UNIVERSITE DE MONTREAL

UTILISATION DE L'ALUMINE-β AU SODIUM POUR LA DETECTION DES OXYDES D'ARSENIC DANS L'AIR

par

Isabel de SOUSA
Département de génie métallurgique
ECOLE POLYTECHNIQUE

MEMOIRE PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION
DU GRADE DE MAITRE ES SCIENCES APPLIQUEES (M.Sc.A.)

Février 1989

© Isabel de Sousa 1989

Permission has been granted to the National Library of Canada to microfilm this thesis and to lend or sell copies of the film.

The author (copyright owner) has reserved other publication rights, and neither the thesis nor extensive extracts from it may be printed or otherwise reproduced without his/her written permission.

L'autorisation a été accordée à la Bibliothèque nationale du Canada de microfilmer cette thèse et de prêter ou de vendre des exemplaires du film.

L'auteur (titulaire du droit d'auteur) se réserve les autres droits de publication; ni la thèse ni de longs extraits de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation écrite.

ISBN 0-315-50184-7

UNIVERSITE DE MONTREAL

ECOLE POLYTECHNIQUE

Ce mémoire intitulé:

UTILISATION DE L'ALUMINE-β AU SODIUM POUR LA DETECTION DES OXYDES D'ARSENIC DANS L'AIR

présenté par Isabel de SOUSA

en vue de l'obtention du grade de

Maître ès Sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen

constitué de

Arthur D. Pelton, Ph.D., président

Christopher W. Bale, Ph.D.,

J.M. Skeaff, Ph.D.,

Pour toi, maman

S O M M A I R E

Des expériences ont été effectuées dans le but d'utiliser l'alumine-β au sodium comme sonde électrochimique pour la détection des oxydes d'arsenic dans l'air. Les oxydes d'arsenic fixent l'activité du sodium à la surface de l'électrolyte par l'intermédiaire d'un sel d'arsenic (possiblement le Na_3AsO_4 ou le $Na_4As_2O_7$ dépendant des conditions d'opérations).

Les piles électrochimiques suivantes ont donc été étudiées:

Pt, air || alumine-β au sodium || $As_4O_{6(g)}$, air, Pt

et

Pt, air, MO-$M_3(AsO_4)_2$(s) || alumine-β au sodium || As_4O_6(g), air, Pt

La première, bien qu'adéquate pour une caractérisation qualitative, se prête mal à une analyse quantitative précise, l'air n'étant pas un moyen idéal de fixer l'activité du sodium à l'électrode. La deuxième pile s'est révélée efficace des points de vue reproductibilité et stabilité des mesures, agissant comme pile de concentration pour les oxydes d'arsenic.

Ceci a permis d'évaluer un ΔG et un ΔH apparent pour la réaction hypothétique suivante:

$$M_3(AsO_4)_2(s) \longrightarrow 3MO(s) + 1/2\ As_4O_6(g) + O_2(g)$$

où M est du nickel ou du cuivre.

A B S T R A C T

Polycristalline sodium β-alumina tubes were used as solid electrolytes in a electrochimical cell for the detection of arsenic oxide in air.

The oxides can fix the activity of the sodium conducting ions of the electrolyte through the in-situ formation of a thin layer of oxysalt. This salt is assumed to be Na_3AsO_4 or $Na_4As_2O_7$ depending on the prevailing conditions at the electrodes.

The measurements were performed using the following electrochemical cells:

$$Pt, air \parallel sodium\ \beta\text{-alumina} \parallel As_4O_{6(g)}, air, Pt$$

and

$$Pt, air, MO\text{-}M_3(AsO_4)_2(s) \parallel sodium\ \beta\text{-alumina} \parallel As_4O_6(g), air, Pt$$

The concentrations of As_4O_6 were fixed using an arsenic-trioxide saturator bath.

The first cell did not permit a detailed quantitative analysis, because air did not act as a stable reference electrode. However sufficient stability and internal consistency of the data permets a qualitative discussion of the results.

The second cell proved efficient and this permitted the calculation of apparent ΔG et ΔH for the following reaction:

$$M_3(AsO_4)_2(s) \longrightarrow 3MO(s) + 1/2\ As_4O_6(g) + O_2(g)$$

where M is either copper or nickel.

R E M E R C I E M E N T S

Je voudrais remercier mon directeur de thèse, le Dr C.W. Bale de m'avoir permis d'entreprendre ce travail et au Dr Jitka Kirchnerova qui, sans en avoir le titre, a agi comme co-directeur.

Pour les bonnes discussions et pour les moments de détente, je suis reconnaissante envers mes collègues de travail, Dominique Bouchard, Claude Armand et Wu Jianzhong.

Il faut mentionner la précieuse collaboration des techniciens André Désilets et Lucien Gosselin, ainsi que des membres du laboratoire de caractérisation microscopique des matériaux $(CM)^2$.

Merci à Jeannine de Sousa pour la dactylographie du mémoire et à Céline Labelle pour son travail d'édition.

Enfin je remercie Michel Saint-Denis pour sa présence et ses encouragements de tous les jours.

TABLE DES MATIERES

PAGE

SOMMAIRE v

ABSTRACT vii

REMERCIEMENTS ix

LISTE DES TABLEAUX xvi

LISTE DES FIGURES xviii

1. INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE - THEORIE

2. ASPECTS THEORIQUES DE L'ELECTROCHIMIE 5

2.0 Généralités 5

2.1 Théorie générale de la cellule électrochimique 6

2.2 Méthode d'analyse pour les données thermodynamiques expérimentales 8

2.3 Le système étudié dans ce travail 9

2.4 Application de la théorie du comportement électrochimique d'un électrolyte solide au cas de l'alumine-β pour les mesures des oxydes d'arsenic 11

PAGE

2.5 L'influence de l'équilibre dans la phase gazeuse sur l'expression de la force électromotrice..... 14

3. DESCRIPTION DE L'ELECTROLYTE SOLIDE ALUMINE-β..... 17

3.0 Généralités..... 17

3.1 Caractéristiques générales de l'alumine-β..... 18

3.2 Structure de l'alumine-β et mécanisme de conduction..... 19

3.3 Propriétés chimiques et physiques de l'alumine-β..... 21

3.4 Préparation de l'alumine-β par la méthode de coulée en barbotine..... 23

3.5 Facteurs affectant la performance des tubes d'alumine employés..... 25

4. CHIMIE DES SYSTEMES A L'ARSENIC..... 28

4.0 Introduction..... 28

4.1 Les oxydes d'arsenic..... 28

4.1.1 Les espèces moléculaires solides..... 28

4.1.2 Les espèces moléculaires gazeuses..... 31

4.1.3 Les propriétés thermodynamiques des oxydes d'arsenic..... 33

4.2 Les arséniates et leurs propriétés..... 34

4.2.1 Les arséniates de sodium..... 34

4.2.1.1 Modes de préparation..... 35

4.2.1.2 La structure de l'arséniate de sodium..... 37

PAGE

4.2.2 Les arséniates de nickel..... 38

4.2.2.1 Modes de préparation des composés..... 39

4.2.2.2 La stabilité thermique..... 41

4.2.2.3 La structure cristalline..... 41

4.2.2.4 Propriétés thermodynamiques..... 42

4.2.3 Les arséniates du cuivre..... 43

4.2.3.1 Modes de préparation des arséniates de cuivre..... 43

4.2.3.2 La structure cristalline..... 45

4.2.3.3 Stabilité chimique et thermique..... 45

4.2.3.4 Propriétés thermodynamiques..... 46

4.3 Importance d'un agent catalyseur..... 46

4.3.1 Généralités sur les catalyseurs..... 47

4.3.2 Substances catalytiques pour l'oxydation de l'oxyde d'arsenic..... 48

DEUXIEME PARTIE - DESCRIPTION DU MONTAGE

5. DESCRIPTION DU MONTAGE..... 52

5.1 Design de la sonde..... 52

5.2 Description du montage..... 53

5.2.1 La sonde, l'électrolyte et périphérie..... 53

5.2.2 Les fours - Contrôle des températures - Mesure de la FEM - Enregistrement..... 56

PAGE

5.2.3 Le bain d'arsénolite..... 58

5.3 Vérifications expérimentales..... 60

5.4 Choix de l'électrolyte solide..... 61

5.5 La préparation des composés..... 62

5.6 Méthodes d'analyse utilisées et caractérisation des surfaces..... 63

TROISIEME PARTIE - DESCRIPTION ET ANALYSE DES RESULTATS

6. DESCRIPTION DU TRAVAIL EXPERIMENTAL..... 66

6.1 Analyse des composés..... 66

6.1.1 Analyses aux rayons-X..... 66

6.1.2 Analyse par titrage..... 67

6.1.2.1 Le titrage iodométrique..... 67

6.1.2.2 Résultats..... 68

6.1.2.3 Présicion de la méthode..... 69

6.1.3 Analyses par absorption atomique..... 69

6.1.4 La thermoanalyse..... 70

6.1.5 Récapitulation..... 71

6.2 Analyse des tubes électrolytes au MEB..... 72

6.2.1 Résultats des analyses..... 72

6.2.2 Conclusions..... 75

6.3 Description des expériences..... 75

PAGE

6.3.1 Expérience avec air sec comme gaz porteur et référence 75

6.3.2 Utilisation de O_2 et Ar comme porteurs des oxydes d'arsenic 76

6.3.3 Utilisation de 1% CO_2 comme gaz de référence 80

6.3.4 Surface de l'électrolyte formé in-situ vs surface déposée 81

6.3.5 Expérience affectuée avec l'oxyde de vanadium 82

6.3.6 Expériences avec le couple oxyde-arséniate à la référence 84

6.4 Les concentrations d'oxydes d'arsenic 85

6.5 Sélectivité 89

6.5.1 Thermodynamique 90

6.5.2 Confirmation expérimentale de la sélectivité 90

6.6 Aspect cinétique du problème 92

6.7 Le temps de réponse de la sonde 93

6.8 Précision des résultats mesurés 95

6.9 Longévité des électrolytes 97

7. ANALYSE ET DISCUSSION 98

7.1 Description du travail d'estimation effectué 98

7.1.1 Système d'oxyde d'arsenic 98

7.1.2 Estimation des données thermodynamiques 99

7.2 Simulations sur FACT 100

PAGE

7.2.1 Critères de sélection..... 100

7.2.2 Mises en garde (thermodynamique vs cinétique)..... 101

7.3 Expression théorique de la FEM..... 103

7.4 Analyse des données expérimentales..... 106

7.4.1 Comparaison des vaieurs de la constante d'oxydation du trioxyde d'arsenic..... 106

7.4.2 Comparaison des valeurs de pente..... 107

7.5 Analyse des expériences avec $MO-M_3(AsO_4)_2$ fixant PAs_4O_6... 109

7.5.1 Description de la pile..... 109

7.5.2 Analyse des résultats expérimentaux..... 111

7.5.3 Analyse des résultats..... 113

7.5.4 Solutions possibles..... 115

7.6 Faisabilité de la sonde à arsenic..... 115

7.7 Recommandations..... 116

8. CONCLUSION..... 118

BIBLIOGRAPHIE..... 121

ANNEXE I - Appareils utilisés..... 127

ANNEXE II - Résultats d'analyses..... 131

ANNEXE III - Calculs..... 139

ANNEXE IV - Points expérimentaux et régressions linéaires associées..... 149

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU		PAGE
4.1	Equations modélisant la vaporisation du As_2O_3	30
4.2	Propriétés thermodynamiques des oxydes d'arsenic à 298.15 K (Réf. F*A*I*T)	33
4.3	Propriétés thermodynamiques de l'arséniate de sodium Na_3AsO_4	37
4.4	Structure des arséniates de sodium	38
4.5	Structure des arséniates de nickel	42
4.6	Structure des arséniates de cuivre	45
4.7	Propriétés thermodynamiques des arséniates de Cu et de Ni	46
6.1	Récapitulation des méthodes d'analyse	71
6.2	Contaminants et espèces solides	89
7.1	Comparaison des pentes théoriques et expérimentales	108
7.2	ΔG_T apparent de la décomposition de $Ni_3(AsO_4)_2$, méthode du zéro pour la réaction $Ni_3(AsO_4)_2 \rightarrow 3NiO + 1/2As_4O_6 + O_2$	111
7.3	$\Delta H°$ apparent à 700°C de décomposition de $Ni_3(AsO_4)_2$,	
7.4	ΔG apparent de décomposition de $Cu_3(AsO_4)_2$, méthode du zéro pour la réaction $Cu_3(AsO_4)_2$. $3CuO + 1/2As_4O_6 + O_2$	112

TABLEAU **PAGE**

7.5 $\Delta H°$ apparent à 700°C de décomposition de $Cu_3(AsO_4)_2$, méthode d'analyse de deuxième loi 112

7.6 Valeurs estimées pour la réaction $M_3(AsO_4)_2 \longrightarrow MO + 1/2As_4O_6 + O_2$ 113

L I S T E D E S F I G U R E S

FIGURE		PAGE
2.1	Variation du potentiel galvanique à travers l'électrolyte..	10
3.1	Diagrammes de phase du système Na_2O-Al_2O_3.....	18
3.2	Structure d'une cellule unitaire d'alumine-β au sodium.....	19
3.3	Conductivité ionique en fonction de la température pour l'alumine-β au sodium.....	22
4.1	Système As_2O_3: pression de vapeur en fonction de la température.....	29
4.2	Diagramme des phases hydratées du système d'arséniate de sodium.....	35
4.3	Diagramme de phase du système NiO-$Ni(PO_3)_2$.....	39
5.1	Le montage et ses périphéries.....	55
5.2	Schéma du montage; détail de l'électrolyte.....	56
5.3	Schéma du bilan d'arsénalite.....	58
5.4	Effet du débit sur la FEM.....	60
6.1	Vue de la surface d'un tube électrolyte avec surface formée in situ sur microscope à balayage.....	73
6.2	Vue de la surface d'une pastille d'alumine-β avec une couche d'arséniate de sodium déposé.....	74
6.3	Photo de l'interface alumine-β et couche d'arséniate formée in situ.....	74

FIGURE PAGE

6.4 FEM versus concentration avec référence d'air sec..... 78

6.5 FEM versus température avec référence d'air sec..... 79

6.6 FEM versus concentration d'As_4O_6 pour divers gaz porteurs d'oxyde d'arsenic..... 79

6.7 Utilisation de CO_2 comme gaz à la référence FEM versus température pour la cellule air/ + 1% CO_2..... 81

6.8 Comparaison entre cellule électrochimique avec arséniate formé in situ et arséniate déposé..... 82

6.9 FEM versus concentration pour cellule électrochimique avec pentoxyde de vanadium..... 84

6.10 FEM versus concentration pour les cellules électrochimiques As_4O_6 air/électrolyte/air $M_3(AsO_4)_2.MO$..... 87

6.11 FEM versus température pour les cellules utilisant $M_3(AsO_4)_2.MO$..... 88

6.12 Plages de concentrations détectées par la cellule électrochimique (référence air et T - 670°C)..... 88

6.13 Effet des impuretés sur la réponse de la FEM..... 91

6.14 Evolution de la FEM en fonction du temps lors de l'arrêt du débit..... 89

6.15 Court circuit de la cellule électrochimique..... 93

7.1 Comparaison entre points expérimentaux et courbe théorique. 105

C H A P I T R E 1

INTRODUCTION

La détection des oxydes d'arsenic est un problème qui prend de l'importance, car on le retrouve dans plusieurs procédés industriels. Quelques exemples courants sont:

- Le dégagement d'espèces d'arsenic dans les procédés pyrométallurgiques lors du traitement des minerais.
- L'industrie des semiconducteurs qui utilise l'arsine (gaz très toxique) pour effectuer le dopage à l'arsenic des substrats.
- Divers procédés comme, par exemple, la production d'accumulateurs plomb-acide qui utilise l'arsenic en faible quantité comme stabilisateur à l'électrode. (Costello, 1983).

Ces applications peuvent occasionner des problèmes de pollution et de santé si les espèces d'arsenic ne sont pas détectées et neutralisées.

Les solutions pour remédier à ces situations nécessitent des moyens de détection efficaces et peu onéreux. Mais, afin de développer ces moyens de détection une connaissance fondamentale des systèmes chimiques impliquant l'arsenic doit être disponible.

Un moyen éprouvé pour la détection et l'évaluation thermodynamique est l'électrochimie. A ce chapitre l'alumine-β est un électrolyte solide prometteur. Connu depuis 1967, année de sa découverte par Kummer, l'alumine-β posssède des propriétés remarquables des points de vue de la conductibilité et de la stabilité chimique.

L'utilisation de l'alumine-β pour la détection de certaines espèces chimiques est connue depuis un certain temps. La détection du sodium dans l'aluminium en fusion remonte à 1977 (Fray). Des électrodes fixant le potentiel de sodium sont courantes lors de l'utilisation de l'alumine-β au sodium. Mais dès 1971 Choudhoury propose des électrodes fixant le potentiel d'oxygène. Plusieurs chercheurs se sont servis de l'alumine-β au sodium ou à l'argent pour la détection de CO_2 et SO_2.

En 1986 Kirchnerova propose l'utilisation de l'alumine-β au sodium pour la détection des oxydes d'arsenic et effectue des mesures préliminaires concluantes.

Le présent mémoire s'inscrit dans la suite logique de ce dernier travail.

L'alumine-β au sodium est l'électrolyte solide utilisé pour la caractérisation électrochimique des oxydes d'arsenic dans l'air. Deux types de références sont utilisés pour l'électrolyte solide, de l'air et un couple cinquante pour-cent en poids d'oxyde et cinquante pour-cent d'arséniate d'un métal de transition. Ce mélange fixe l'activité de sodium de l'électrolyte par l'intermédiaire des concentrations d'oxygène et d'oxyde d'arsenic dégagé à l'équilibre.

Ce travail décrit la synthèse et l'identification des produits chimiques que nécessitait l'expérimentation. La caractérisation de l'alumine-β au sodium pour la détection des oxydes d'arsenic dans l'air est considérée des points de vue de l'influence du design et des variables expérimentales.

Enfin une corrélation entre les données obtenues expérimentalement et la théorie est effectuée.

L'évaluation de la faisabilité d'une sonde pour l'arsenic et ses oxydes est considérée avec un certain détail.

Plusieurs propriétés des systèmes à base d'arsenic ont pu être inférées tout au moins d'un point de vue qualitatif.

P R E M I È R E P A R T I E

THÉORIE

C H A P I T R E 2

ASPECTS THÉORIQUES DE L'ÉLECTROCHIMIE

2.0 Généralités.

La mesure du potentiel aux bornes d'une cellule électrochimique est fonction des réactions chimiques se produisant à l'interface électrode/électrolyte en autant qu'un certain nombre de paramètres soient respectés:

- Il faut que l'électrolyte utilisé soit un bon conducteur ionique et un piètre conducteur électronique.
- L'électrolyte doit conduire une seule espèce ionique.
- L'électrode doit être sélective à l'espèce que l'on veut mesurer.
- La mesure du potentiel doit se faire par l'intermédiaire des conducteurs électroniques. L'effet de thermocouple entre deux métaux doit être évité ou sinon compté dans l'expression de la force électromotrice mesurée (FEM)
- La cinétique doit être avantageuse c'est-à-dire suffisamment rapide pour permettre d'atteindre l'équilibre assez rapidement, surtout pour la détection.

Les deux principaux types de mesures thermodynamiques effectuées grâce aux électrolytes solides sont la détermination des énergies de formation des composés et la mesure de l'activité d'une espèce chimique dans un système donné (solutions de types variables). La méthode électrochimique est l'une des plus précise pour l'acquisition de données thermodynamiques pour plusieurs systèmes chimiques.

Voici les principes généraux sous-jacents aux mesures prises à l'aide d'une cellule électrochimique. De façon générale ce qui est présenté ici s'applique à tout système comportant trois phases:

- réactifs gazeux
- électrode de métal poreux, laissant traverser l'espèce active
- électrolyte cationique (électrolyte solide)

2.1 Théorie générale de la cellule électrochimique

Une cellule électrochimique se comporte comme une pile (cellule galvanique), ce n'est pas un système où règne un équilibre physico-chimique parfait. En fait la mesure effectuée est issu d'un gradient de concentration de l'espèce ionique transporté au sein de l'électrolyte et d'un équilibre thermochimique local aux électrodes. Si cela n'était pas le cas on mesurerait un potentiel nul.

