons rassemblé au tableau I les données cristallographiques relatives à ces différentes espèces et nous avons utilisé ces résultats pour calculer leurs volumes massiques (V/m) à température ambiante. Ceci nous a permis de tracer le schéma de la Fig. 1 où apparaissent les volumes massiques des cinq phases solides : As_2Se_3 , As_4Se_4 , $\text{As}_4\text{Se}_3-\alpha$ et $-\beta$, et où sont définies les limites du domaine solide dans le plan $V/m-x$. Notons que $\text{As}_4\text{Se}_3-\beta$ n'existe, à température ambiante, qu'à l'état métastable.

Par ailleurs, Gospodinov [4, 5] a mesuré les tensions de vapeur saturante de

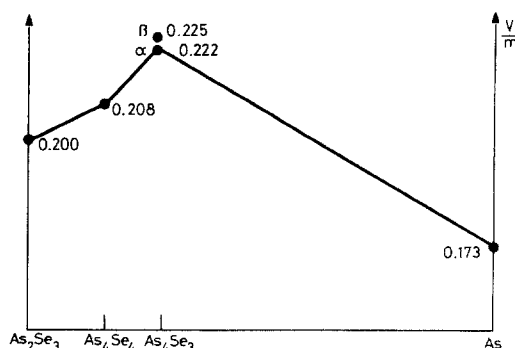


Fig. 1 Volumes massiques des phases solides du système As_2Se_3 -As et limites des domaines biphasés solide-solide à température ambiante

Tableau 1 Données cristallographiques concernant les composés binaires As-Se

As ₂ Se ₃ monoclinique, P2 ₁ /c, structure en couches									
	a, Å	b, Å	c, Å	γ, °	D _{calc} g·cm ⁻³	D _{exp}	V/m mm ³ ·mg ⁻¹	Préparation	
Renninger et coll. [7]	4,30	9,94	12,84	109,1	4,96	4,85	0,2016	reçut du mélange As ₂ Se ₃ fondu	
Vaipolin [8]	4,227	9,98	12,82	109,1	5,06	4,75-4,90	0,1976	sublimation	
As ₄ Se ₄ monoclinique, « cages moléculaires » As ₄ Se ₄									
Renninger et coll. [7]									
P2 ₁ /c	6,69	13,86	10,00	113,2	4,79	4,70	0,2088	reçut du mélange As ₄ Se ₄ fondu	
Bastow et coll. [9]									
P2 ₁ /n	9,63	13,80	6,73	107,8	4,80		0,2083	id	
Goldstein et coll. [10]									
P2 ₁ /n	9,552	13,801	6,719	106,44	4,811		0,2079	sublimation	
Small et coll. [11]									
P2 ₁ /n	9,55	13,80	6,74	106,4	4,82		0,2075	sublimation	
As ₄ Se ₃ , « cages moléculaires » As ₄ Se ₄									
Bastow et coll. [12]									
Forme α orthorhombique	9,46	7,91	10,41		4,51		0,2217	sublimation complète d'échantillon de composition As ₄ Se ₃ reçut après fusion	
Pnma									
Forme β monoclinique	25,62	6,52	23,01	123,6	4,45		0,2247	= mélange α+β.	
Cc ou C ₂ /c									

As_4Se_4 solide et liquide ; il en a déduit les relations

$$\log P(\text{mm Hg}) = -4022/T(K) + 6,875 \quad (\text{As}_4\text{Se}_4 \text{ liquide})$$

et

$$\log P(\text{mm Hg}) = -7842/T(K) + 14,170 \quad (\text{As}_4\text{Se}_4 \text{ solide}).$$

En appliquant l'équation d'état des gaz parfaits à une vapeur constituée de molécules As_4Se_4 , nous avons calculé les valeurs de V/m de la vapeur et tracé les courbes $T = f(\log V/m)$ (courbes A et B de la Fig. 2). Ces courbes que nous avons