Il est donc primordial de s'assurer que le système est en mesure de donner des résultats précis dans ces conditions.

Le choix de l'électrode de référence est un élément important, car cette électrode doit être sélectionnée en fonction de sa capacité à

maintenir un potentiel constant. Ce choix sera discuté plus loin. L'électrode métallique ne doit pas participer à la réaction par un mécanisme d'oxydation. (c'est-à-dire une électrode où aucun mécanisme d'oxydation du type $M = ze^- + M^{z+}$ ne se produit: Canaday 1986).

L'électrolyte solide doit avoir une conductivité électronique négligeable afin de ne pas produire un flux de matière, ce qui pertuberait l'équilibre chimique à la surface de l'électrolyte.

Le système étudié dans ce travail est un équilibre chimique relativement complexe où un produit intermédiaire se dépose à l'électrode pour fixer l'activité de l'ion conducteur à la surface de l'électrolyte. Il se forme donc à la surface de l'électrolyte une couche intermédiaire d'un composé constituée de l'espèce à détecter et du cation de l'électrolyte. Ce composé, stable au conditions d'opérations, devrait former une mince couche uniforme à la surface de l'électrolyte. Ce composé fixe l'activité du cation à la surface dépendamment de la concentration de l'espèce active dans le mélange gazeux. Avant de prendre des mesures, il faut s'assurer qu'un équilibre local soit établi à l'électrode pour que les résultats puissent être interprétés quantitativement.

L'équilibre thermodynamique s'établit dans une cellule électrochimique lorsque celle-ci fonctionne en circuit ouvert. Afin de mesurer le potentiel de la cellule galvanique, les électrodes sont reliées à un voltmètre haute impédance simulant ainsi la discontinuité du circuit électrique.

Le potentiel d'équilibre de la cellule apparaît grâce à la formation d'une double couche à la surface de l'électrolyte et de l'électrode. La force électromotrice (FEM) mesurée entre deux électrodes identiques au point de vue chimique peut être reliée aux propriétés thermodynamiques des réactions chimiques se produisant à la surface des deux électrodes. Donc V_{eq} (le potentiel d'équilibre) et dV_{eq}/dT (sa variation en température) permettent la détermination de ΔG, ΔH, ΔS et K (constante d'équilibre) pour la réaction de la cellule. Il suffit de fixer l'activité de l'électrode de référence pour avoir des mesures stables et de connaître la nature de l'équilibre à l'électrode de travail.

2.2 Méthode d'analyse pour les données thermodynamiques expérimentales

Une méthode standard d'analyse de résultats sera utilisée pour le traitement des données expérimentales. Il s'agit de la "méthode de deuxième loi".

A partir de l'expression pour l'énergie libre de Gibbs:

$$\Delta G^o = - RT \ln K \qquad (2.1)$$

où K est le quotient de l'activité des produits sur les réactifs pour une réaction chimique donnée.

En combinant cette expression avec l'équation de Gibbs Helmboltz:

$$\frac{\partial(\Delta G^o/T)}{\partial(1/T)} = \Delta H^o \qquad (2.2)$$

on obtient la relation permettant l'analyse de deuxième loi:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial(1/T)} = -\frac{\Delta H^o}{R}$$

ou autrement exprimé:

$$\Delta H^o = RT^2 \frac{\partial(\ln K)}{\partial T} \qquad (2.3)$$

C'est une méthode d'analyse particulièrement efficace pour des mesures effectuées sur une large plage de température. Elle s'applique difficilement à des mesures seules et est intéressante dans les cas où seule une valeur relative de constante d'équilibre est connue.

2.3 Le système étudié dans ce travail

La cellule de base pour l'études des oxydes d'arsenic est schématisée de la façon suivante:

$$\text{Pt, air sec} \;\Big\|\; \begin{matrix} Al_2O_3 \\ \bullet xNa_2O \end{matrix} \;\Big\|\; As_4O_{6(g)}\text{, air sec, Pt} \qquad (2.4)$$

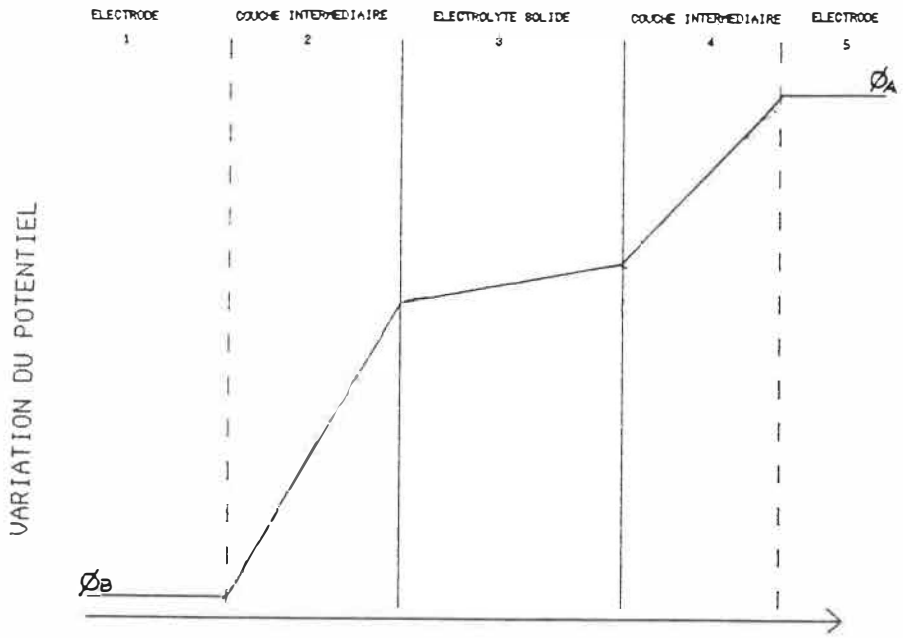


FIGURE 2.1 - Variation du potentiel galvanique à travers l'électrolyte.

Ce qui est mesuré aux bormes de la cellule galvanique est la différence de potentiel observée entre les régions 1 et 5 . Ces points sont reliés par des fils conducteurs électroniques et un potentiostat à haute impédance est utilisé afin de mesurer cette différence de potentiel.

$$FEM = \phi_A - \phi_B \qquad (2.5)$$

Concrètement, c'est l'activité du Na dans le Na_3AsO_4 qui est mesuré du côté travail et l'activité du Na dans la phase Na_2O du côté

de la référence. Cette mesure s'effectue par le biais des électrodes de platine. Il s'établit un potentiel chimique électronique $\mu_{é}^{Pt}$ dépendant des réactions chimiques se produisant aux électrodes. Ici apparaît l'importance du contact entre les deux surfaces.

2.4 Application de la théorie du comportement électrochimique d'un électrolyte solide au cas de l'alumine-β pour les mesures des oxydes d'arsenic.

En termes mathématiques voici une représentation des équilibres s'établissant aux électrodes.

La force électromotrice de la cellule électrochimique est décrite par l'expression

$$E = \frac{1}{F} \int_{\mu_{Na}}^{\mu_{Na}'} t^{+} d\mu_{Na} \qquad (2.6)$$

où F = nombre de Faraday

μ = potentiel chimique des ions Na^{+}

t^{+} = nombre de transport cationique

= 1

De nombreuses études corroborent le fait que la mobilité des électrons est négligeable devant celle des cations dans l'alumine-β à des températures supérieures à 550°C.

Donc $t^+ = 1$

A chaque interface, on mesure le potentiel chimique du sodium

$$\mu_{Na} = \mu^o_{Na} + RT \ln a_{Na} \qquad (2.7)$$

$$\mu_{Na'} = \mu^o_{Na'} + RT \ln a_{Na'} \qquad (2.8)$$

Ces relations introduites dans l'expression (7) donnent la relation de Nernst:

$$E = \frac{1}{F} RT \ln \frac{a_{Na'}}{a_{Na}} \qquad (2.9)$$

C'est donc par le biais des ions sodium et de leur activité dans le composé intermédiaire formé à l'électrode que seront mesurés les oxydes d'arsenic.

Pour la cellule étudiée ici telle que présentée à l'équation 2.4 le mécanisme suivant est proposé par Kirchnerova (1986) dans lequel il y aurait formation de d'arséniate de sodium Na_3AsO_4 :

Réaction à l'electrode de référence:

$$3(Na_2o \longrightarrow 2Na^+ + 1/2\ O_2 + 2é) \qquad (2.10)$$

Réactions à l'électrode de travail:

$$2(3/4\ O_2 + 3é = 3/2\ O^{2-})$$

à la surface du catalyseur de Pt:

$$2(3/2\ O_{2-} + 1/4\ As_4O_{10} = AsO_4^{3-})$$

$$2(3Na^+ + AsO_4^{3-} \longrightarrow Na_3AsO_4)$$

Réaction globale de la cellule:

$$3Na + 3/4\ O_2 + 1/4As_4O_{10} \longrightarrow Na_3AsO_4 \quad \text{ou} \qquad (2.11)$$

ou

$$3/2Na_2O + 1/4\ As_4O_{10} \longrightarrow Na_3AsO_4 \qquad (2.12)$$

Ce composé (Na_3AsO_4) qui se forme à l'électrode se dépose en couche mince sur la surface de l'aluminie-β .

D'après la relation de Nernst, équation no 2.9, la force electromotrice de la cellule peut s'exprimer en fonction des potentiels chimiques à chacune des électrodes(référence "E_r" et travail "E_w") . Ces potentiels sont conséquences des réactions chimiques se produisant aux électrodes. L'expression générale de la force électromotrice pour la cellule électrochimique (2.4) est la suivante:

$$FEM = E^r - E^w = \frac{\Delta G^\circ_{Na_2O}}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Na_2O-\beta} - \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2} -$$

$$- \frac{\Delta G^\circ_{Na-As}}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln P^I_{O_2} - \frac{RT}{nF} \ln P^J_{As_2O_5} \qquad (2.13)$$

Les trois premiers termes représentent le potentiel mesuré à l'électrode de réference qui s'équilibre avec l'air sec. Les trois derniers termes dépendent de l'équilibre chimique s'établissant à l'électrode de travail.

D'après le mécanisme proposé par Kirchnerova , le ΔG^{o}_{Na-As} représente l'énergie libre de Gibbs standard pour le Na_3AsO_4. La valeur "n" serait égale à 3 , I = 3/4 et J = 1/2.

n, I, et J dépendent des hypothèses posées pour caractériser la réaction à l'électrode.

2.5 L'influence de l'équilibre dans la phase gazeuse sur l'expression de la force électromotrice.

Il existe plusieurs façons d'obtenir des oxydes d'arsenic en phase gazeuse:

1- Soit par l'oxydation de l'arsine AsH_3 gazeux
2- Soit par la sublimation de l'oxyde d'arsenic
3- Indirectement par décomposition à haute température et à l'équilibre de composé faisant partie du système M-As-O ou M est un métal.

Cependant, il existe plusieurs espèces d'oxyde d'arsenic dans un mélange à l'équilibre. Toutes ces espèces sont reliées par des réactions d'oxydation ou de réduction dont les constantes sont mal con-

nues.

Brittain (1982) et Barten (1984) ont identifié plusieurs espèces d'oxydes d'arsenic en phase gazeuse par la méthode de spectrométrie de masse. Le problème de la composition du gaz que nous utilisons se pose dans toute sa vigueur, car la pression partielle d'oxyde d'arsenic est obtenue par la sublimation de trioxyde d'arsenic dans un bain à température contrôlée.

Initialement, le mélange gazeux au dessus du bain contiendra une certaine pression partielle d'As_4O_6. Le trioxyde se dimérise en phase vapeur et le gaz porteur sera saturé de ces oxydes à une température donnée. A l'instar du dioxyde de soufre, dans des conditions favorables, il devrait se produire une oxydation ainsi que l'apparition des diverses espèces d'oxyde.

Le mécanisme principal qui devrait se produire dans la phase gazeuse est le suivant:

$$As_4O_6(g) + 2O_2(g) \longrightarrow As_4O_{10}(g) \qquad (2.14)$$

Quelques évaluations ont été données pour cette réaction, le mécanisme n'est pas connu avec certitude et les valeurs ne sont pas très précises. En réalité seule la concentration globale des oxydes d'arsenic dans le mélange gazeux sera connue avec exactitude. Connaissant la constante d'oxydation de la réaction 2.14 et en supposant que deux espèces sont prédominante la concentration totale d'oxyde d'arsenic peut s'exprimer de la façon suivante:

$$P^t_{As4Ox} = P_{As406} + P_{As4010}$$

$$P^t_{As4Ox} = P_{As406} + P_{As406}K_{ox}P^2_{O2} \qquad (2.15)$$

où K_{ox} représente la constante d'équilibre de la réaction 2.14. En manipulant les équations 2.15 et l'expression pour la constante d'équilibre pour la réaction 2.14 on obtient l'expression suivante decrivant la concentration totale de As_4O_{10}:

$$P_{As_4O_{10}} = \frac{P^t_{As_4O_x}\ (Ko_x\ P^2_{O_2})}{(1 + Ko_x\ P^2_{O_2})} \qquad (2.16)$$

en fonction de la concentration globale d'oxyde d'arsenic $P^t_{As_4O_x}$.

L'équilibre s'établissant dans la phase gazeuse est complexe la discussion précédente étant simplificatrice . Il s'agit de déterminer si certaines espèces sont en concentrations négligeables ou non et quelle espèce domine la réaction à l'électrode. De plus la constante d'équilibre, K_{ox}, n'est pas connu avec exactitude.

C H A P I T R E 3

DESCRIPTION DE L'ÉLECTROLYTE SOLIDE ALUMINE-β

3.0 Généralités

L'électrochimie et l'utilisation des electrolytes solides sont devenus des méthodes éprouvées pour effectuer des mesures de nature thermodynamiques et cinétiques sur les substances chimiques.

Au chapitre des électrolytes solides, l'alumine-β au sodium possède des qualités remarquables. Dans le cadre de ce travail, ce matériau a été retenu pour effectuer les études électrochimiques sur les oxydes d'arsenic et les arséniates. Ce premier chapitre a pour but d'exposer les principales caractéristiques de l'alumine-β et de mettre en évidence les raisons du choix de ce matériau pour mener à bien les présentes recherches.

3.1 Caractéristiques générales de l'alumine-β

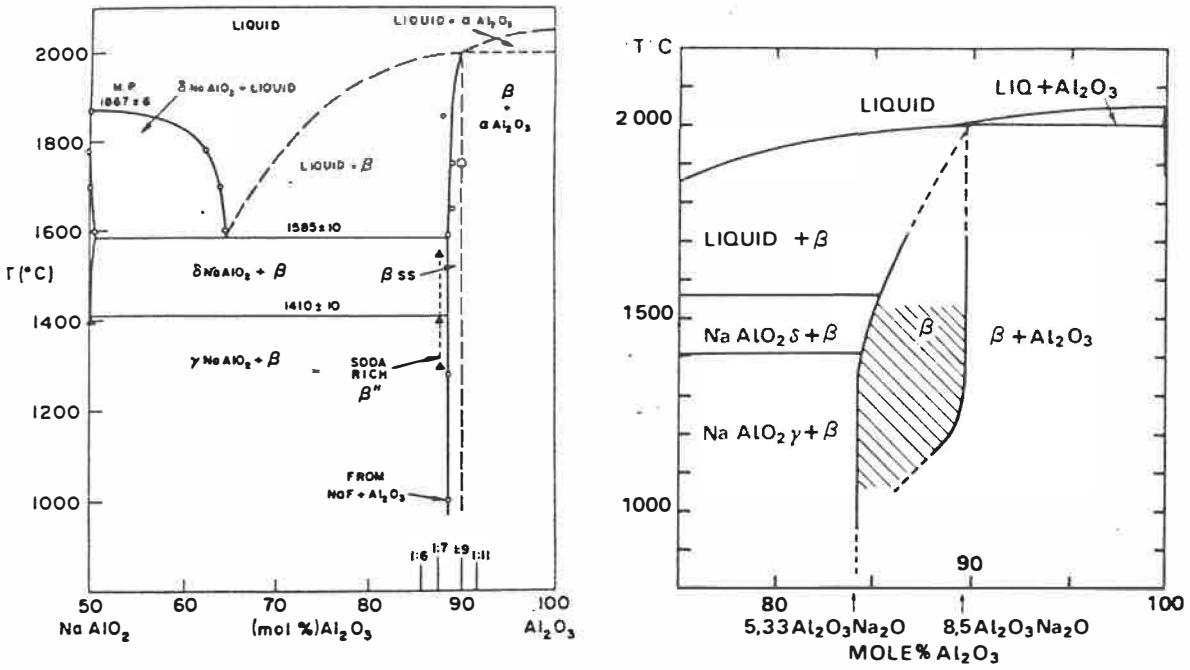
La formule stoechiométrique de l'alumine-β est la suivante:

$$Na_2O \ . \ 11Al_2O_3 \qquad (4.1)$$

en fait, la stoechiométrie sera variable et la composition fluctuera pouvant aller jusqu'à $Na_2O \ . \ 9Al_2O_3$ et même $Na_2O \ . \ 5Al_2O_3$ dépendant des méthodes de fabrication utilisées.

La composition des tubes utilisés pour cette présente étude varie entre $Na_2O.9.3Al_2O_3$ et Na_2O . $9.9Al_2O_3$. Ces tubes sont fabriqués dans les laboratoires et avec la technique de Polyceram. Les détails de fabrication seront décrits plus loin.

On voit clairement, sur le diagramme de phase présenté ci-dessous, le domaine d'existence de l'alumine-β au sodium.



Adapté de Geller 1977 Adapté de Hagenmuller 1977

FIGURE 3.1 - Diagrammes de phase du système Na_2O-Al_2O_3.

3.2 Structure de l'alumine-β et mécanisme de conduction.

L'alumine-β possède une structure cristalline hexagonale. Cette structure est composée de quatre couches d'atomes d'oxygène formant une structure cubique serrée, les ions Al^{3+} occupant les sites octahédriques et tetraédriques résultants entre chaque couche d'atomes d'oxygène. Cette partie de la maille ressemble à un bloc spinel. Ces blocs formés d'oxygène et d'aluminium sont séparés par des plans additionnels contenant des atomes de sodium et d'oxygène. Ces derniers constituent les plans de conduction de l'alumine-β.

Les blocs spinels d'environs 11 d'épaisseur sont donc séparés par des plans miroirs contenant des ions de sodium et d'oxygène.

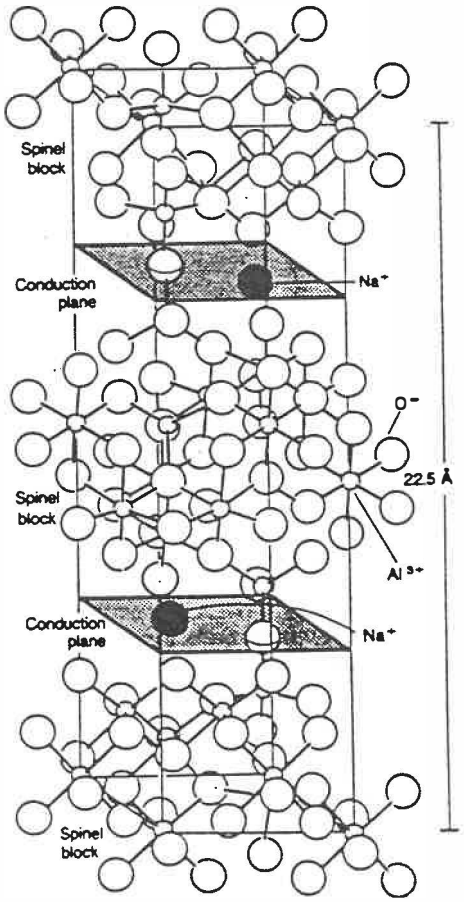


FIGURE 3.2 - Structure d'une cellule unitaire d'alumine-β au sodium.