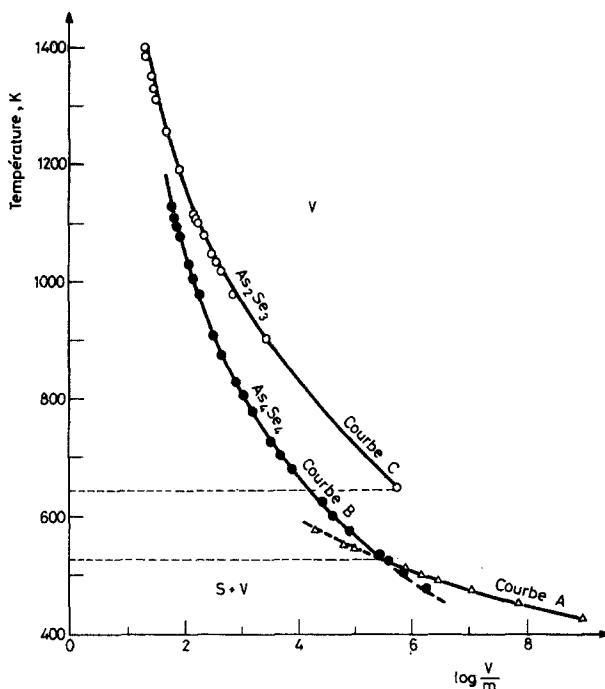


Fig. 2 Courbes $T = \log(V/m)$ pour les composés As_2Se_3 et As_4Se_4 . Courbes A et B : tracées à partir des valeurs des tensions de vapeur données par Gospodinov [4, 5]
 Courbe C : tracée à partir des résultats de Baker [6]

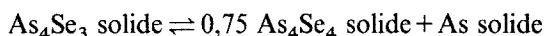
extrapolées au-delà des valeurs expérimentales constituent la frontière entre les domaines liquide-vapeur, solide-vapeur et vapeur du digramme d'état $T - \log(V/m)$ du composé As_4Se_4 . Elles permettent notamment de connaître la valeur de $\log V/m$ pour la vapeur sur la ligne triple de ce diagramme [5,4]. Sur la même figure, nous avons superposé une courbe équivalente (courbe C) concernant le composé As_2Se_3 . Les volumes massiques y sont calculés à partir des données de Baker [6] qui utilise la relation

$$\log P(\text{atm}) = -5620/T(K) + 5,0217$$

pour mesurer la tension d'ébullition de As_2Se_3 . Pour cela nous avons supposé le gaz parfait et formé, comme l'écrit Baker, de monomères As_2Se_3 .

En examinant l'ensemble des données qui sont résumées au tableau 1, plusieurs constatations s'imposent.

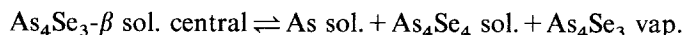
1. Le solide As_4Se_3 se décomposerait, selon Blachnik [3] vers 480 K sans mettre en jeu de phase liquide, c'est-à-dire selon la réaction péritectique :



Or, dans les conditions opératoires de l'ampoule scellée, une telle réaction ne peut se produire qu'en présence, même en faible quantité, d'une phase vapeur.

2. Le solide As_4Se_3 existe sous deux formes cristallines obtenues simultanément par sublimation sous un gradient de température compris entre 60 et 140° [12]. Ceci implique pour les deux formes une sublimation congruente avec identité de composition de la phase solide As_4Se_3 et de la phase vapeur.

3. Le solide $\text{As}_4\text{Se}_3\text{-}\beta$ possède un volume massique ($0,225 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$) nettement supérieur à celui des autres composés ($0,200 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ pour As_2Se_3 , $0,208$ pour As_4Se_4) et à celui de As pur ($0,173 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$). Par suite, l'invariance suggérée par Blachnik est vraisemblablement du type triangulaire dans l'espace $x - V/m$. Quant la température augmente :



Nous envisagerons dans un prochain article le cas de la transformation $\text{As}_4\text{Se}_3\text{-}\alpha \rightleftharpoons \text{As}_4\text{Se}_3\text{-}\beta$.

4. Les cristaux As_2Se_3 et As_4Se_4 peuvent être préparés par sublimation [8, 10, 11]. Le solide As_2Se_3 est donc en équilibre avec une vapeur de même composition et, lors de la décomposition péritectique, la phase vapeur en équilibre avec As_4Se_4 solide a donc également la composition As_4Se_4 .

5. A la température du point triple de l'arsenic, les volumes massiques des vapeurs sont les suivants : $V/m (\text{As}) = 8 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$, $V/m (\text{As}_4\text{Se}_4) = 71 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ et $V/m (\text{As}_2\text{Se}_3) = 312 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$. Ainsi, la valeur obtenue pour As_4Se_4 est-elle plus de trois fois plus faible que la valeur idéale (Fig. 3).

Etude expérimentale du système $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-As}$

Nous avons entrepris l'étude du diagramme $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-As}$ en lui appliquant la méthode que nous avons exposée dans une publication antérieure [13] et nous avons cherché à y mettre en évidence le rôle de la vapeur ; mais nous avons volontairement ignoré le problème des phases vitreuses qui a été largement développé par les auteurs cités ci-dessus.

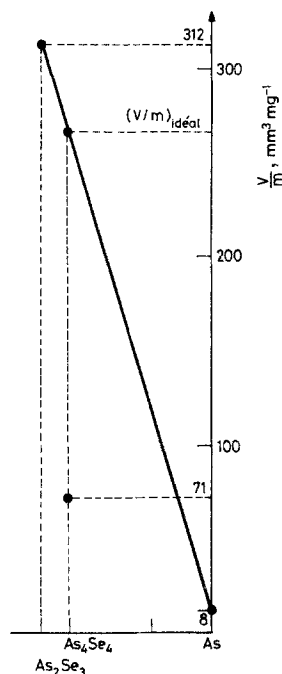


Fig. 3 Points figuratifs des volumes massiques des vapeurs As_2Se_3 et As_4Se_4 à la température du point triple de l'arsenic

Résultats de l'analyse thermique différentielle

Nous avons tout d'abord établi le diagramme As_2Se_3 -As, pour $3 < V/m < 3,5 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$, à partir des résultats de l'analyse thermique différentielle. Ces résultats nous ont permis de tracer une courbe de liquidus complète et de définir un eutectique entre As_4Se_4 et As pour une composition d'environ 55 mol % As, confirmant ainsi les travaux cités plus haut. En revanche, rien ne nous a permis de porter un invariant eutectique sur ce diagramme. La présence de verres dans ce système est la cause de l'absence d'accidents témoins de l'équilibre eutectique sur les courbes d'ATD.

Nous avons ensuite systématiquement rétréci le volume des ampoules contenant les échantillons avant de procéder à l'analyse thermique. Deux types d'observation ont pu être faits concernant l'aspect des courbes d'ATD.

1. Seuls les échantillons riches en arsenic présentent des pics facilement interprétables. Dans la région pauvre en arsenic, les pics sont très faibles et souvent tourmentés.

2. Lorsque le volume des ampoules diminue, les pics de liquidus s'affinent et deviennent plus grands, tandis que leur température tend à augmenter.

Il existe donc des variations d'effets thermiques avec le volume massique des échantillons mais, en raison de l'irrégularité des pics observés, aucun résultat quantitatif n'a pu être obtenu qui permette de préciser le rôle de la phase vapeur. De plus, l'absence d'accidents marquant l'équilibre eutectique interdit le tracé de toute courbe de Tammann. La température de 523 K indiquée par Blachnik [3] et Myers [2] pour cet équilibre est cependant compatible avec les résultats portés sur le diagramme de la Fig. 4.

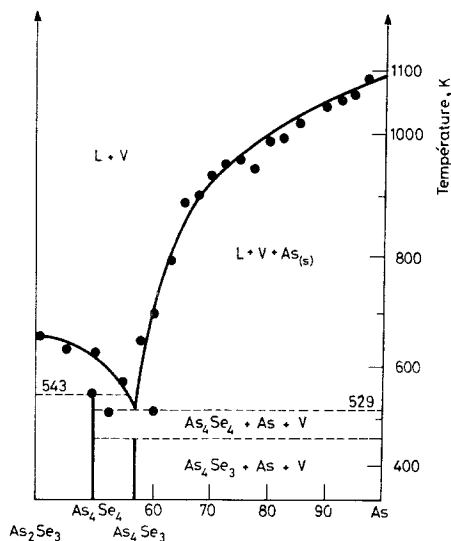


Fig. 4 Diagramme As_2Se_3 - As tracé pour $3 < V/m < 3,5 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$

L'accès au plan d'invariance par l'ATD nous étant interdit en raison des phénomènes de vitrification, nous avons orienté notre travail vers l'analyse par diffraction des rayons X (microsonde électronique).