Ces plans miroirs (également dénommés plans de conduction) sont de faible densité comparativement au reste de la structure. Certains de ces atomes d'oxygène "cimentent" les blocs spinels entre eux. Plusieurs ions de sodium de ce plan sont libres de se déplacer car ils sont faiblement liés à la structure. Les plans de conduction ont une épaisseur de 4.8 environ.

Ces plans de conduction sont bordés de couches denses en oxygène, la cohésion entre les blocs spinels et les plans miroirs est assurée par des séquences en colonne de Al-O-Al où les oxygènes de la spinel sont donc partagés avec les atomes d'oxygène du plan de conduction.

La remarquable conductivité de l'alumine au sodium s'explique en partie par les rayons ioniques des atomes en jeu, ainsi la plus proche distance Na-O est de 2.87 ce qui est sensiblement plus important que leur rayon ionique de 2.35 . De plus, il y a un grand nombre de sites disponibles mais inoccupés par les ions sodium (cf. Subbarao (1980) p.49-50). Ces deux facteurs expliquent bien la bonne conductivité ionique de l'alumine mais expliquent également le fait que la composition varie sur une large gamme.

Afin d'expliquer clairement le mécanisme de conduction en jeu dans l'alumine-β il faut faire intervenir la notion de sites distincts dans le plan de conduction. Il existe trois types de site, un nommé Beevers-Ross (BR) faisant partie intégrante de la structure de l'alumine et occupé par des ions sodium dans une maille

stoechiométrique. Les deux autres sites sont des sites interstitiels le "mid-oxygen" et le anti-Beevers-Ross.

Le phénomène de conduction se produisant dans le plan miroir est bi-dimensionnel, s'opérant par un phénomène de déplacement interstitiel des ions de sodium. Chang (1975).

La barrière d'énergie calculée pour le déplacement d'un ion sodium passant d'un site BR à un site aBR a une valeur de 2.7 eV, tandis que l'énergie du passage mO-mO n'est que de 0.26 eV. De plus cette dernière valeur est très proche des valeurs observées dans les monocristaux d'alumine. Il en est conclu que les ions sodium se meuvent par un mécanisme de déplacement ionique de nature interstitielle et que les sites BR occupés par quelques ions sodium sont en quelque sorte des pièges fortement liants et par conséquent leur diffusion ionique serait un mécanisme lent comparativement aux ions sodiums occupant d'autres sites.

3.3 Propriétés chimiques et physiques de l'alumine-β

L'alumine-β est une céramique très stable, à des températures élevées (1000°C) même en présence de substances très réactives.

L'énergie libre de formation de l'alumine-β a été mesurée expérimentalement, (ref. Dubreuil 81) représentée par la réaction suivante:

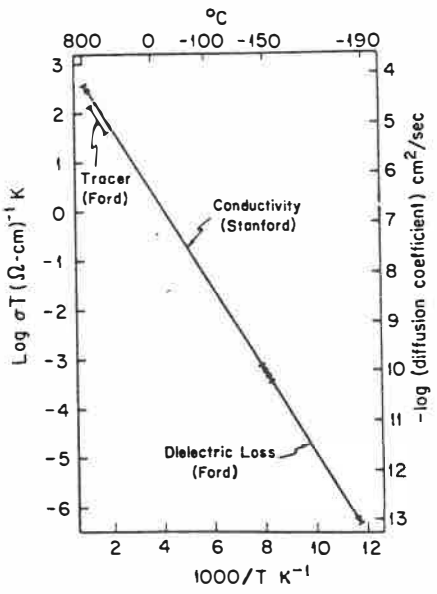
$$Na_2O + xAl_2O_3 = Na_2O.xAl_2O_3 \quad (4.2)$$

et l'énergie de formation est exprimée par la relation suivante:

$$\Delta G^o = -22.0 \times 10^4 - 0,57\ T \pm 5.5 \times 10^3\ J \quad (4.3)$$

Par contre une modification de l'alumine-β peut se produire à température plus élevée. Vers 1600°C la céramique perd une fraction importante de Na_2O, la tension de vapeur de celui-ci devenant prépondérante.

Puisque la conductivité dans un monocristal est fortement anisotropique la conductivité dans un échantillon polycristallin est plus faible d'environ un ordre de grandeur (voir figure 3.3). Ceci est dû aux effets combinés des orientations aléatoires des grains et de la résistance des joints de grains.



Adapté de Hagenmuller 1977

FIGURE 3.3 - Conductivité ionique en fonction de la température pour l'alumine-β au sodium.

La conductivité électronique est de l'ordre de 10^{-5} Ω cm^{-1} à 800°C versus une conductivité ionique de 0,2 Ω cm^{-1}. La conductivité ionique est faible en deça de 500°C.

3.4 Préparation de l'alumine-β par la méthode de coulée en barbotine

La description de cette méthode est donnée en détails dans l'article de Rivier et Pelton (1978). Dans cette section, les grandes étapes de la méthode de préparation sont présentées.

Les électrolytes utilisés se présentent sous la forme de tubes de deux centimètres de long, possèdent un fond plat et des parois de 1 à 1.5 mm d'épaisseur.

Ces tubes sont préparés à partir d'une solution de particules en suspension dans du méthanol sec, qui sera désormais désigné sous le terme "barbotine". Les tubes sont préparés à base de poudre d'alumine-β de marque Alcoa.

En tout temps la présence d'eau doit être minimisée que ce soit dans la poudre ou dans le méthanol utilisé comme liquide de suspension. La poudre doit donc être préalablement séchée, elle réside au moins 48 heures dans une étuve sous vide à une température de 120°C afin de la débarasser de toute trace d'humidité. Le méthanol subit également un traitement de déssication, il réside dans un contenant hermétique en présence de dessicateur (molecular sieve de Anachemia type 5A) pendant une période d'au moins 12 heures.

Une barbotine est alors préparée consistant en un mélange de 50% en poids de poudre et 50% de méthanol. Cette préparation est placée

dans un tonneau bien sec contenant des billes d'alumine spécialement conçues pour le broyage.

Le broyage est nécessaire pour obtenir une suspension homogène et des particules de taille adéquate. Pour ce faire le tonneau est placé sur un moteur tournant assurant le broyage pendant une période d'au moins 72 heures . Le diamètre moyen des particules est alors de 0.5 μm. Ces dimensions s'avèrent adéquates pour l'utilisation à laquelle sont destinées ces tubes.

Les tubes sont préparés par coulée dans des moules formés à partir de poudre libre et fine (la dimension moyennes des particules de cette poudre est de 0.4 μm) compactée à la main dans des béchers. Ce moule absorbe le méthanol de la barbotine. L'épaisseur des parois de tubes obtenue est directement proportionnelle au temps de résidence de la barbotine dans le moule. La barbotine en excès est vidée des moules. Pendant ce processus les particules de la barbotine s'agglutinent aux parois du moule et épousent la forme de celui-ci.

Les moules ainsi préparés doivent reposer durant une période de 24 heures environ afin que le méthanol s'évapore suffisamment. Les tubes qualifiés de "verts" sont démoulés avec soin car les tubes, à ce stade, sont fragiles. Ils sont par la suite sablés pour les corriger de leurs imperfections de surface si cela est nécessaire.

Viens ensuite l'étape du frittage, lors de cette étape on ne contrôle pas l'atmosphère du four comme le suggère (Hagenmuller 1977), car des expériences antérieures ont démontré que les effets occasionnés par la présence de l'eau et de l'azote tels que cités par Hagenmuller

occasionnent des effets négligeables dans les expériences effectuées ici.

Le frittage s'effectue sur une période continue d'environ 5 jours dans un four à induction.

Le cycle de frittage pour la préparation des tubes dure quatre jours. La température du four passe de l'ambiant à une température de 1560°C, et cette température est maintenue pendant une période de douze heures. Le rythme de chauffage est de 37°C/hre. Le four est ensuite fermé et il se refroidit par convection naturelle. Mécanisme long, car il s'agit d'un four avec une importante inertie thermique.

3.5 Facteurs affectant la performance des tubes d'alumine employés

Plusieurs facteurs affectent la performance des electrolytes employés. Ces facteurs doivent être contrôlés avec plus ou moins de rigueur. Voici un aperçu des facteurs et les solutions de contrôle qui ont été appliquée.

La présence d'humidité (H_2O) dans l'électrolyte est un facteur qui influe beaucoup sur la conductivité de la céramique. A la température ambiante l'alumine peut subir un échange cationique entre les ions sodium et l'eau de son entourage (ion hydronium H_3O^+) Des analyses revèlent la présence de H_2O et de protons (Geller 1977). Pour régler ce problème éventuel, il suffit de sécher les tubes avant leur mise en service dans une atmosphère sèche (air extra-sec) à une température de 230°C environ (Will 1976).

En tout temps, il faut prendre soin que l'électrolyte ne subisse pas de choc thermique, il en résulterait une perte d'étanchéité et une mauvais fonctionnement de la cellule électrochimique. Pour éviter ce problème, il suffit de s'assurer que les gradients de température ne soient pas trop importants en montée comme en descente de température dans ce travail (jamais au-delà de 10°C/min).

L'épaisseur de l'électrolyte affecte la rapidité de la réponse du système. Un électrolyte épais aura un temps de réponse plus lent (l'équilibre électrochimique s'établissant plus lentement). Dans ce travail ce n'était pas un facteur très important car les temps de réponse étaient déjà limités par d'autres critères dus au montage expérimental. Ce sera toutefois un critère à considérer pour des applications pratiques. Les électrolytes employés avaient environ 1 à 1.7 mm d'épaisseur de paroi.

Il faut assurer à la surface de l'électrolyte un bon contact ohmique avec un conducteur électronique afin d'avoir des valeurs de potentiel exactes aux bornes de l'électrolyte. Pour ce faire, les deux faces de l'électrolyte sont platinées (noir de platine). Ces faces sont mises en contact avec des électrodes de platine pur.

Pour platiner l'électrolyte, une solution d'acide chloroplatinique diluée à une concentration de 10% dans l'eau distillée est appliquée à chacune des faces du tube d'alumine. Cette solution sèche sur le tube à l'air ambiant. Une fois sèchés, on place les tubes dans un four à une température d'environ 400 à 500°C pendant une heure, le tube est alors prêt à intégrer le montage.

Une certaine porosité peut se développer lors de l'utilisation de la céramique pendant une longue période de temps, (Hagenmuller 1977) bien qu'aucune analyse n'ait été faite pour vérifier que ce phénomène s'était produit. Il est fort possible que ce fut la cause de quelques mises hors de service, lorsque les tubes étaient utilisés pendant une période de temps prolongée.

Une autre cause de mise hors service des électrolytes est l'épuisement d'ions sodium mobiles. En effet, il y a formation d'une couche intermédiaire à la surface de l'électrolyte et les gradients de concentration peuvent après un certain temps de service épuiser le sodium mobile dans l'électrolyte. Une simple vérification permet de s'assurer que le phénomène ne s'est pas produit, il s'agit de court-circuiter la cellule électrochimique et de vérifier si le potentiel retourne à sa valeur initiale.

C H A P I T R E 4

CHIMIE DES SYSTÈMES À L'ARSENIC

4.0 Introduction

Un des objectifs de ce travail est d'améliorer la connaissance du comportement des oxydes d'arsenic en phase gazeuse. L'autre volet est la caractérisation des arséniates. Voici une revue bibliographique de l'information concernant les composés à base d'arsenic utilisés dans ce travail. Toutefois les études effectuées sur le sujet sont sommaires et datent de plusieurs années, malgré cela elles permettront une première approche du problème.

Les traités de chimie ont été précieux pour établir l'inventaire et déterminer la démarche à suivre pour effectuer la synthèse de certains produits, par contre on y retrouve très peu d'informations sur la cinétique ou la thermodynamique de ces produits.

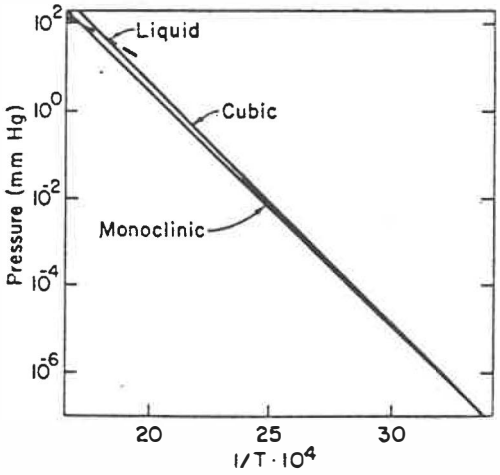
4.1 Les oxydes d'arsenic

4.1.1 Les composés solides

Les oxydes d'arsenic solides les plus courants sont le trioxyde d'arsenic (As_2O_3) et le pentoxyde d'arsenic (As_2O_5). Ce solide est hygroscopique et thermodynamiquement plus stable. A des conditions de

température basse (200°C et moins) et sous la pression atmosphérique le trioxyde d'arsenic est stable et existe en deux phases allotropiques de structure cristalline différente. Une phase est monoclinique (claudetite) et l'autre octahédrique (l'arsénolite).

Les propriétés des deux formes d'oxyde sont connues. Les pressions de vapeur ont été mesurées jusqu'au point de fusion de 275°. Le tableau no. 4.1 résume les équations de vaporisation proposées par différents auteurs pour l'arsénolite.



Source: Phase diagrams for ceramists. I. Karutz et N. Stranski Z. Anorg. W. Allgem. Chem. 292 [6] 332 (1957).

FIGURE 4.1 - Système As_2O_3: pression de vapeur en fonction de la température.

TABLEAU 4.1 - Equations modélisant la vaporisation du As_2O_3

Source	Equations	Température d'application
Behrens et Rosenblatt	$\text{Log } PAs_4O_6 = \frac{-6067 \pm 125}{T} + (9.905 \pm 0.319) \text{ atm}$	89 à 156°C
Rushton et Daniels (Mellor 29)	$\text{Log } PAs_4O_6 = \frac{-6670}{T} + 13.728$	? à 250°C
Lao, Thomas Teachmann	$\text{Log } PAs_4O_6 = \frac{-6049.5}{T} + 10.05$	(25° à 100°C)
Handbook of Chemistry and Physics	$\text{Log } PAs_4O_6 = \frac{-5372}{T} + 7.86$	(100 à 310°C)
	$\text{Log } PAs_4O_6 = \frac{-5815.8}{T} + 9.2472$	(310 à 500°C)

Le trioxyde d'arsenic se dimérise avant d'atteindre la phase vapeur.

$$2\ As_2O_{3(s)} = As_4O_{6(g)} \qquad (4.1)$$

L'énergie de dimérisation est estimée par Bichowsky et Rossini à 71 kJ/mol.

L'équation de Behrens et Rosenblatt à été retenue comme étant celle décrivant le mieux le phénomène de sublimation de l'arsénolite. Cette équation est utilisée pour les calculs de pression partielle

d'oxyde d'arsenic dans le montage expérimental.

4.1.2 Les espèces moléculaires gazeuses

Behrens et Rosenblatt (1972) se fiant à des études antérieures, prétendent que la phase gazeuse de As_4O_6 serait stable jusqu'à 1073°K, (800°C).

Brittain (1982) et Hildenbrand ont étudié ce système à l'aide de la méthode de spectrométrie de masse. Leur travail établit l'existence de plusieurs molécules à base de As et O qui sont thermodynamiquement stables. Des études de densité de vapeur démontrent que la vapeur saturée au-dessus d'un bain d'arsénolite est constituée de molécules As_4O_6, mais dans la vapeur sous saturée et à plus haute température les espèces suivantes on été identifiées: As_4O_6, As_4O_5, As_4O_4, As_4O_3, As_2O_3, AsO_2, AsO et As_3O_4.

La proportion de As_3O_4 à 777°C par rapport à celle de l'As_4O_6 peut atteindre environ 1/3 dans ces expériences.

Il faut éviter de transposer directement ces résultats aux expériences menées ici, car ces études ont été effectuées à basse pression en absence d'oxygène.

Des études menées sur ce système, il ressort les deux points suivants:

- L'équilibre dans le mélange gazeux est fortement influencé par la proportion d'oxygène.
- L'équilibre de la phase gazeuse et l'apparition des espèces sont fortement liés à la température.

La méthode employée par Brittain réussit à faire une distinction qualitative entre le potentiel d'ionisation d'une molécule et le potentiel de dissociation pouvant scinder la molécule en fragments, mais l'analyse demeure incomplète.

Barten (1984), qui a étudié la composition de la vapeur au-dessus du pentoxyde d'arsenic à 553°K à l'aide de la méthode de spectrométrie de masse, a identifié les espèces suivantes dans la phase vapeur:

$$As_4O_6,\ As_4O_7,\ As_4O_8 \text{ et } As_4O_{10}$$

les plus petites molécules As_3O_5 et As_3O_5 (soupçonnées d'être des fragments) ont également été observées, ainsi que As_2O_5, As_2O_4 et As_2O_3 une fois la vapeur condensée.

Durrant (1962) mentionne que la conversion

$$As_4O_{10}(g) = As_4O_6(g) + O_2(g) \qquad (4.2)$$

n'est pas quantitative par oxydation directe même en présence d'oxygène sous pression ceci indiquant une très faible constante d'équilibre. D'après le même auteur Le pentoxyde d'arsenic solide est considéré comme étant stable en deça de 400°. Au-delà de cette température la réaction suivante se produit

$$2As_2O_5(s) = As_4O_6(g) + 2O_2(g)$$

4.1.3 Les propriétés thermodynamiques des oxydes d'arsenic

On rapporte dans ce même ouvrage de Durrant la réaction suivante:

$$As_2O_{3(s)} + O_{2(g)} = As_2O_{5(s)} \quad \Delta H = -2602\ J \qquad (4.3)$$

ce qui permet de mieux quantifier le phénomène.

Les principales propriétés thermodynamiques du trioxyde d'arsenic sont présenté au tableau no 4.2

TABLEAU 4.2 - Propriétés thermodynamiques des oxydes d'arsenic à 298.15°K (Réf.F*A*I*T).

Oxydes	ΔH_{298} KJ	S_{298} J/°K	Densité g/cm³	Cp J/°K
$As_2O_3(s)$ Arsénolite	-656.888	108.70	3.865	112.22
$As_4O_6(g)$	-1209.176	380.744	idéal	188.280
$As_2O_5(s)$	-921.311	105.437	4.300	116.524
$As_4O_{10}(g)$*	-2064.8	418.588	idéal	192.58

* Estimé à partir de la valeur de ΔG de sublimation du pentoxyde d'arsenic et ΔG de formation.

Guérin et Boulitrop (1953) et Barten et Cordfunke (1984) rappor-

tent la constante d'équilibre pour la réaction suivante:

$$2\ As_2O_{5(s)} = As_4O_{6(g)} + 2O_{2(g)}. \qquad (4.4)$$

La constante d'équilibre est donnée par l'expression suivante:

$$K_p = P(As_4O_6).P^2(O_2) \qquad (4.5)$$

Les auteurs ont évalué la pression d'oxygène en vase clos. La méthode expérimentale utilisée pour obtenir ces valeurs n'est pas détaillée par les premiers auteurs, les deuxièmes proposent la valeur suivante pour la pression à l'équilibre de l'oxygène dans ce système:

$$\log PO_2 = \frac{-(13940 \pm 930)}{T} + (14.53) \qquad (4.6)$$

D'après l'analyse effectué par Guérin (1953). Ceci mène à une valeur de K déterminée par

$$\log K = \frac{-41820}{T} + 43,28 \qquad (4.7)$$

4.2 Les arséniates et leurs propriétés

4.2.1 Les arséniates de sodium

Plusieurs solides existent dans le système Na-As-O. Mellor (1929) recense plusieurs espèces élaborées et extraites de diverses façons. On y signale entre autre le Na_3AsO_4, $Na_4As_2O_7$, $NaAsO_4$ et le

Na_3AsO_3 respectivement l'orthoarséniate, le pyroarséniate, le per-arséniate et le métaarséniate. Certaines espèces dont l'orthoarséniate existent sous plusieurs formes hydratées. Le schéma 4.2 met en évidence les nombreuses phases hydratées de ce système.