Aspect des surfaces réglées liquide-vapeur

a) Résultats des analyses par diffraction des rayons X.

Le principe de ces analyses a été présenté dans un récent article [14]. Rappelons que, afin d'être analysées, les phases vapeur et liquide sont condensées séparément par trempé à partir de températures toujours légèrement supérieures à celles du liquidus. La Fig. 5 montre que, compte-tenu de la valeur en général très élevée de la température critique, les compositions du liquide et de la vapeur à la température initiale, lors de la trempé (L'' et V'') sont très proches de celles des deux extrémités de la ligne de conjugaison ($L' - V'$).

Les résultats obtenus sont portés au tableau 2. A l'aide de ces résultats nous avons

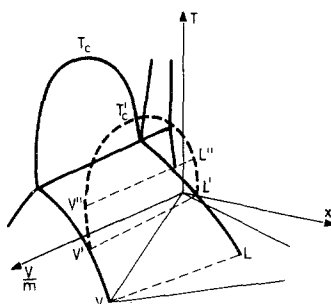


Fig. 5 Compositions initiales des phases liquide et vapeur d'un échantillon trempé à partir d'une température légèrement supérieure à celle de la nappe liquide-vapeur

Tableau 2 Résultats des analyses des phases vapeur et liquide par microsonde électronique

n° Echantillon	Composition (mol % As)	V/m ($\text{mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$)	Température de trempe	Composition vapeur (mol % As)	Composition liquide (mol % As)
1	57,5	1,08	723	58,0	58,0
2	62,5	0,85	843	62,5	60,5
3	70,0	1,05	1023	89,0	66,0
4	80	0,81	1073	97,0	
5	92,5	0,84	1113	95,0	90,0

voulu rendre compte de l'aspect des surfaces réglées formées par les lignes de conjugaison liquide-vapeur. Cependant, les volumes massiques des phases vapeur étudiées n'ayant pu être déterminés expérimentalement, excepté pour l'arsenic pur, nous avons utilisé les données bibliographiques citées plus haut.

b) Utilisation des données bibliographiques.

D'après l'équation donnée par Baker pour la tension d'ébullition de As_2Se_3 , on trouve au point triple de As_2Se_3 , à 650 K, une tension de vapeur de $2,37 \cdot 10^{-4}$ atm, ce qui conduit, en supposant le gaz parfait et constitué de molécules As_2Se_3 , à un volume massique de $5,80 \cdot 10^5 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$, soit $\log(V/m) = 5,76$.

D'après Gospodinov [5], la tension de vapeur de As_4Se_4 à 543 K (décomposition péritectique) est de l'ordre de $4,4 \cdot 10^{-1} \text{ mm Hg}$, soit $5,8 \cdot 10^{-4}$ atm. En admettant que la phase vapeur soit formée de molécules As_4Se_4 , on calcule, dans l'hypothèse d'un gaz parfait, un volume massique de $1,25 \cdot 10^5 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$, soit $\log(V/m) = 5,10$.

Le volume massique de la vapeur As_4 , au point triple (1091 K), que nous avons mesuré lors d'un précédent travail [15], est d'environ $7,8 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$, soit $\log(V/m) = 0,89$.

Les volumes massiques ne sont pas additifs. Cependant, nous avons tracé le diagramme : $\log(V/m) = f(x)$ (Fig. 6) en joignant par une droite les deux points représentatifs de la phase vapeur, pour As_4 à 1091 K et pour As_4Se_4 à 543 K. Or, l'extrapolation de cette droite pour la vapeur As_2Se_3 aboutit à $\log V/m = 5,90$, contre 5,76, valeur trouvée à partir des données de Baker, au point triple.