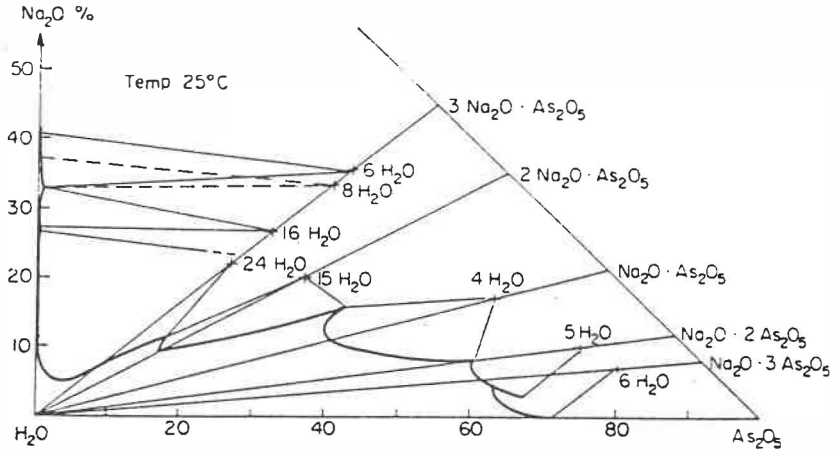


FIGURE 4.2 - Diagramme des phases hydratées du système d'arséniate de sodium

4.2.1.1 Modes de préparation de l'arséniate de sodium

La façon la plus usuelle de préparation de l'orthoarséniate de sodiun (Na_3AsO_4) non-hydraté est par la pyrosynthèse d'un mélange d'hydroarséniate dans un léger excès de carbonate de sodium. Lors de cette réaction une quantité équivalente de bioxyde de carbone est dégagée:

$$1/2Na_2CO_{3(s)} + Na_2HAsO_4 . 7H_2O_{(s)} \longrightarrow Na_3AsO_{4(s)} + 1/2CO_{2(g)} + 1/2H_2O_{(g)}$$

à 900°C environ.

L'hydroarséniate de sodium est un produit disponible commercialement. Il peut également s'obtenir en mettent une solution d'acide d'arsenic en présence d'une proportion en excès de carbonate de sodium. Dans ces conditions l'hydroarséniate se cristallise et précipite.

L'arséniate de sodium est hygroscopique et forme de nombreux hydrates. La structure cristalline peut donc varier beaucoup et l'analyse radiocristallographique aux rayons-X peut devenir complexe à l'air ambiant. La pesée avant toute l'analyse quantitative doit se faire dans une boîte sous atmosphère contrôlée. Mellor indique que le $Na_4As_2O_7$ peut être obtenu par la calcination de l'hydroarséniate de sodium à 250°C.

Les autres arséniates contenant les molécules d'eau et des radicaux hydroxydes ne seront pas décrits ici. Il ne sont pas utilisés pour l'expérimentation et ont peu de chance de se former étant donné les conditions expérimentales qui prévalent.

D'après ces données, il semble plausible de supposer qu'à haute température, l'espèce orthoarséniate de sodium devrait être favorisée et à plus basse température se serait plutôt le pyroarséniate.

Les propriétés thermodynamiques concernant ces composés sont éparses. Le tableau 4.3 résume les données disponibles dans la littérature.

TABLEAU 4.3 - Tableau des propriétés thermodynamiques de l'arséniate de sodium Na_3AsO_4.

T $_oK$	ΔG_F KJ	ΔH_F KJ	Source et remarques
298.15		-1540	Tables NBS
298.15		-1527	Rossini
Pour la réaction $1/2(3Na_2O + As_2O_5 \longrightarrow 2Na_3AsO_4)$			
1473	-618		Kojo (1984)
298.15		-460.1	Kubaschewski
1024	-1054.4		Kirchnerova
1075	-977.8		

L'équation suivante pour la capacité thermique de Na_3AsO_4 est proposé par Kojo (1984):

$$Cp = 152.0 + 74.89 \times 10^{-3}T - 3.22 \times 10^{6}T^{2} (J/mol\ K) \quad (4.8)$$

4.2.1.2 La structure de l'arséniate de sodium

La structure cristalline des arséniates de sodium a été étudiée par Palazzi et Remy (1971). Trois structures cristallines ont été identifiées pour l'orthoarséniate de sodium anhydre, deux états se situent à des températures inférieures à celles auxquelles s'effectuera l'expérimentation. Ces deux transitions sont orthorhombiques. A des

températures supérieures, la structure cristalline en présence sera cubique. Le tableau 4.4 résume les données structurelles sur l'arséniate de sodium.

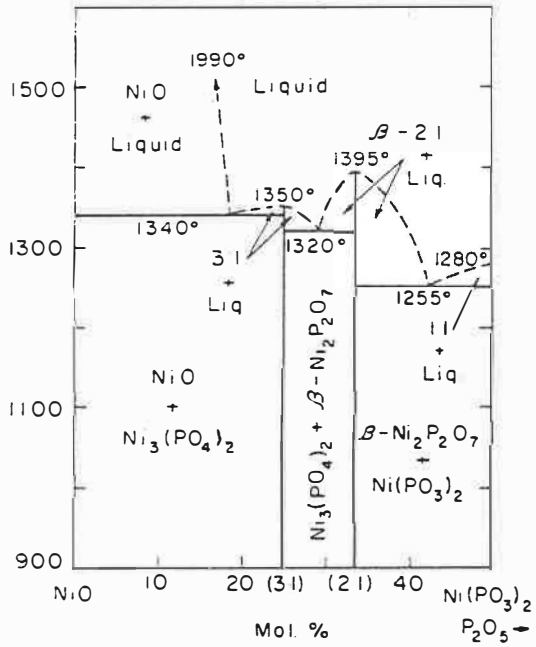
TABLEAU 4.4 - Structure des arséniates de sodium.

Type	Structure	Paramètres de maille	Source Auteur
Na_3AsO_4 α	Orthorhombique	a_o = 7.051 b_o = 6.038 c_o = 5.531	Palazzi et Rémy (1971)
β	Orthorhombique	a_o = 7.05 b_o = 11.95 c_o = 5.57	idem
γ	Cubique	non disponible	idem
$Na_4As_2O_7$	?	?	Raies mesurées seulement
$Na_3AsO_4 10H_2O$	Cubique	a_o = 28.35	Rémy et Guérin

4.2.2 Les arséniates de nickel

Trois principales espèces sont décrites dans la littérature par Mellor (1929). Il mentionne l'orthoarsénite de nickel $Ni_3(AsO_3)$, le métatétraarsénite $Ni_3As_4O_9$ et l'orthoarsénite $Ni_3(AsO_4)_2$. Un diagramme de phase pour le système Ni-P-O est proposé par Sarver (1966) à la figure 4.3, on mentionne souvent les similitudes existant entre les arséniates et les phosphates . Ce diagramme illustre bien à quel point

le système d'oxyde métallique + oxyde du groupe V peut être complexe.



Source: Phase diagrams for ceramists.

FIGURE 4.3 - Diagramme de phase du système $NiO-Ni(PO_3)_2$. (Sarver 1966).

4.2.2.1 Modes de préparation des composés

La méthode la plus commune de préparation de l'orthoarséniate de Ni est par la pyrolyse de l'oxyde de nickel avec le pentoxyde d'arsenic à une température se situant entre 720°C et 800°C. Taylor et Heyding

effectuent la pyrolyse sous vide à 750°C pour un rapport molaire de composé de 3 NiO pour 5 As_2O_5 et obtiennent l'orthoarseniate. Makmetov et Gorokhova (1979) ont synthétisé toute une série d'arséniate avec des proportions diverses d'oxyde de nickel et de pentoxyde d'arsenic entre des températures variant de 720°C à 800°C:

1.5	: 1	$Ni(AsO_3)$
2	: 1	$Ni_2As_2O_7$
3	: 1	$Ni_3(AsO_4)$

Mellor dans sa compilation , mentionne qu'une solution contenant des sels d'ammonium de nickel et des radicaux ammoniacaux lorsque traitée avec de l'acide d'arsenic ou avec un sel d'arséniate soluble dans l'eau précipite un composé gélatineux de couleur vert blanchâtre, cette couleur s'accentue lorsque le mélange est chauffé, la formule chimique de ce composé serait:

$$Ni_3H_6(AsO_3)_4.H_2O$$

Il est possible de synthétiser l'orthoarséniate en milieu aqueux à l'aide du chlorure de nickel et d'arséniate de sodium hydrogéné dans une solution au Ph contrôlé entre 9 et 10 grâce à l'ajout de NaOH. Les réactions se déroulant peuvent s'écrire de la façon suivante:

1- $NiCl_{2(s)} \longrightarrow Ni^{2+}{}_{(aq)} + 2Cl^{-}{}_{(aq)}$

2- $Na_2HAsO_4.7H_2O_{(s)} \longrightarrow 2Na^{+}{}_{(aq)} + H^{+}{}_{(aq)} + AsO_4{}^{3-}{}_{(aq)} + 7H_2O_{(aq)}$

3- $3Ni^{2+}{}_{(aq)} + 2AsO_4{}^{3-}{}_{(aq)} \longrightarrow Ni_3(AsO_4)_{2(s)}$

Le $Ni_3(AsO_4)_2$ possède un produit de solubilité très bas et se précipite facilement. (annexe AIII-2).

4.2.2.2 La stabilité thermique

Les auteurs Taylor et Heyding mentionnent que les arséniates se décomposent à une température d'environ 850°C; de l'oxyde d'arsenic se volatilise et il ne reste que l'oxyde métallique. En phase terminale du processus, toutefois, il y a toute une série de phases intermédiaires qui apparaissent. Mellor relate que le composé est stable à très haute température à moins d'être dans une atmosphère réductrice.

4.2.2.3 La structure cristalline

Le xianthosite de couleur jaune ocre a une structure monoclinique. La cellule unitaire contient 4 fois $Ni_3(AsO_4)_2$. Toutefois Davis et Hey (1935) accordent une symétrie orthorhombique à la maille. La description du produit que font les auteurs laisse croire qu'il s'agit peut-être d'une phase hydratée.

Trois publications font état de la structure cristalline de l'arséniate de nickel (pyro et ortho). Le tableau 4.5 résume ces données.

TABLEAU 4.5 - Structure des arséniates de nickel.

Type	Structure	Paramètres de maille	Source Auteur
$Ni_2As_2O_7$	Orthorhombique	a_o = 8.12 b_o = 8.52 c_o = 9.29	Taylor et Heyding (1958)
$Ni_3As_2O_8$	Monoclinique	a_o = 10.174 b_o = 9.548 c_o = 5.766	Davis, Hey (1965)
$Ni_3As_2O_8 8H_2O$	Monoclinique	a_o = 10.742 b_o = 13.311 c_o = 4.708	U.S. Bureau of Mines

Les essais pour effectuer la cristallisation du produit $Ni_3(AsO_4)_2$ ont échoué. Probablement qu'à l'instar de l'arséniate de sodium, il s'agit d'un produit polymorphique.

4.2.2.4 Propriétés thermodynamiques

Le tableau 4.7 résume les propriétés thermodynamiques de l'arséniate de nickel.

4.2.3 Les arséniates de cuivre

Les composés avec Cu et As ont eu des applications commmerciales depuis de nombreuses années, comme insecticide et colorant ou teinture.

Les espèces pertinentes à notre système répertoriées dans la littérature sont les suivantes:

$Cu_3(AsO_4)_2$ orthoarséniate cuivrique

$Cu_4(As_2O_9)$ pyroarséniate cuivreux

$Cu_8As_2O_9$ biarséniate cuivreux rouge

$Cu_4As_2O_9H_2O$

$5CuO\ As_2O_5\ 2H_2O$

4.2.3.1 Modes de préparation des arséniates de cuivre

Selon Mellor, le pyroarseniate de cuivre $Cu_4As_2O_7$ est produit par calcination d'oxyde d'arsenic (pentoxide) et de l'oxyde de cuivre sous atmosphère de bioxyde de carbone, pour ensuite se transformer à plus haute température en $Cu_8As_2O_9$ de couleur rouge. La calcination de ces produits à 700°C sous atmosphère d'azote semble mener au même résultat.

La production de l'orthoarséniate:

L'orthoarséniate de cuivre est produit par déposition, par le biais de l'immersion d'une plaque de cuivre dans de l'arséniate d'argent dans l'eau. Il peut également être préparé par précipitation:

$$CuCO_3(g) + 2HCl(aq) \longrightarrow Cu^{++}(aq) + CO_2(g) + H_2O + 2Cl^{+}(aq)$$

avec hydroarséniate de sodium.

$$3Cu^{++}{}_{(aq)} + 2AsO_4{}^{3-}{}_{(aq)} \longrightarrow Cu_3AsO_4\ (s)$$

Le produit de solubilité de l'arséniate de cuivre est beaucoup plus élevé que celui de l'arséniate ou de l'hydroarséniate de sodium. (cf. annexe A-III.2).

Cependant il s'agit d'une opération délicate où un contrôle rigoureux du pH est nécessaire, car toute une panoplie d'hydroxydes et d'arséniates de cuivre hydrogénés peut se former. C'est de cette façon que l'arséniate de cuivre utilisé pour les présentes expériences a été synthétisé.

Ainsi Mellor mentionne la fabrication de l'hydroarséniate de cuivre par le mélange d'une solution de carbonate de cuivre et d'acide d'arsenic.

Le mode de préparation auquel nous avons eu recours sera expliqué au chapitre des manipulations expérimentales.

La calcination d'une partie de pentoxyde d'arsenic, avec trois parties d'oxyde de cuivre ne s'est pas cristallisée et donc n'a pas pu être analysée par rayon-X.

$$3CuO(s) + As_2O_5(s) \longrightarrow Cu_3(AsO_4)_2(s)$$

4.2.3.2 La structure cristalline de l'arséniate de cuivre

Le tableau suivant résume les structures cristallines que l'on retrouve pour les arséniates de cuivre:

TABLEAU 4.6 - Structure des arséniates de cuivre.

Type d'arséniate	Structure	Paramètres de maille	Source Auteurs-remarques
$Cu_3As_2O_8$	?	Pas calculés	Guillemin bull.soc.chim. France
$Cu_2As_2O_7$	Monoclinique	ao = 7.00 bo = 8.21 co = 9.13	Nabar, M. Dalvi, S.Anorg. Zlhem,448956(1979)

Les spectres d'analyses aux rayons-X effectués sur les produits synthétisés au laboratoire sont présentés en annexe et les raies concordent bien avec celles trouvées par Guillemin.

4.2.3.3 Stabilité chimique et thermique

Tout comme ces pairs de Ni et Na, l'orthoarséniate de Cu existe sous des formes hydratées, bien qu'il ne soit pas nommément hygroscopique.

Les études de thermoanalyse effectuées au laboratoire indiquent que le composé est stable jusqu'à 800°C où il semble se produire une légère perte de masse.

4.2.3.4 Propriétés thermodynamiques

Voici en résumé, les propriétés thermodynamiques présentes dans la banque de données de FAIT. Les tables NBS proposent des valeurs de $\Delta G°_{298}$ les autres valeurs constitues des approximations incorporer dans la banque de données (J. Sangster). Aucune autre donnée thermodynamique n'a été retracée dans la littérature hormis une étude effectuée par Makmetov et Gorokhova (URSS-1979).

TABLEAU 4.7 - Propriétés thermodynamiques des arséniates de Cu et de Ni.

Arséniate	ΔH_{298} kJ	S_{298} J	Cp_{298} J/K
$Cu_3(AsO_4)_2$	- 3305	244.3	272.8
$Ni_3(AsO_4)_2$	- 3305	240.5	252.7

Source: F*A*I*T

4.3 Importance d'un agent catalyseur

La source d'oxyde d'arsenic gazeux est la sublimation du trioxyde d'arsenic solide. Ce choix a été fait pour des raisons de commodité de manipulation et de toxicité moindre. De plus cette réaction est bien quantifiée. Il suffit d'un contrôle approprié de la température.

Des études antérieures laissent voir que l'espèce active à l'électrode est le pentoxyde d'arsenic (Kirchnerova 1986). Une réaction d'oxydation pour faire passer le trioxyde d'arsenic au pentox-

yde d'arsenic semble donc souhaitable pour effectuer la détection. Les études effectuées à ce sujet s'accordent pour dire que cette étape d'oxydation est une réaction lente (les produits de la réaction ne sont pas favorisés (K est petit)). L'utilisation d'un catalyseur devient une démarche importante pour l'obtention d'une sonde efficace, capable de détecter la présence d'arsenic rapidement.

4.3.1 Généralités sur les catalyseurs.

Il existe deux types de réaction de catalyse, la catalyse homogène ou hétérogène. La première suppose un procédé s'opérant en une seule phase, la deuxième est l'objet d'un procédé catalytique se produisant à la surface ou à une jonction entre deux milieux. C'est ce dernier procédé qui est objet de discussion ici.

Le mécanisme de catalyse hétérogène à la surface d'une substance peut être décrit par les cinq étapes suivants:

1- Diffusion des réactifs à la surface
2- L'absorption de ceux-ci à la surface
3- La réaction des réactifs fixés à la surface pour l'obtention des produits
4- La désorption du produit
5- La diffusion du produit dans le mélange (gazeux dans le cas présent) en contact avec la surface solide du catalyseur

La plus lente de ces étapes déterminera la vitesse de réaction

de catalyse.

Certaines substances agissent comme poison de catalyseur en bloquant les sites actifs ou en modifiant la surface même du catalyseur et les propriétés de celui-ci. L'arsenic (l'oxyde surtout) est reconnu pour l'obstruction des sites de catalyse comme d'ailleurs plusieurs substances de la famille V du tableau périodique. Cet effet est notable sur certain catalyseur et la température d'opération est importante, à plus haute température il s'agit peut-être d'un phénomène négligeable.

L'étape 4 risque donc d'être déterminante pour la vitesse de la réaction.

4.3.2 Les substances catalytiques pour l'oxydation de l'oxyde d'arsenic

Une revue sommaire de la littérature permet de repérer plusieurs agents catalytiques d'oxydation. Ainsi pour la réaction d'oxydation suivante, $SO_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow SO_3$, on y relate l'action positive des substances suivantes: Pt, CuO, Fe_2O_3, Cr_2O_3, V_2O_5, $FeSO_4$, Os et Ni. Berkman (1940) mentionne le Fe_2O_3, le Cu, le NiO, le $NiSO_4$ et le $Ni(NO_3)_2$ comme étant des substances catalytiques efficaces pour l'oxydation du phosphore et de ces composés. Par extension, l'arsenic étant de la même famille au tableau périodique que le phosphore (famille V), on peut espérer un effet catalytique sur l'arsenic également.

De façon générale, les oxydes métalliques sont des catalyseurs efficaces pour l'oxydation. Ils ont aussi la particularité d'être

sélectifs par rapport aux espèces à oxyder. Par exemple, le Cu_2O est réputé pour l'oxydation $CO + 1/2O_2 \longrightarrow CO_2$ et le pentoxyde de vanadium (V_2O_5)

$$SO_{2(g)} + 1/2O_{2(g)} \longrightarrow SO_{3(g)}$$

Le platine (surtout sous la forme de noir de Pt) est très efficace pour l'oxydation et possède une action catalytique étendue à plusieurs substances. On pourrait donc s'attendre à un effet d'oxydation de celui-ci sur les oxydes d'arsenic.

Berkman (1940) mentionne l'utilisation du CuO pour l'oxydation du trioxyde d'arsenic. Il est utilisé avec un porteur au charbon activé.

Enfin l'oxyde de nickel est reconnu comme étant un catalyseur oxydant particulièrement efficace. On le retrouve sous deux formes: l'oxyde de nickel oxygéné de couleur verte et désoxygéné (gris).

Une réaction, qui n'est pas catalytique proprement dit, est rapportée par Berkman: $As_2O_3 + 2V_2O_5 \longrightarrow As_2O_5 + 2V_2O_4$ permet l'obtention de façon certaine du pentoxyde d'arsenic et a été testée.

Toutefois, une mise en garde est de rigueur, les éléments de la famille V sont réputés pour être des poisons, c'est-à-dire qu'ils inhibent une des cinq étapes du mécanisme de la catalyse. Le cas le mieux connu est celui de l'empoisonnement du Pt lors de l'oxydation du SO_2 par les oxydes d'arsenic, où même dans certaines conditions le SO_3, produit de la réaction, peut être "poison".

Les résultats obtenus pour l'oxydation d'une substance, avec un certain catalyseur, ne se transposent pas facilement au cas de l'oxyde d'arsenic. L'oxydation peut s'effectuer à plus haute température, ou en d'autres conditions expérimentales, mais rien n'assure le succès.

La catalyse est un phénomène complexe qui dépend de l'interaction entre les liens en surface de toutes les substances en présence.

D E U X I È M E P A R T I E

DESCRIPTION DU MONTAGE

C H A P I T R E 5

DESCRIPTION DU MONTAGE

5.1 Design de la sonde

Le montage choisi est fonction de cèrtaines limites imposées de par la nature même du système étudié.

Les facteurs suivants ont fortement affecté le design final du montage:

- Une bonne étanchéité du montage était requise, car les oxydes d'arsenic sont toxiques. Les fiches de la CSST recommandent une concentration maximale admissible dans l'air de 0,5 mg/m^3 à 25°C.
- Etanchéité de l'électrolyte à l'intérieur du système afin d'obtenir une FEM réellement proportionnée aux concentrations.
- La source d'oxyde d'arsenic pour le montage est le trioxyde d'arsenic solide passant en phase vapeur par sublimation dans un bain à température contrôlée. Le trioxyde d'arsenic en phase vapeur se recondense facilement sur les parois légèrement plus froides que le bain, il faut donc éviter les petits orifices ou les petits conduits qui risqueraient de se bloquer.
- Un contrôle précis de la température du bain d'oxyde et de la sonde est impératif. La connaissance précise de la concentration totale

d'As et de la température de réaction à la surface de l'électrolyte l'exige.

- Une substance de référence facile à manipuler offrant une réponse reproductible.
- Les électrodes utilisées pour la mesure de la force électromotrice ne doivent pas être modifiées (oxydées) par le gaz porteur ou par les vapeurs d'oxyde d'arsenic.
- Le contrôle du débit doit être prévu, car une partie des expériences se fait à l'aide d'une référence à gaz circulant et le débit peut affecter la force électromotrice de quelques mV.
- L'électrolyte doit être adéquat pour la mesure d'oxyde d'arsenic: temps de réponse rapide, longévité, simplicité de la référence.

5.2 Description du montage

Etant donné les restrictions imposées par la nature des mesures et des matériaux disponibles, le montage à la figure 5.1 fut utilisé pour mener à bien le projet.

5.2.1 La sonde, l'électrolyte et la périphérie

La sonde est circonscrite dans un grand tube d'alumine étanche à l'atmosphère ambiante (voir figure 5.2).

Le tube électrolyte est fixé sur une tige d'alumine à quatre trous. Deux des trous assurent la circulation du gaz qui servira de référence, les deux autres trous servent de support pour le thermocouple Pt-10% Rh (thermocouple de type S).

Il faut s'assurer que l'atmosphère intérieure de l'électrolyte est solidaire de l'extérieur. La colle cotronix a été utilisée lorsque les débits de chaque côté de l'électrolyte étaient semblables et ne risquaient pas d'occasionner de surpressions locale à l'électrode. Il est toutefois préférable d'utiliser un joint de verre soudé à la torche (composition du verre utilisé présenté à l'annexe I).

Des treillis fins de platine servent d'électrode de chaque côté du fond du tube d'électrolyte. Pour assurer un bon contact entre l'électrode et l'électrolyte et un effet positif de catalyse, les surfaces interne et externe de l'électrolyte sont recouvertes d'une couche de noir de platine. L'agrandi de la figure 5.2 montre le détail de la région de l'électrolyte solide. Pour des raisons de clarté les éléments de la sonde sont présenté en éclaté, en réalité un très bon contacte doit exister entre l'électrolyte et les électrodes de platine.

Les deux électrodes de platine sont jointes à un voltmètre par le biais de fils de platine pour mesurer la force électromotrice aux bornes de l'électrolyte.

Une bonne étanchéité du tube principal est maintenue par des raccords de plomberie rendus étanches par des bandes de teflon.

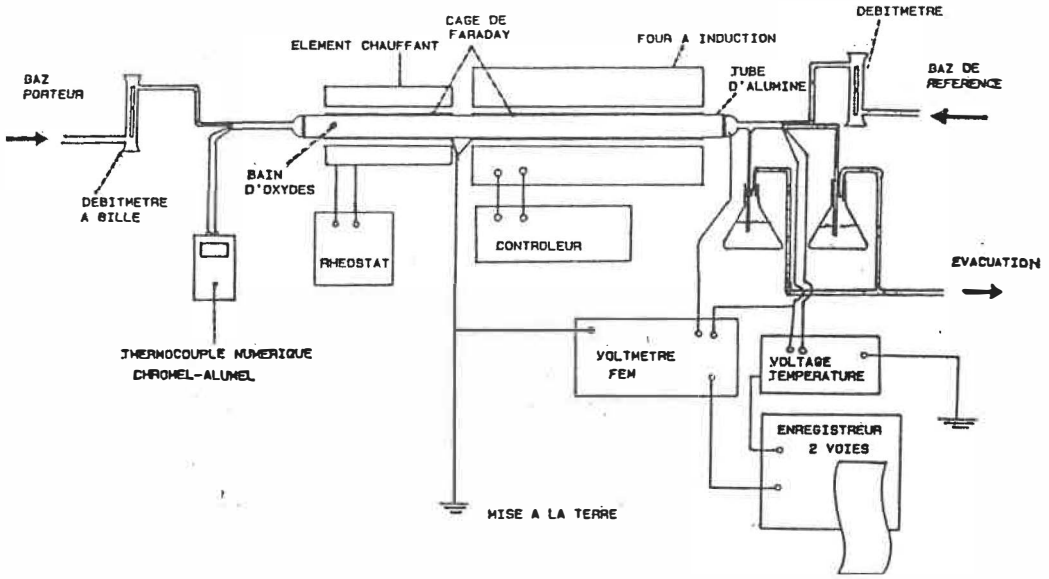


FIGURE 5.1 - Le montage et ses périphéries.

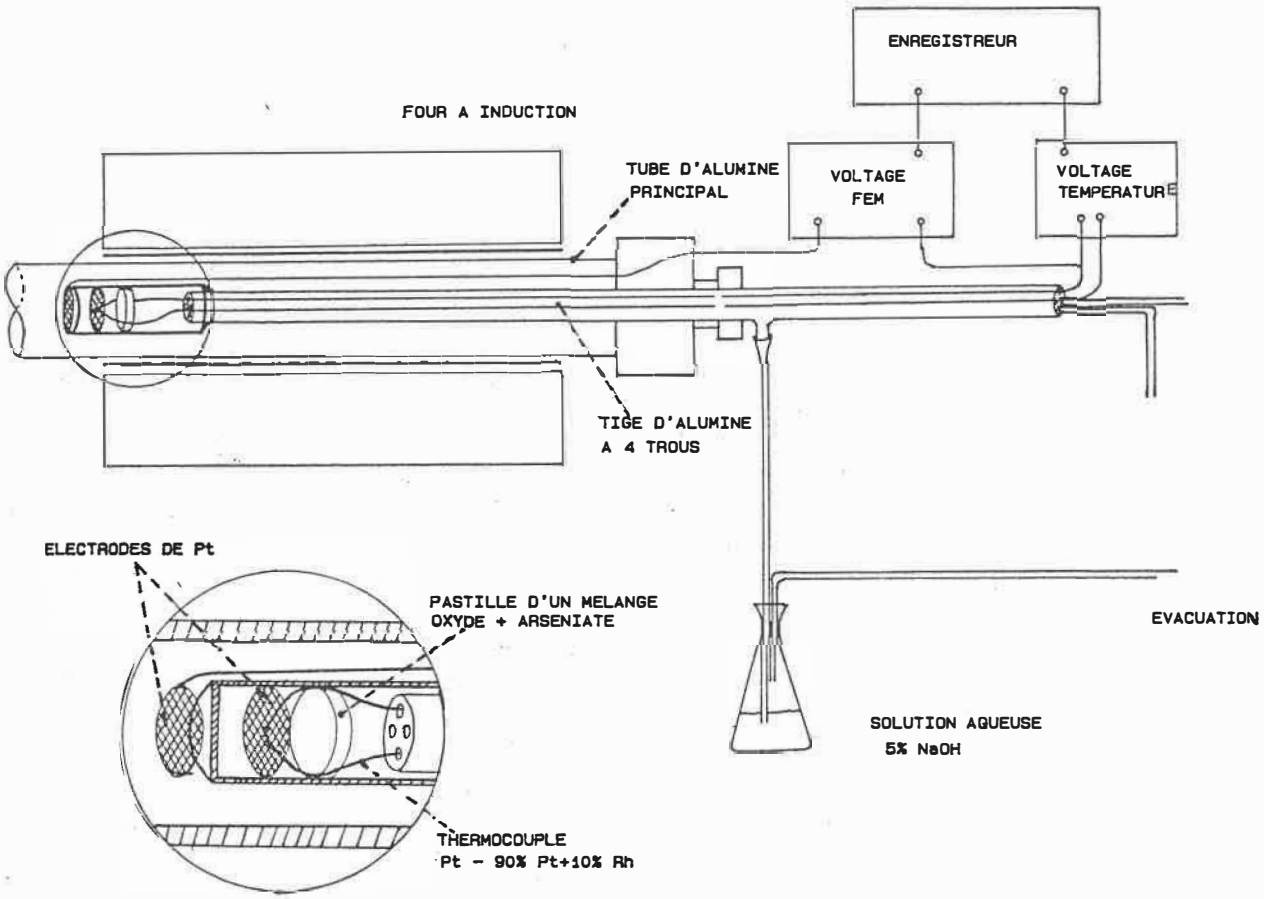


FIGURE 5.2 - Schéma du montage; détail de l'électrolyte.

5.2.2 Les fours - Contrôle des températures - Mesure de la FEM - Enregistrement.

La sonde est portée à une température de fonctionnement adéquate par l'intermédiaire d'un four à induction horizontal.

Parce que les éléments chauffants peuvent induire des courants électriques et perturber les mesures de température et de FEM, le tube d'alumine principal est entouré d'une cage de Faraday constituée d'une mince feuille d'acier inoxydable. Les sorties de gaz et de fils de platine sont rendus étanches par l'application d'une résine étanche dénommée TORR SEAL. Les spécifications de tous les produits utilisés sont données en annexe.

Un voltmètre est utilisé pour la mesure de la température indiquée par le thermocouple placé à l'électrolyte.

Un débitmètre contrôle l'entrée des gaz à la référence, ils sont acheminés par le biais de tubes de polymère flexible de marque "TYGON" d'un diamètre intérieur de 6.4 mm.

Les gaz usés du système sont barbotés dans une solution basique de NaOH à 5% molaire pour l'absorption des oxydes d'arsenic.

La mesure de la FEM s'effectue à l'aide d'un voltmètre à haute impédance.

Il faut s'assurer que l'impédance du voltmètre soit supérieure à celui de l'électrolyte, car le passage d'un courant empêcherait la mesure de la FEM aux bornes de l'électrolyte et polariserait ses surfaces.

La mesure de la FEM s'effectue à partir de fils de platine reliant les deux surfaces de l'électrolyte, au voltmètre. Un des fils de platine est commun au thermocouple.

Le voltmètre mesurant la FEM du montage et le voltmètre branché au thermocouple sont couplés à un enregistreur graphique Hewlett-

Packard.

5.2.3 Le bain d'arsenolite

Le contrôle de la quantité d'oxyde d'arsenic dans le mélange gazeux s'acheminant à l'électrode est assuré par le biais du bain de saturation de trioxyde d'arsenic (voir figure 5.3).

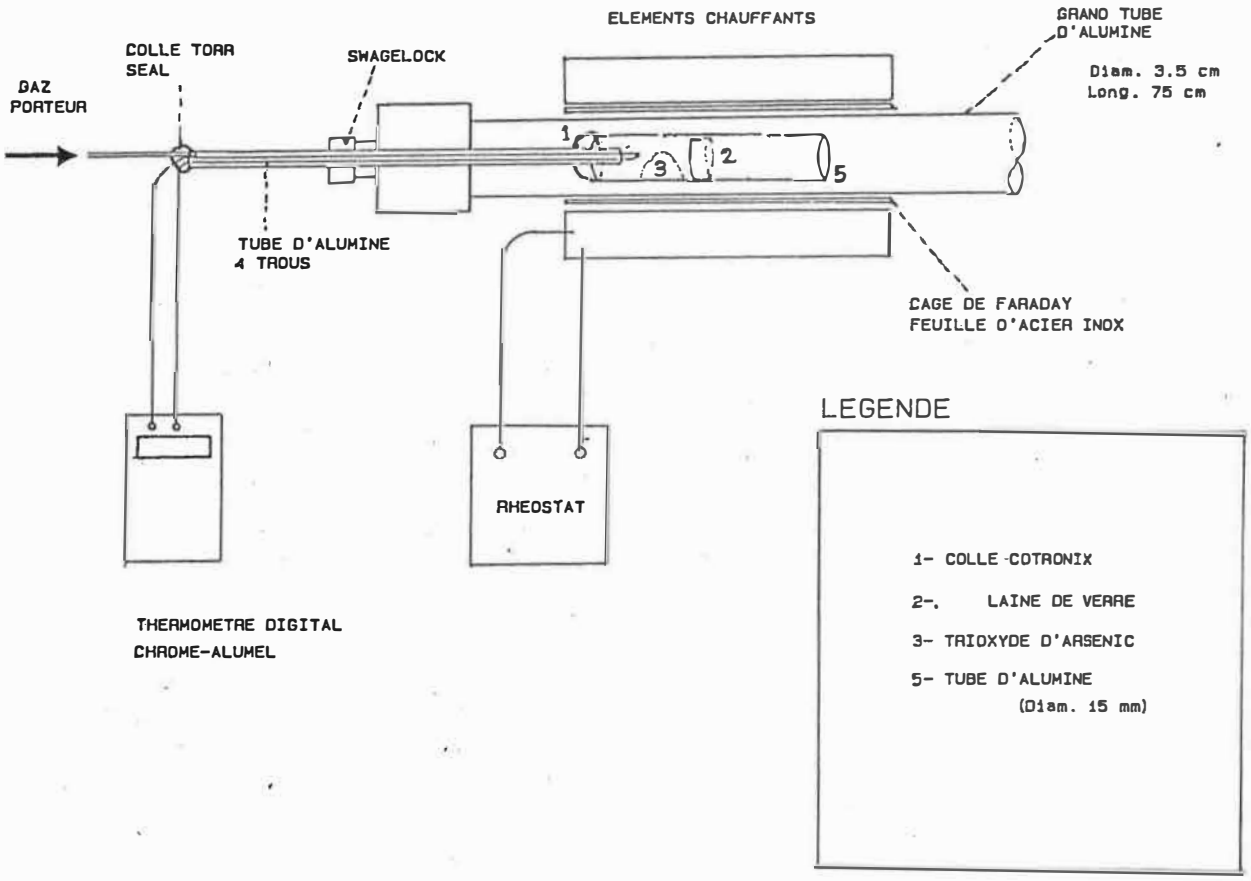


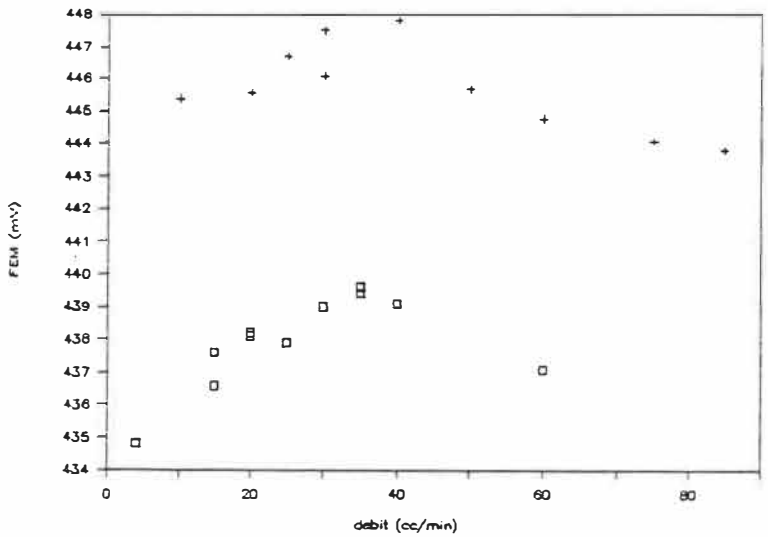
FIGURE 5.3 - Schéma du bain d'arsénolite.

Celui-ci possède des éléments chauffants autonomes, contrôlé par une résistance variable, une feuille d'acier inoxydable en guise de cage de Faraday pour ne pas perturber la lecture de température.

Un thermocouple Chromel-alumel permet de connaître précisément la température du bain d'oxyde. Un thermomètre digital Keithley permet une lecture directe de la température.

Le montage permet au système de supporter de légères surpressions, (quelques mm d'eau) sans occasionner de fuite. Le débit de gaz porteur est contrôlé par un débitmètre à bille.

Il existe une plage de débit optimum pour le bain d'oxyde afin d'obtenir une réponse proportionnelle à la concentration d'oxyde. Ainsi un trop faible débit, bien qu'il balaye une vapeur saturée au-dessus du bain, ne permet pas une diffusion adéquate des oxydes vers la sonde. A l'autre extrême un débit trop élevé (50 et plus cc/min.) ne permet pas au bain d'oxyde de s'équilibrer adéquatement avec la phase gazeuse. Il s'agit donc d'une vapeur sous-saturée. A la figure no 5.4, on observe pour cette gamme de débit une chute de FEM à l'électrode. Toujours d'après cette même figure, on voit bien que le débit optimum se situe entre 30 et 40 cc/min. Tout au long de l'expérimentation, les débits furent maintenus à 30 cc/min.



Légende:
T=670°C
+[As_4O_6]=39 ppm
[As_4O_6]=9 ppm

FIGURE 5.4 - Effet du débit sur la FEM.

5.3 Vérifications expérimentales

Plusieurs paramètres expérimentaux viennent affecter la validité des mesures de force électromotrice. Une série de vérifications permet de s'assurer les meilleurs conditions possibles.

Dans un premier temps, il faut s'assurer que l'électrolyte ne comporte pas de défauts le rendant poreux ou créant des anomalies de conduction des ions. L'application d'une teinture "Spot check" permet d'observer l'homogénéité et l'étanchéité des tubes tout au moins en surface.

Il faut prendre soin d'effectuer un joint étanche entre la tige

à quatre trous et l'électrolyte, pour minimiser la contamination inter-électrode. Lorsque la sonde fonctionne avec débit gazeux de chaque côté et à des pressions semblables un simple joint a été réalisé avec de la colle Cotronix. Toutefois, pour des expériences comportant un côté en légère surpression ou à air stagnant, le joint a été effectué avec un verre fondu à la torche au gaz.

L'étanchéité de l'électrolyte et du tube principal est vérifiée à l'aide de liquides savonneux conçus pour la détection de fuites dans les systèmes en légère surpression.

L'impédance aux bornes de l'électrolyte fut vérifiée et elle a toujours été de l'ordre de 4MΩ environ, ceci est satisfaisant pour la mesure de FEM relié à la conduction cationique et pas trop élevée pour les voltmètres haute impédance.

Avant de commencer les mesures de FEM, le système complet est asséché sous un débit d'air sec à une température de 300°C, afin d'éliminer les occlusions possibles de H_3O^+ dans l'électrolyte pouvant affecter la conductivité.

5.4 Choix de l'électrolyte solide

Le choix de l'alumine-β au sodium s'est effectué à partir des critères suivants:

- Bonne stabilité mécanique et chimique.
- Conductivité ionique suffisamment élevée aux températures considérées.

- Faible perméabilité aux gaz.
- Surface pouvant accepter la formation in situ d'un arséniate (condition par laquelle la détection des oxydes d'arsenic pourra être effectuée).
- Facilité de la mise en forme des tubes et de leur manipulation.

On sait que l'alumine-β peut conduire efficacement les ions monovalents. Les ions présentant la plus grande conductivité sont le sodium et l'argent. Le sodium sera retenu, car l'arséniate de sodium est thermodynamiquement plus stable que l'arséniate d'argent. Ceci sera très important lorsque d'autres arséniates seront utilisés.