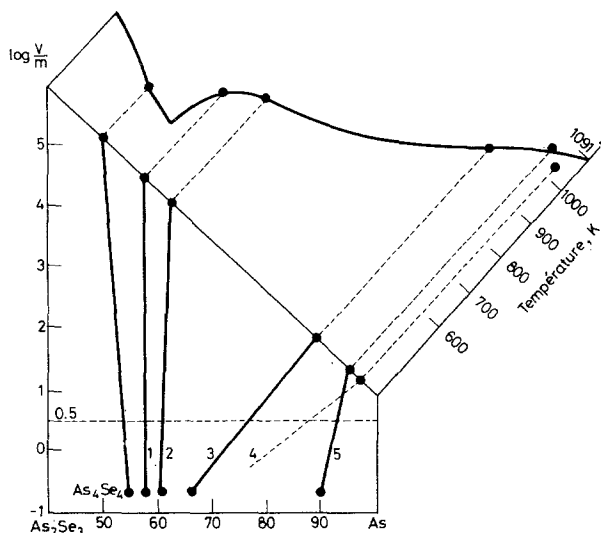


Fig. 6 Aspect schématique de la courbe de vaporus dans l'espace ($T-x-\log V/m$)

Pour chaque échantillon, nous avons ensuite joint entre eux les points représentatifs des phases vapeur et liquide, portés respectivement sur la projection, supposée linéaire, de la courbe de vaporus et sur l'axe des fractions molaires tracé pour une valeur moyenne de V/m égale à $0,2 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$, soit $\log(V/m) = -0,7$, valeur correspondant sensiblement à la valeur de V/m pour As liquide à la température du point triple. Cette dernière valeur a été déterminée [16] à partir des données de Klemm [17] et de Horiba [18]. La construction ainsi obtenue nous a permis de tracer la projection, sur le plan ($\log V/m - x$), des lignes de conjugaison liquide-vapeur constituant les surfaces réglées.

Enfin, le long de la droite $V(\text{As}_4) - V(\text{As}_2\text{Se}_3)$, nous avons porté en fonction de T les points figuratifs de la vapeur pour chaque échantillon étudié. Pour cela, nous avons tracé sur le diagramme de la Fig. 6 la projection, dans le plan ($x - V/m$), du diagramme isochore de la Fig. 4. Ce dernier diagramme ayant été obtenu pour $3,0 < V/m < 3,5 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$, nous avons fixé cette projection à $\log(V/m) = 0,5$. La fraction molaire correspondant à l'intersection de chaque ligne de conjugaison formant la surface réglée liquide-vapeur avec le plan isochore ($\log V/m = 0,7$) peut

ainsi être déterminée. En se rapportant au diagramme isochore de la Fig. 4, la température de chaque ligne de conjugaison peut donc être connue. Elle est alors reportée sur la Fig. 6 pour chacun des points figuratifs de la phase vapeur.

Remarque

La ligne de conjugaison qui donne une vapeur de composition As_4Se_4 n'a pu être tracée à l'aide des résultats expérimentaux de l'analyse de la vapeur. Cependant, l'examen du diagramme de la Fig. 4, tracé à faible V/m , nous donne une bonne approximation de la composition du liquide péritectique à 543 K. Sachant que la vapeur à l'équilibre péritectique a la composition As_4Se_4 , nous avons pu tracer la ligne de conjugaison correspondante et nous avons fixé le point représentatif de la vapeur dans l'espace $(\log V/m - T)$ à 543 K.

Conclusion

Malgré l'imperfection des procédés expérimentaux que nous avons utilisés, il nous est donc possible, à partir d'une construction simple, de tracer les lignes de conjugaison liquide-vapeur et d'apprécier la forme des courbes de vaporus. Ceci nous permet, par ailleurs, de préciser les positions des trois plans d'invariance

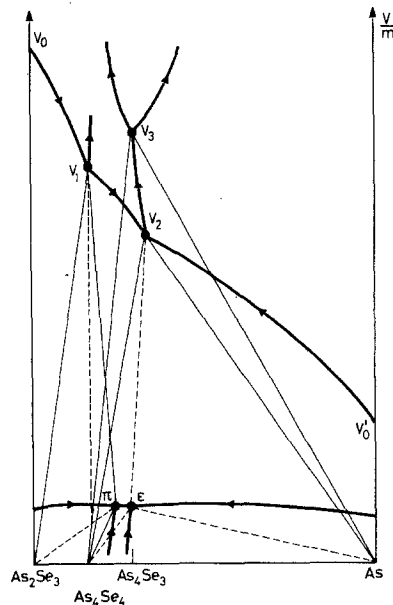
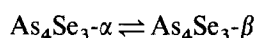