Par ailleurs, l'utilisation de l'alumine-β à l'argent n'est pas exclue pour la détection des oxydes d'arsenic. Il a d'ailleurs été utilisé avec succès (Kirchnerova 1986).

5.5 La préparation des composés

L'arséniate de cuivre, de nickel et de sodium ont été synthétisés pour leur étude dans le système.

Les arséniates de cuivre et de nickel furent préparés en milieu aqueux par précipitation. Dans les deux cas, il faut contrôler le pH de la solution. Il doit être compris entre 9 et 10 pour empêcher la formation de molécules d'arséniate contenant des atomes d'hydrogène.

L'arséniate de cuivre a été préparé avec du cuivre mis en solution (carbonate de cuivre + acide hydrochlorique) et de l'arséniate de sodium di-hydrogéné. Le contrôle du pH se fait par l'ajout de NaOH à la

solution. L'arséniate de cuivre se précipite dans ces conditions.

L'arséniate de nickel est préparé de la même façon avec du chlorure de nickel. L'arséniate de nickel commercial calciné a également été utilisé.

L'arséniate de sodium, parce qu'il est très soluble, ne peut être préparé de cette façon en milieu aqueux. Un mélange stochiométrique de Na_2CO_3 et de $Na_2HAsO_4.7H_2O$ est déshydraté et porté à une température de 980°C afin d'obtenir l'orthoarséniate de sodium.

5.6 Méthodes d'analyse utilisées pour la caractérisation des composés et l'étude des surfaces

Deux méthodes d'analyse chimique sont utilisées pour la vérification de la composition des substances utilisées. Le titrage iodométrique a été utilisé pour la caractérisation des arséniates, le titrage sert à quantifier les ions AsO_4^{3-} dans une solution.

L'absorption atomique permet d'obtenir le pourcentage en poids d'un élément constituant de la molécule. Cette méthode a servi à quantifier la portion de métaux dans les composés d'arséniates.

La thermogravimétrie a été utilisée pour vérifier si les composés sont stables dans une certaine gamme de températures. Cette méthode renseigne également sur le taux d'hydratation des composés et leur température de décomposition.

La diffraction aux rayons-X, méthode physique d'analyse, est également utilisée pour l'identification des composés. Cette méthode comporte des restrictions importantes, exigeant que la poudre utilisée

soit bien cristallisée et qu'elle soit d'une certaine pureté. Les arséniates tendent à se cristalliser difficilement et à être polymorphiques, rendant leur analyse par cette méthode bien difficile.

Enfin, la microscopie à balayage permet d'observer l'état des surfaces pour nous donner des indications sur les réactions qu'il s'y produit et la spectrofluorescence-X permet une analyse semi-quantitative de la composition de ce qui est observé, ces dernières méthodes sont utilisées pour l'observation des surfaces de l'électrolyte.

T R O I S I È M E P A R T I E

DESCRIPTION ET ANALYSE DES RÉSULTATS

C H A P I T R E 6

DESCRIPTION DU TRAVAIL EXPÉRIMENTAL

6.1 Analyse des composés

Afin de s'assurer de la composition exacte des produits employés pour l'expérimentation, plusieurs techniques, mentionnées au chapitre 5, ont été utilisées.

6.1.1 Analyse aux rayons-X

L'analyse radiocristallographique n'a pas été très fructueuse pour la caractérisation des arséniates.

- Les arséniates de cuivre et de nickel sont difficiles à faire cristalliser.
- Une forme cristalline de l'arséniate de cuivre fut obtenue [en appliquant un traitement thermique sous atmosphère contrôlée (air sec débit 30 cc/min.) avec un refroidissement très lent (10°C/hre), inspiré du traitement effectué à un phosphate de sodium (Brice 1981)]. Les raies du spectre présenté en annexe II ont été identifiée comme étant celles de l'arséniate de cuivre tel qu'observé par Guillemin (1956).

Peut-être qu'à l'instar de l'arséniate de sodium, l'arséniate de cuivre est polymorphique et de surcroît, hygroscopique, ces facteurs rendant l'élaboration et la caractérisation de ces composés difficile.

Les spectres radiocristallographiques répertoriés pour les arséniates sont fréquemment incertains et mal documentés.

Cette méthode d'analyse n'est donc pas adéquate pour la caractérisation des arséniates de façon générale.

6.1.2 Analyses par titrage

6.1.2.1 Le titrage iodométrique

Ce titrage permet une évaluation quantitative des radicaux AsO_4^{3-} présents en solution. Les arséniates ont été dissous dans une solution acide ~15% HCl.

Une quantité suffisante d'iodure de potassium (source d'ions I^-) est ajouté à la solution, ce dernier réduit de façon quantitative l'ion AsO_4^{3-} selon le mécanisme suivant:

Arséniate mis en solution:

$$H_3AsO_4 + 2H^+ + 3I^- \longrightarrow H_3AsO_3 + I^{3-} + H_2O \text{ (aq)}$$

le KI mis en solution est source d'ions I^-.

Les ions I_3^- sont ensuite titrés par la solution de thiosulfate selon la réaction:

$$I_3^- + 2S_2O_3^{--} \longrightarrow 3I^- + S_4O_6^{2-} \quad (aq)$$

Le thiosulfate neutralise les ions I_3^- en présence, livrant indirectement la quantité d'ions arséniate.

6.1.2.2 Résultats

La méthode est excellente pour l'analyse de l'arséniate de nickel et l'arséniate de sodium. L'arséniate de sodium doit être déshydraté et pesé dans une boîte à gant avant d'être mis en solution, car il est très hygroscopique et ce dernier se dissout très bien dans l'eau pure.

L'arséniate de cuivre ne peut être analysé selon cette méthode, car le cuivre est également détectable de cette façon. Le cuivre a également tendance à fixer l'oxygène et à perturber les mesures. Il requiert des conditions particulières.

6.1.2.3 Précision de la méthode

La précision de la méthode est affectée par les paramètres suivant:

- Précision de la concentration de la solution d'arséniate préparée
- Précision de la concentration du thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$) (cette dernière doit être vérifiée périodiquement, car la solution se dégrade)
- Précision des volumes titrés ± 0,5 ml.

Un pourcentage d'erreur d'au plus 5% peut être attribué à cette méthode.

6.1.3 Analyses par absorption atomique

Puisque les deux méthodes précédantes ont échoué pour l'arséniate de cuivre, la méthode d'absorption atomique fut utilisée pour son analyse.

Encore ici les résultats présentent un écart aux valeurs théoriques. La méthode offre une incertitude de l'ordre de 1 pour-cent.

L'écart additionnelle s'explique du fait que les composés, lors de leur manipulation, ont pu absorber un peu d'humidité. Dans le cas de l'arséniate de cuivre il y a également une légère présence d'oxyde de cuivre décelé sur les raies de diffraction. La concordance est, somme toute, bonne (moins de 3% d'écart.)

6.1.4 La thermoanalyse

Deux méthodes de thermoanalyse furent utilisées, l'ATD (analyse thermique différentielle) et l'ATG (analyse thermogravimétrique).

Le produit commercial vendu sous l'appellation «arséniate de nickel» Pfaltz & Bauer a pu être identifié comme étant de l'acide orthoarsénite, de par ses caractéristiques et son diagramme ATG (la formule chimique tiré du Handbook of Physics and Chemistry est la suivante: $Ni_3H_6(AsO_3)_4 \cdot H_2O$. Il se décompose pour donner, à une température de 800°C dans l'air sec, de l'orthoarséniate de nickel. Les pertes de poids correspondent très bien sur l'analyse thermogravimétrique et l'analyse par titrage le confirme.

L'observation de l'ATD n'a pas révélé de réaction de restructuration cristalline de façon évidente dans le cas de l'arséniate de nickel.

L'arséniate de sodium a également fait l'objet de cette analyse. Le diagramme obtenu correspond bien à ce qui a été publié dans la littérature. Les pertes de poids dues à la déshydratation s'observent bien (à des températures en deça de 200°C). Le composé analysé est stable jusqu'à des températures de 800°C.

A une température de 450°C une réaction exothermique est clairement observable et reproductible sur l'ATD, correspondant à une restructuration cristalline de l'arséniate de sodium. En descente en température, on observe le phénomène inverse à 350°C.

Les conclusions de Palazzi (1971) concernant l'arséniate de sodium sont bien observées ici: Une légère perte de poids est parfois observée. Il est possible qu'il y ait une légère décomposition, car il s'agit d'un système ouvert (sous débits gazeux). Duval (1953) présente plusieurs arséniates qui montrent des pertes de poids en pente douce, ceci semble être une caractéristique de plusieurs arséniates.

TABLEAU 6.1 - Récapitulation des méthodes d'analyses.

COMPOSE	ABSORPTION ATOMIQUE	RAYONS X	TITRAGE	THERMOANALYSE
$Cu_3(AsO_4)_2$	Cu Δ% = 2% As Δ% = 1%	en accord avec Guillemin (1956)	non applicable	stable, début de perte de poids vers 800°C
$Ni_3(AsO_4)_2$	non effectué	non cristallisé	bon accord ~2%	pertes en poids correspondent bien
Na_3AsO_4	Na Δ% = 4%	non effectué	bon accord ~2%	bon accord Palazzi et Rémy (1971)

$$\Delta\% = \frac{\text{valeur théorique - valeur expérimentale}}{\text{valeur théorique}}$$

6.1.5 Récapitulation

Le tableau 6.1 met bien en évidence que les arséniates de nickel et de sodium sont bien caractérisés par la méthode de titrage. L'arséniate de cuivre est bien caractérisé par la méthode d'absorption atomique et de diffraction par rayons X.

La composition des produits utilisés est considérée comme étant

assurée lorsque deux méthodes distinctes livrent des données d'analyses concordantes.

6.2 Analyse des tubes électrolytes au MEB

Un des tubes utilisé dans le cadre des expériences utilisant le couple oxyde-arséniate de nickel à la référence a été utilisé pour l'observation de la surface de l'électrolyte.

L'électrolyte fut observé en surface et en coupe. La composition de la couche de surface, bien visible à la figure 6.1 fut déterminée qualitativement grâce à la spectrofluorescence-X. Les résultats des analyses sont présentés en annexe II.

L'électrolyte fut comparé à une pastille d'alumine-β sur lequel une couche de Na_3AsO_4 fut déposée (une solution 0.333 molaire progressivement déshydratée et chauffée à 600°C).

6.2.1 Résultats des analyses

Les résultats provenant des deux échantillons furent différents, la concentration en Na dans le cas de la pastille est beaucoup plus importante. Les surfaces présentent un aspect différent également. Dans les deux cas la composition est bien homogène sur toute la surface. (Les données furent prises en trois points différents, et un balayage fut effectué sur tout l'écran.)

La photo en coupe figure 6.3 met en évidence l'épaisseur de la couche déposée qui fait environ 10mm. Le tube fut en fonction pendant une période d'environ six semaine. Deux raisons peuvent être invoquées pour expliquer la différence de composition et d'aspect entre la pas-

tille et le tube:

1 - La différence d'épaisseur des couches déposées. La couche plus mince du tube permet à la sonde de détecter le substrat contenant une forte proportion d'Al.

2 - La déposition d'une couche d'oxyde d'arsenic lors du refroidissement du tube l'électrolyte dans le montage expérimental permettrait d'expliquer la plus faible proportion de sodium à la surface.

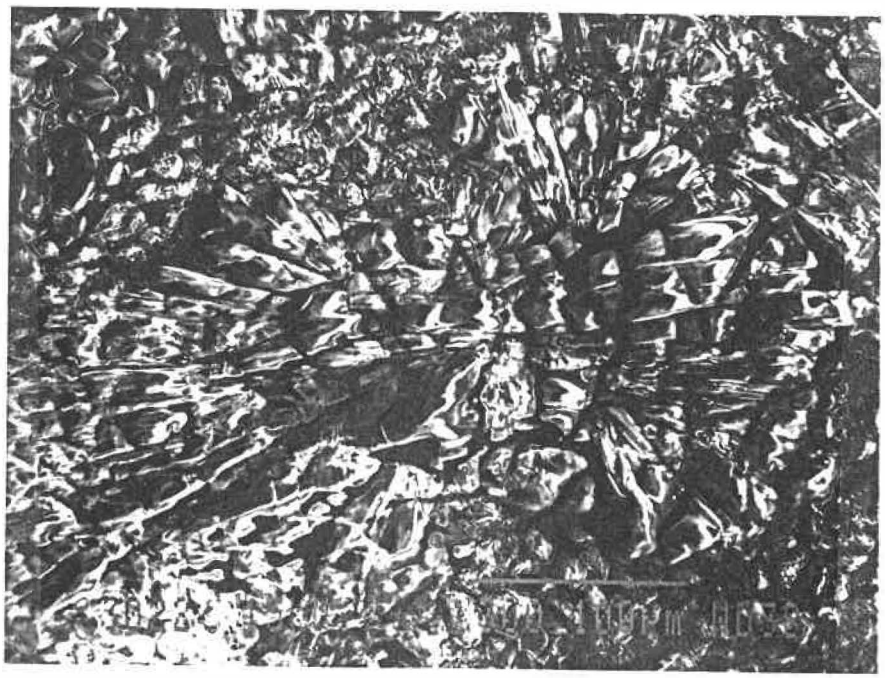


FIGURE 6.1 - Vue de la surface d'un tube électrolyte avec revêtement formée in situ. Microscope électronique à balayage. (X 300).

FIGURE 6.2 - Vue de la surface d'une pastille d'alumine-β avec une couche d'arséniate de sodium déposé (X 200).

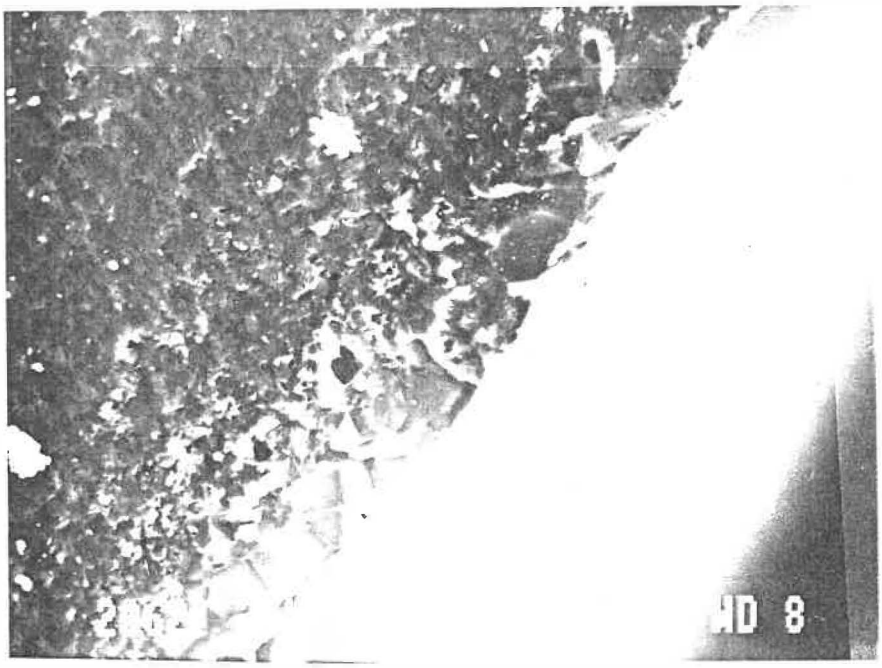


FIGURE 6.3 - Photo de l'interface alumine-β et couche d'arséniate formée in situ. Microscope électronique à balayage. (X 850).

6.2.2 Conclusions

Les résultats obtenus permettent de tirer les observations générales suivantes:

1 - Une couche homogène et continue formée sur la surface de l'électrolyte est observée.

2 - Cette couche avec une forte proportion d'arsenic possède une proportion de sodium en deça des attentes. La possibilité qu'il y ait eu formation de composés mixtes Al-Na-As-O n'est pas écartée par les observations; bien qu'à la lumière des résultats obtenus à l'aide de la cellule électrochimique cette possibilité est difficile à évaluer.(cf annexe II)

6.3 Description des expériences

6.3.1 Expérience avec air sec comme gaz porteur et référence

Les figures 6.4 et 6.5 présentent les expériences effectuées avec l'air comme gaz porteur des oxydes d'arsenic à l'électrode de travail et avec de l'air comme référence. La première série de graphique présente la FEM en fonction de la concentration de $P_{As_4O_6}$ et la deuxième montre la FEM en fonction de la variation de la température de détection.

La reproductibilité n'est pas toujours très bonne, on peut observer des écarts allant jusqu'à 80mV entre deux expériences pour des

conditions comparables. Toutefois la pile électrochimique se comporte de façon régulière et reproductible sur une période d'utilisation allant de deux à quatre semaines, après un certain temps on observe un écart non négligeable aux valeurs de départ. Ce phénomène laisse supposer que l'air n'est pas une référence acceptable pour fixer l'activité du Na_2O dans l'alumine-β. Toutefois le comportement régulier au sein d'une expérience permet d'effectuer des mesures de caractérisation de l'électrolyte dans ce régime de métastabilité.

Il est à remarquer qu'à l'intérieur de chaque expérience la reproductibilité des mesures (retour en concentration et stabilité dans le temps) est bonne. L'air comme référence ne permet pas d'obtenir des résultats satisfaisant pour la quantification précise des propriétés thermodynamiques et l'évaluation de la constante d'équilibre des oxydes d'arsenic dans le gaz. Ces expériences peuvent toutefois livrer des renseignements intéressants sur les mécanismes de réaction rendant l'electrolyte sensible aux oxydes d'arsenic.

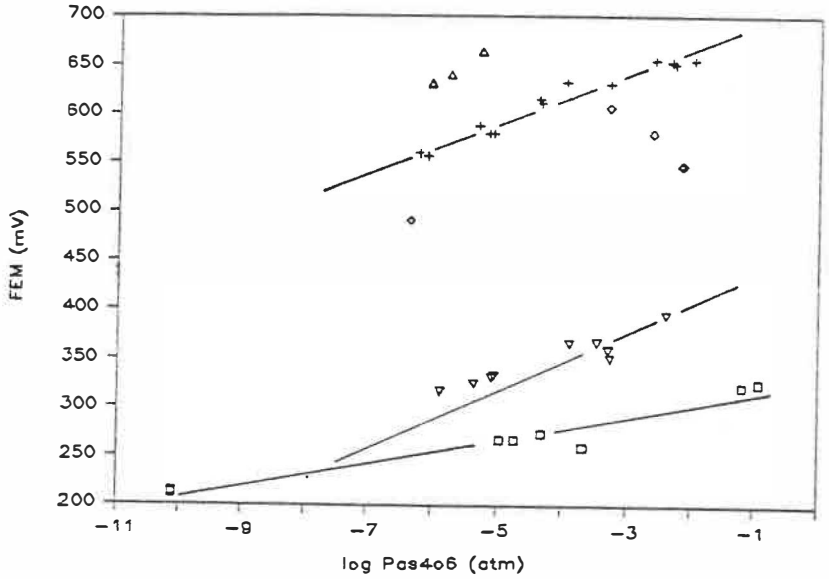
6.3.2 Utilisation de O_2 et Ar comme porteurs des oxydes d'arsenic

La pente de régression sur les points expérimentaux dans le cas de l'utilisation de l'argon comme gaz porteur des oxydes d'arsenic laisse supposer un mécanisme de réaction des oxydes d'arsenic différent de celui dans l'air ou dans l'oxygène pur comme le montrent les figures 6.4 et 6.6.

Le fait d'utiliser une atmosphère favorisant moins l'oxydation des oxydes d'arsenic mène à des valeurs de FEM et de pentes de

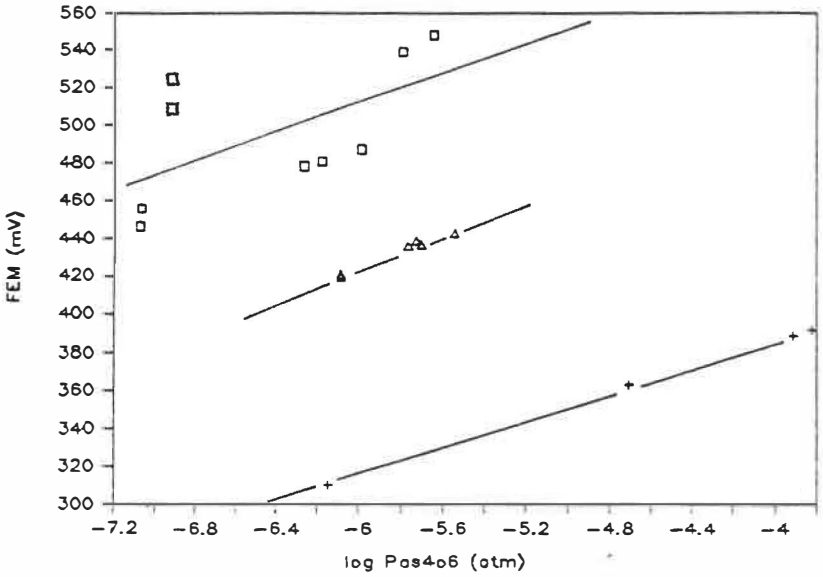
régresssion plus faibles. Ceci indique le rôle possible de différentes espèces d'oxydes dominantes dans la phase vapeur et par conséquent des mécanismes modifiés de formation d'arséniates à l'électrode. Le prochain chapitre abordera cette question à nouveau.

Les valeurs obtenues avec l'oxygène comme gaz porteur dans des conditions semblables sont légèrement supérieures ou équivalentes à celles obtenues à l'air sec.



Légende a)

△ - T = 700°C
+ - T = 670°C
◇ - T = 700°C
▽ - T = 750°C
□ - T = 520°C



Légende b)

□ - T = 714°C
+ - T = 780°C
△ - T = 742°C

FIGURE 6.4 - FEM versus concentration avec référence d'air sec. (a) air gaz porteur et (b) O_2 gaz porteur.

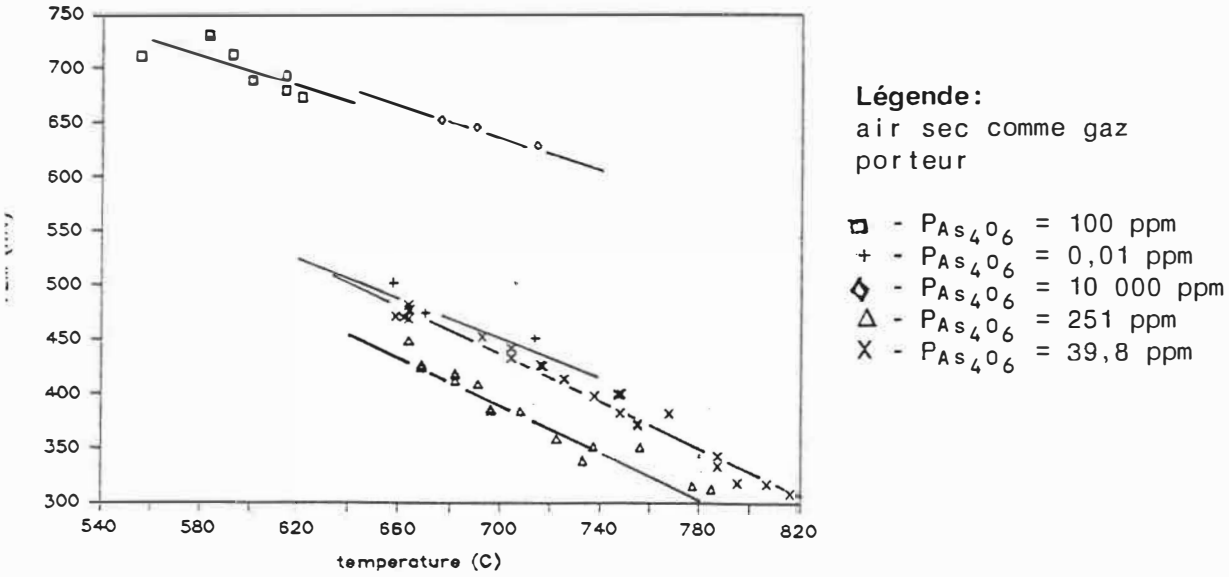


FIGURE 6.5 - FEM versus température avec référence d'air sec.

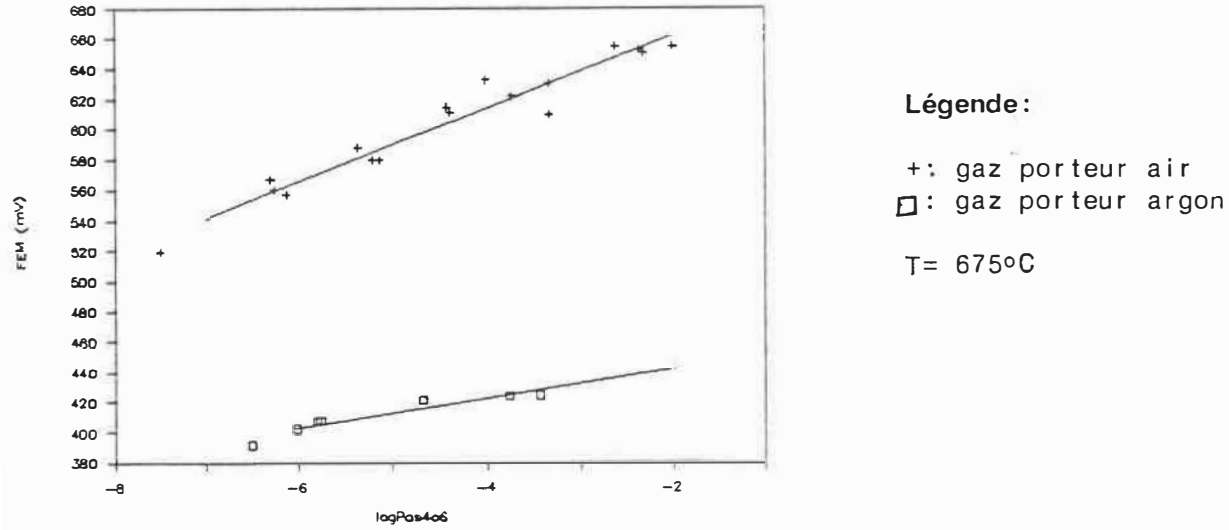


FIGURE 6.6 - FEM versus concentration d'As_4O_6 pour divers gaz porteurs d'oxyde d'arsenic.

6.3.3 Utilisation de 1% CO_2 comme gaz de référence

Certains auteurs relatent la possibilité de l'utilisation de l'alumine-β au sodium pour la détection du CO_2. Ceci est possible uniquement en l'absence d'oxyde de soufre ou autre contaminant.

Etant donné que l'air sec ne se comportait pas de façon idéale à l'électrode de référence il devenait intéressant de faire apparaître une espèce à l'électrode plus stable que le Na_2O (produit d'équilibre entre le O_2 et la surface de l'alumine-β). L'utilisation de CO_2 et la formation associée de Na_2CO_3 devenait alors une donnée expérimentale intéressante à étudier.

L'utilisation d'un mélange d'air sec avec un pour-cent de CO_2 a donc été envisagée afin d'obtenir une électrode de référence plus stable. Le carbonate de sodium se formant à la surface est plus stable que l'oxyde de sodium. La sonde devrait donc être moins influencé par des facteurs cinétiques tel que le débit appliqué à l'électrode et le design de la sonde.

Les résultats de cet essai sont présentés à la figure 6.7. Les résultats présentés ne correspondent pas tout à fait aux valeurs présentes dans la littérature. Les calculs montrent qu'il y a une bonne correspondance entre les valeurs obtenues expérimentalement et les valeurs prédites. cf annexe AIII.3

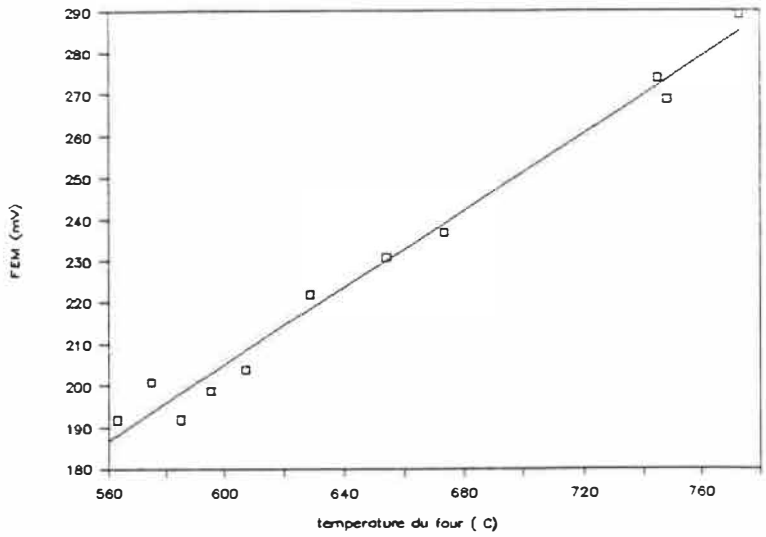


FIGURE 6.7 - Utilisation de CO_2 comme gaz à la référence FEM versus température pour la cellule air + 1% CO_2.

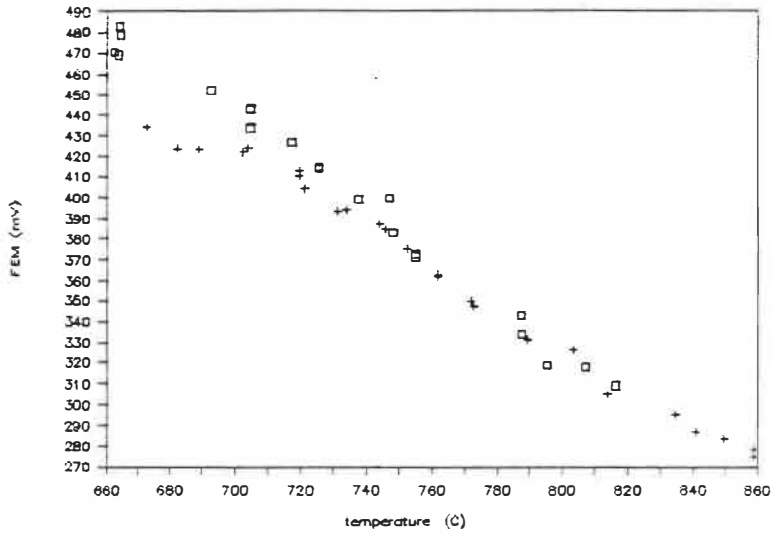
6.3.4 Surface de l'électrolyte formé in-situ versus surface déposée

Comme il a été mentionné auparavant, la valeur de la FEM dépend du composé formé en surface, favorisé par la cinétique et la thermodynamique de la pile.

Une des expériences, réalisées avec de l'air sec à la référence et de l'air sec comme porteur des oxydes d'arsenic, présente une bonne reproductibilité et les mesures effectuées sont stables. Ce système a été ouvert après une certaine période de fonctionnement pour effectuer sur l'électrode de mesure (surface extérieure du tube) une déposition d'orthoarséniate de sodium. Une solution 0.33M de Na_3AsO_4 fut déposée sur l'électrolyte et cette couche a été séchée pour une période de

douze heures à 300°C.

Lorsque la sonde a été remise en fonction aux mêmes conditions d'opération, la réponse était sensiblement la même. Le fait de déposer une couche d'arséniate à l'électrode n'a aucunement modifié l'équilibre. La figure no 6.8 présente clairement le phénomème.



Légende: □ arséniate formé in situ
+ arséniate déposé.

FIGURE 6.8 - Comparaison entre cellule électrochimique avec arséniate formé in situ et arséniate déposé.

6.3.5 Expérience effectuée avec l'oxyde de vanadium

L'hypothèse de base, au début de l'expérimentation était qu'en favorisant l'oxydation du trioxyde d'arsenic en pentoxyde on favoriserait une augmention de la FEM. Le pentoxyde étant supposé être une espèce plus active à l'électrode.

Cette hypothèse n'a pas toujours été vérifiée; ainsi en augmentant la température, condition favorisant l'oxydation, la FEM diminue de façon systématique. L'utilisation de O_2 comme gaz porteur n'a pas eu

l'effet d'augmenter sensiblement la FEM. Les résultats sont légèrement supérieurs à ceux obtenus avec l'air comme gaz porteur mais la marge d'erreur étant importante il est difficile de les comparer rigoureusement (cf. figure 6.4 a et b).

Une expérience effectuée avec de l'oxyde de vanadium comme oxydant des oxydes d'arsenic corrobore cette hypothèse. En présence de pentoxyde de vanadium la réaction suivante se déroulent :

$$As_2O_3 + 2\ V_2O_5 = As_2O_5 + 2\ V_2O_4\ (s) \quad \text{Berkman 1946}$$

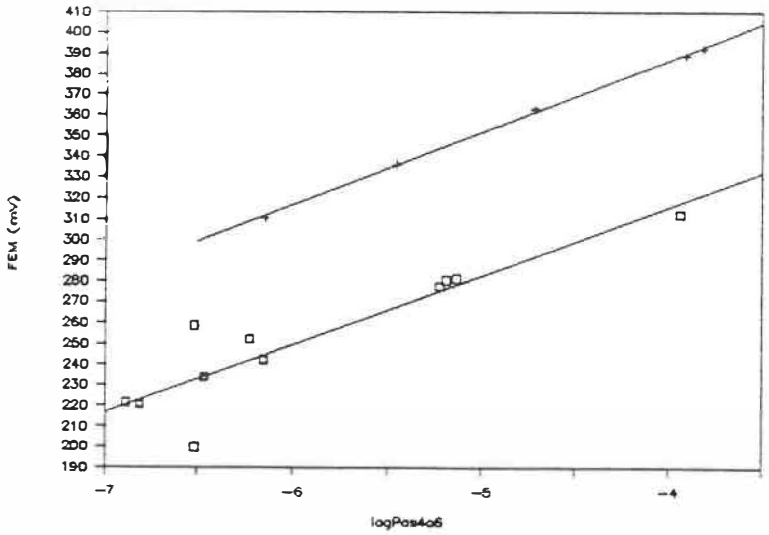
L'introduction de cette substance à la sortie du bain d'arsénolite favorisait nécessairement la présence de pentoxyde dans le mélange gazeux. La zone où le pentoxyde de vanadium était présent (à la sortie du bain d'oxyde) était à une température estimée à 600°C. Des essais préliminaires ont montré que le V_2O_5 et l'As_2O_3 réagissaient à des températures aussi basses que 300°C, avec une légère réduction de masse des réactifs.

La FEM résultante est bien en deça des mesures obtenues avec l'air seulement ou l'oxygène. Ces deux derniers gaz furent utilisés sans catalyseur autre que les électrodes de Pt.

La figure 6.9 illustre deux expériences effectuées à la même température. Dans un cas il s'agit de l'air comme gaz porteur avec l'oxyde de vanadium et l'autre une expérience avec de l'O_2 comme gaz porteur.

Dans les mêmes conditions d'opérations c'est-à-dire à 790°C et

pour une concentration donnée de log $P_{As_4O_6}$ = -4 on obtiendrait avec l'air sec comme gaz porteur une réponse variant entre 300 et 380 mV. Dû aux fluctuation des mesures, ceci est mentionné sous réserve. Il semble donc peu probable, dans ces conditions, que les espèces d'oxydation supérieure soient plus actives pour la détection grâce à l'alumine-β.



T = 790°C [As_4O_6]=100 ppm

Légende: □ oxyde d'arsenic passant à travers filtre de V_2O_5 (air comme gaz porteur).
+ O_2 comme gaz porteur

FIGURE 6.9 - FEM vs concentration pour cellule électrochimique avec pentoxyde de vanadium.

6.3.6 Expériences avec le couple oxyde-arséniate à la référence

Il s'agit de piles de concentrations d'As_4Ox. D'un côté le bain d'oxyde fixe la concentration d'As_4O_6 dans le mélange de gaz. De l'autre côté, l'oxyde et l'arséniate sont en équilibre avec une concentration d'oxyde d'arsenic (produit de décomposition) à une

certaine température.

Ces expériences avaient une double fonction. D'une part trouver pour la sonde une référence plus fiable (thermodynamiquement et cinétiquement) que l'air seul et plus pratique (une sonde industrielle plus compacte). D'autre part, la déduction des propriétés thermodynamiques de certains arséniates pouvait être considérée.

L'expérience présentée à la figure 6.10 démontre un excellent comportement, une très bonne stabilité et régularité pour la détection des oxydes d'arsenic.

Les résultats pour le couple $NiO-Ni_3(AsO_4)_2$ et $CuO-Cu_3(AsO_4)_2$ se comparent avantageusement. Voir figure no 6.11. On remarque un comportement linéaire pour chaque série de mesure. Toutefois les expériences effectuées avec l'arseniate de cuivre présente une plus forte dispersion.

6.4 Les concentrations d'oxydes d'arsenic

Le montage choisi impose des limites aux concentrations d'oxydes d'arsenic utilisées pour la caractérisation de la sonde.

Le trioxyde d'arsenic a été choisi pour le montage pour deux raisons pratiques:

- Moindre toxicité de cette espèce d'oxyde d'arsenic
- Bonne connaissance de l'équation de pression de vapeur

L'équation (tableau 4.1, Behrens et Rosenblatt) retenue pour le calcul de la tension de vapeur de l'arsénolite n'est toutefois valable

qu'entre 95° et 151°C correspondant à des concentrations comprises entre:

$$0,3 \text{ ppm} < [As_4O_6] < 39 \text{ ppm}$$

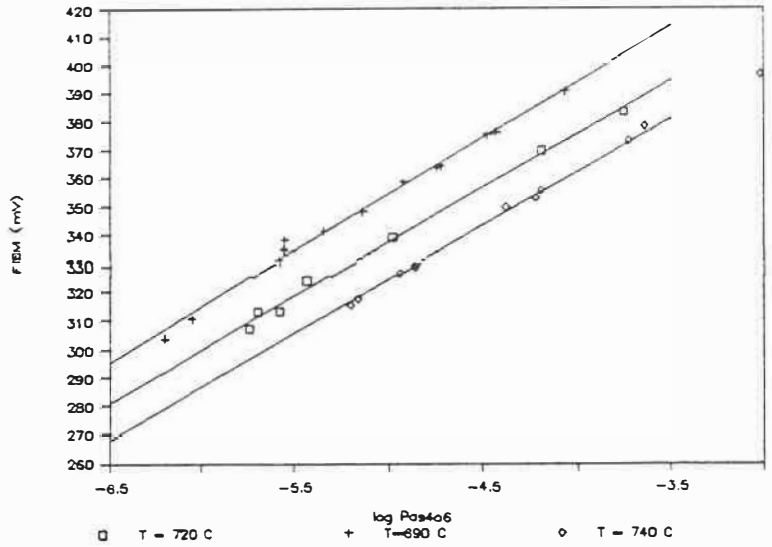
Comme le montre la figure 6.12, cette équation a été extrapolée et la sonde répondait encore linéairement pour des concentrations hypothétiquement comprises entre:

$$0,03 < [As_4O_6] < 10^4 \text{ ppm}$$

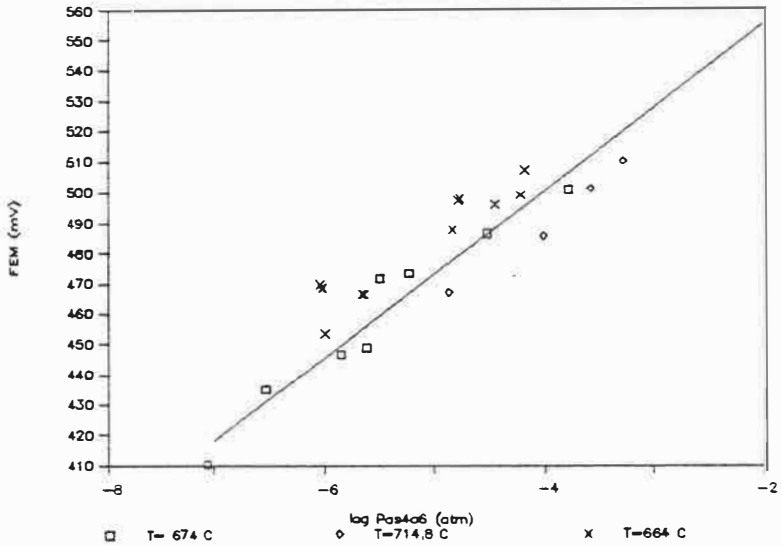
A toute fin pratique, la sonde proposé est sensible à des concentrations minimales de 0,3 ppm, toutefois, la sonde promet une plus grande sensibilité.