Fig. 7 Projection sur le plan $(x - V/m)$ des plans d'invariance eutectique, péritectique et péritectoïde

eutectique, péritectique et péritectoïde, les uns par rapport aux autres (Fig. 7). La description $T-V-x$ de ce type de système binaire se révèle donc encore d'un grand intérêt par la simplicité de la méthode d'étude mise en œuvre, qui peut sans doute être améliorée sur le plan expérimental, et par les résultats obtenus auxquels, à notre connaissance, aucun autre mode de représentation ne permet d'avoir accès.

Nous nous sommes également intéressées à la transformation



dont nous donnerons une interprétation, dans l'espace $T-V-x$, dans un prochain article.

Bibliographie

1. S. A. Dembovskii et N. P. Luzhnaya, Zh. Neorgan. Khim., 9 (1964) 660-664. Trad. : Russ. J. Inorg. Chem. (1964) 365.
2. M. B. Meyers et E. J. Felty, Mater. Res. Bull., 2 (1967) 535.
3. R. Blachnik, A. Hoppe et U. Wickel, Z. Anorg. Allg. Chem., 463 (1980) 78.
4. S. I. Gospodinov et C. R. Pashinkin, Acad. Bulg. Sci., 26 (6) (1973) 785.
5. S. I. Gospodinov et C. R. Rashinkin, Izv. Akad. Nauk. SSSR. Neorg. Mater., 10 (6) (1974) 1125.
6. E. H. Baker, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 15 (1975) 1589.
7. A. L. Renninger et B. L. Averbach, Acta Cryst., B29 (1973) 1583.
8. A. A. Vaipolin, Sov. Phys. Crystallogr., 10 (5) (1966) 509.
9. T. J. Bastow et H. J. Whitfield, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 17 (1973) 1739.
10. P. Goldstein et A. Paton, Acta Cryst., B30 (1974) 915.
11. E. J. Smail et G. M. Sheldrick, Acta Cryst., B29 (1973) 2014.
12. T. J. Bastow et H. J. Whitfield, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 10 (1977) 959.
13. J. C. Rouland, C. Souleau et R. Ceolin, J. Thermal Anal., 30 (1985) 429.
14. J. C. Rouland, C. Souleau et R. Ceolin, J. Thermal Anal., 31 (1986) 305.
15. J. C. Rouland, R. Ceolin, C. Souleau et P. Khodadad, J. Thermal Anal., 23 (1982) 143.
16. J. C. Rouland, Th. Doctorat ès Sciences, Université Paris-Sud, Orsay, France, 1983.
17. W. Klemm, H. Spitzer et H. Niermann, Angew. Chem., 24 (1960) 985.
18. S. Horiba, Z. Phys. Chem., 106 (1923) 295; Kon. Akad. V. Wetensh., 25 (1923) 387; Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 25 (1923) 387.

Zusammenfassung — Das binäre System As_2Se_3 -As wird zunächst für einen konstanten Wert des spezifischen Volumens V/m beschrieben. Die Ergebnisse bestätigen die Daten anderer Autoren. Danach wird das System im $T-V-x$ -Diagramm beschrieben, wobei DTA und Elektronenmikroproben-Analyse angewandt werden. Von eigenen Versuchsergebnissen und der Literatur entnommenen kristallographischen und Dampfdruckdaten wurden das $T-V-x$ -Phasendiagramm aufgestellt, das die Dampfdruckkurven und die eutektischen, peritektischen und peritektoiden invarianten Flächen zeigt.

Резюме — Впервые описана двойная система $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-As}$ при постоянном значении удельного объема V/m . Полученные результаты подтверждают данные других авторов, которые, используя данные ДТА и электронной микропробы, описали эту систему диаграммой в координатах $T-V-x$. В настоящей работе авторы на основе собственных экспериментальных данных и кристаллографических литературных данных, а также данных по давлению паров, установили фазовую диаграмму $T-V-x$, показывающую кривые испарения, эвтектическую, перитектическую и перитектоидную инвариантности.