La limite de 0,3 ppm de As_4O_{10} bien que prometteuse, n'est pas suffisante pour une application industrielle, l'arsine (AsH_3) étant toxique à des concentrations de 1 ppm.

Pour être en mesure de faire des études de sensibilité plus poussées, il faudrait effectuer des expériences, livrant des informations sur la composition du mélange gazeux car, des nombreuses espèces existantes, toutes ne sont pas également réactives.

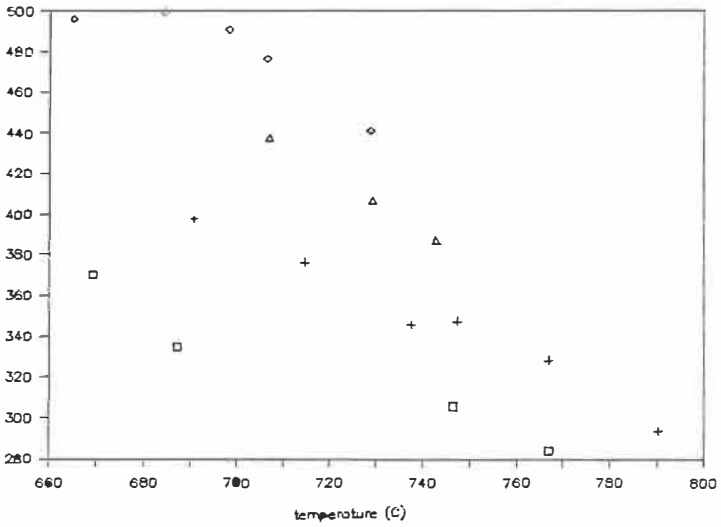


(a) M = Ni



(b) M = Cu

FIGURE 6.10 - FEM versus concentration pour les cellules électrochimiques As_4O_6 air/électrolyte/air $M_3(AsO_4)_2$-MO.



Légende:

□ = M = Ni $P_{As_4O_6}$ = 8,9 ppm
+ = M = Ni $P_{As_4O_6}$ = 38,9 ppm
◇ = M = Cu $P_{As_4O_6}$ = 38,9 ppm
△ = M = Cu $P_{As_4O_6}$ = 8,9 ppm

FIGURE 6.11 - FEM versus température pour les cellules utilisant $M_3(AsO_4)_2$-MO.

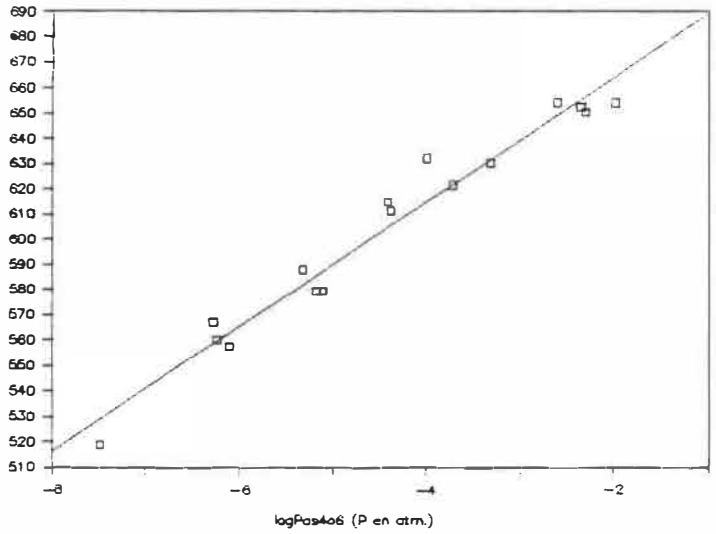


FIGURE 6.12 - Plages de concentrations détectées par la cellule électrochimique (référence air et T = 670°C).

Des méthodes de spectrométrie de masse ou de chromatographie seraient particulièrement intéressantes, pour mieux caractériser la composition des oxydes d'arsenic en équilibre dans la phase gazeuse.

6.5 Sélectivité

A des fins d'applications pratiques, il est très important de s'assurer que la sonde est sélective à l'espèce que l'on veut détecter.

Cette sélectivité dépend de la stabilité et de la facilité de formation du composé intermédiaire à la surface de l'électrolyte, (à moins que l'espèce détectée soit également l'espèce transportée à travers l'électrolyte).

TABLEAU 6.2 - Contaminants et espèces solides.

Oxydes	Composé avec Na	$\Delta G°$ de formation du set à 298°K (KJ/mol)	Stabilité thermique (°K)
SO_2-SO_3	Na_2SO_4	-1270,16	1157
NO_x T > 600°	Na_2NO_3	-367 KJ/mol	579
CO_2	Na_2CO_3	-1044,4 KJ/mol	1123
P_xO_y	Na_3PO_4 $Na_4P_2O_7$	-1788,8 KJ/mol -2969,3 KJ/mol	1000°C
As_xO_y	Na_3AsO_4 $Na_4As_2O_7$	-1434,13 KJ/mol	~1000°C

6.5.1 Thermodynamique

L'énergie de formation d'une substance donne une bonne indication de la stabilité du composé. Plus cette valeur est négative et plus le composé peut être stable.

Certains éléments de l'air ambiant pouvant former des composés à base de Na à la surface de l'électrolyte sont répertoriés au tableau 6.2.

Ce tableau indique qualitativement que du point de vu thermodynamique la sonde devrait être sélective à l'arsenic en l'absence de dérivés de phosphore.

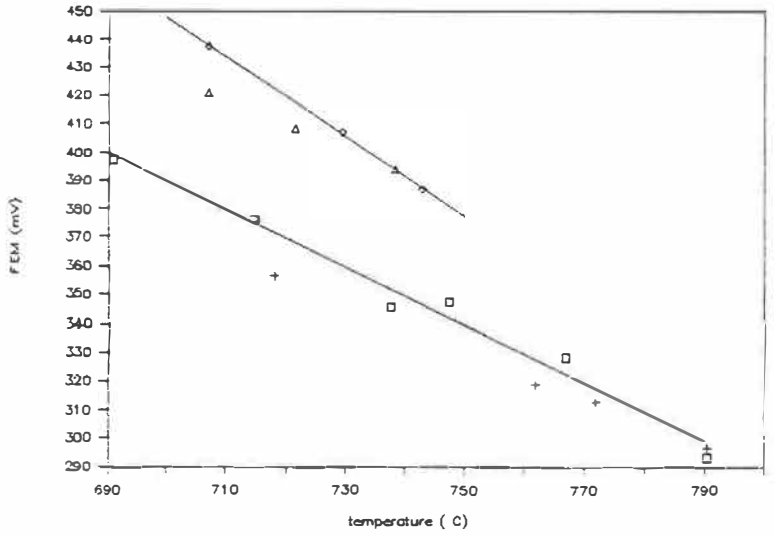
6.5.2 Confirmation expérimentale de la sélectivité

Au cours de certaines expériences, la sélectivité de l'électrode de travail a été vérifiée brièvement. Le gas porteur des oxydes d'arsenic qui normalement est de l'air sec en bombonne a été remplacé par de l'air ambiant comprimé. Les paramètres expérimentaux tels que la concentration des oxydes d'arsenic et les débits demeuraient constants. Ce gaz contenait toute la gamme d'oxydes présents dans l'air, la concentration de vapeur d'eau y est probablement inférieure, à cause de la condensation suite à la compression du gaz.

Une autre expérience, cette fois-ci effectuée avec de l'air sec saturé de vapeur d'eau à 25°C, a livré des résultats comparables à ceux obtenus avec l'air ambiant comprimé.

A la figure 6.13, on observe bien que dans chaque cas les

expériences menées dans l'air sec et celles avec impuretés se superposent, indiquant une certaine sélectivité de l'électrode aux oxydes d'arsenic dans la gamme de températures observée. Cependant, on remarque qu'à plus basse température l'écart aux valeurs avec air sec s'accentue dans les deux cas. Ceci laisse supposer une interférence des impuretés sur le mécanisme se déroulant à l'électrode. Et les quelques résultats obtenus tendent à indiquer que H_2O serait plus particulièrement en cause. Ces résultats très sommaires commandent une étude plus approfondie.



Légende: Avec $NiO \cdot Ni_3(AsO_4)_2$
$[As_4O_6]$ = 39 ppm

+ air ambiant
□ air sec

Avec $CuO.Cu_3(AsO_4)_2$
$P_{As_4O_6}$ = 39 ppm

◇ air sec
△ air saturé de H_2O à 25°C

FIGURE 6.13 - Effet des impuretés sur la réponse de la FEM.

6.6 Aspect cinétique du problème

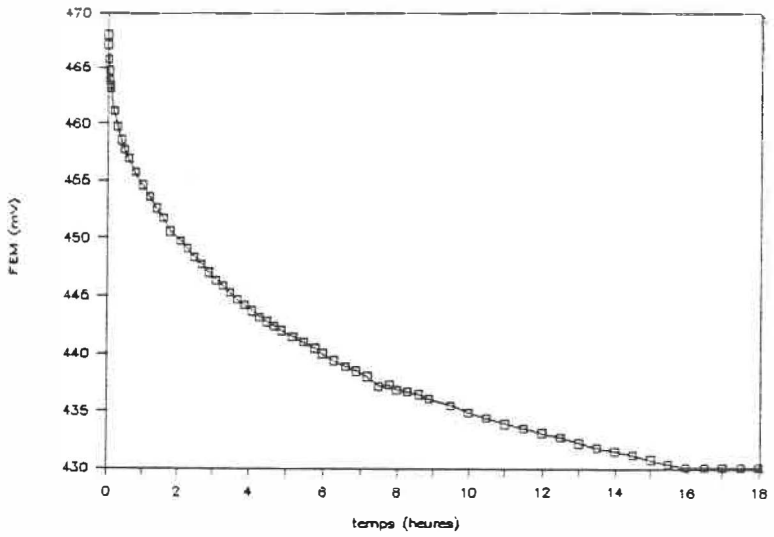
A concentration constante d'oxyde d'arsenic l'augmentation en température du four s'accompagne toujours d'une diminution en FEM. (cf. figure 6.5).

Lorsqu'on injecte dans le système un certain débit de gaz avec une teneur en oxyde d'arsenic donnée et qu'ensuite on coupe le débit de gaz,(permettant ainsi à la phase gazeuse d'atteindre l'équilibre) on observe qu'il y a une certaine diminution de la FEM vers une valeur stable inférieure à la valeur initiale. Voir graphique 6.14.

Il est donc clair que ce que nous mesurons est tributaire d'une certaine cinétique de réaction et que la phase gazeuse telle qu'introduite dans le système peut prendre un certain temps avant d'atteindre l'équilibre dans la phase vapeur et possiblement en réaction avec l'électrolyte solide.

Par conséquent, il devient hasardeux d'attribuer une valeur thermodynamique aux calculs effectués grâce aux valeurs expérimentales, celles-ci donnent tout au plus un ordre de grandeur aux phénomèmes observés.

La dénomination d'énergie libre apparente et la constante d'équilibre (K) apparente seront données à ces valeurs lors des calculs effectués au chapitre suivant.



légende: T= 690°C
référence $[As_4O_6]$=39 ppm
travail CuO et $Cu_3As_2O_8$

FIGURE 6.14 - Evolution de la FEM en fonction du temps lors de l'arrêt du débit.

6.7 Le temps de réponse de la sonde

Dans toutes les expériences effectuées, la réponse à l'introduction des oxydes d'arsenic ou à un changement de concentration des oxydes dans le mélange gazeux s'effectue très rapidement (de l'ordre de dix secondes). L'obtention d'une valeur stable et reproductible lors d'un changement de concentration peut prendre une demi-heure. Ici la nature du montage expérimental utilisé est en partie responsable de l'allongement du temps de réponse de la cellule.

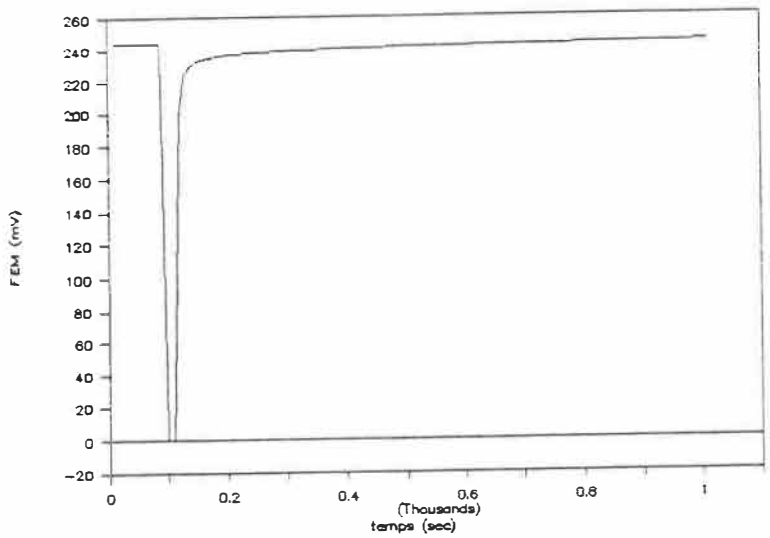
La lente diffusion du gaz porteur et l'importante inertie ther-

mique du bain d'oxyde ainsi que le volume important à l'électrode de travail prennent beaucoup du temps réel de réponse de la sonde. Mais afin d'évaluer la rapidité de la sonde, on peut effectuer un court-circuit et mesurer le temps de retour à l'équilibre.

Le court-circuitage de la cellule est une perturbation de l'équilibre thermodynamique qui a été utilisé à quelques reprises afin d'évaluer la stabilité des FEM mesurés. Il peut également servir à estimer un temps de réponse pour la cellule électrochimique.

La figure 6.15 montre un tel court-circuit effectué dans le cadre d'une l'expérience avec à la référence un mélange de NiO-$Ni_3(AsO_4)$, côté travail une concentration de As_4O_6 à 0.9 ppm, la température du four étant à 740°C.

Le court-circuit a été maintenu quelques secondes (~5 sec.). Le retour s'est effectué très rapidement et dans une période de dix secondes la réponse est recouvrée à 81,6 pourcent.



Légende: conditions d'opération:
référence $[As_4O_6]$ = 0.9 ppm
travail $NiO.Ni_3(AsO_4)_2$
T = 740°C

FIGURE 6.15 - Court circuit de la cellule électrochimique

Le retour à la valeur d'équilibre est beaucoup plus lent, il en faudra quinze minutes pour atteindre la valeur d'équilibre initiale.

Règle générale la réponse de la sonde est immédiate à l'introduction d'oxyde d'arsenic mais une valeur de FEM stable prend 15-20 et parfois 30 minutes avant d'être obtenue.

6.8 Précision des résultats mesurés

La précision des résultats mesurés est difficile à évaluer. Les principales conditions affectant la précision des mesures sont les suivantes:

- Imprécision de la grandeur à mesurer

- Fluctuation des conditions ambiantes
- Design du montage
- Evaluation de l'expérimentateur
- Précision des appareils utilisés.

Le premier facteur est lié à la nature même de ce que l'on veut mesurer, la réalisation d'un équilibre thermodynamique aux électrodes est incertaine et l'on se fie uniquement à l'obtention d'une mesure constante de FEM dans des conditions d'expérimentations particulières.

Le design, les débits, le platine aux électrodes, les volumes de chambres de réaction et l'étanchéité du montage sont autant de facteurs ayant pu affecter le phénomène mesuré par l'électrolyte solide.

La position des thermocouples dans le montage, peut induire une imprécision due à des inhomogénéités de température causées par les débits d'air froid, tendant à une légère sous-évaluation des températures.

Les manipulations et le choix des données expérimentales entrent dans la part d'incertitude expérimentale. Les données étaient considérées stables lorque la FEM se maintenait à une même valeur pendant une période de dix à quinze minutes (à des conditions expérimentales fixes).

Enfin, les incertitudes causées par les limites des appareils sont à considérer, mais sont négligeables devant la nature des autres incertitudes. Elles peuvent toutefois être quantifiées facilement et

sont évaluées à un maximum de 2mV d'erreurs sur la FEM.

La précision des appareils utilisés est donnée en annexe et l'incertitude sur la mesure peut se calculer en se reportant à l'expression de la FEM.

L'incertitude sur la FEM est estimée à 10 mV tenant compte de tous les facteurs mentionnés.

6.9 Longévité des tubes électrolytes

La longévité des tubes est tributaire de plusieurs facteurs dont voici les principaux:

1 - température d'utilisation

2 - épaisseur de l'électrolyte

3 - densité de l'électrolyte.

Au cours des expériences des tubes de 1 à 1.5 mm d'épaisseur de parois ont été utilisé pour des périodes allant jusqu'à 8 semaines et pour des températures d'opération variant de 670 à 800°C.

C H A P I T R E 7

ANALYSE ET DISCUSSION

L'analyse quantitative des données expérimentales exige une connaissance préalable des espèces d'oxydes d'arsenic présentes dans la phase gazeuse et de leur constantes d'équilibre respectives. Les données pour ces systèmes sont éparses et comportent souvent une part d'estimation.

Certains éléments de la phase gazeuse ont été estimés par comparaison aux espèces appartenant au même groupe du tableau périodique. Ces résultats sont ensuite comparés aux résultats obtenus expérimentalement. Enfin des recommendations sont données pour poursuivre le travail amorcé.

7.1 Description du travail d'estimation effectué

7.1.1 Système d'oxyde d'arsenic

Les espèces pouvant se retrouver dans le système As-O ont été répertoriées au chapître trois. Très peu de renseignements thermodynamiques sont disponibles au sujet de ces espèces moléculaires, par

contre on mentionne souvent la ressemblance existant entre le système As-O et P-O.

Afin d'établir une composition à l'équilibre (thermodynamique) des mélanges gazeux contenant As-O, il faut estimer les propriétés de ces nombreuses espèces moléculaires par comparaison avec les oxydes des éléments du même groupe chimique, toutefois les propriétés d'un élément à l'autre peuvent être fort différentes même s'il s'agit d'un même groupe.

Par exemple certains états d'oxydation possibles dans le système N-O ou P-O seront peu probables dans le système As-O par exemple.

Les espèces du système As-O qui ont donc été répertoriées pour l'analyse sont présentées au tableau 7.2 avec leurs homologues dans le même groupe chimique.(cf annexe III.5)

7.1.2 Estimations des données thermodynamiques

Les valeurs de S^o_{298} et de Cp sont relativement faciles à évaluer. Elles sont dépendantes de la structure de la molécule de l'état standard, de la nature des liaisons, etc..

Pour des gaz de plus de trois atomes par molécule, il n'y a pas de généralisation qui puisse être utilisée pour l'évaluation de la Cp. Donc dans ces cas on doit comparer avec des molécules possédant un nombre d'atomes et une structure semblables pour avoir des estimations. De façon générale, plus la complexité d'une molécule augmente plus sa capacité thermique augmente.

L'estimation du ΔH de formation est une tâche qu'il faut entreprendre avec soin. Généralement on regarde l'évolution de l'enthalpie de famille de composés et on estime les valeurs inconnues.

Les données estimées pour certains composés furent intégrées

dans un fichier personnel d'une banque de données reliée au système de calcul thermochimique FACT.

7.2 Simulations sur FACT

Le système de calcul thermochimique FACT permet d'évaluer l'équilibre chimique se produisant lorsque certains réactifs sont mis en présence dans des conditions particulières. L'usager fournit la liste des produits de la banque de données que le programme devra retenir pour le calcul.

En minimisant l'énergie libre de Gibbs de la réaction les concentrations et les activités des produits et des réactifs sont déterminés.

Il suffit donc de s'assurer que les réactifs sont correctement inscrits et identifiés par la banque de données et que tous les produits de la réaction soient correctement répertoriés pour obtenir les résultats de l'équilibre thermodynamique résultant.

7.2.1 Critères de sélection

Le travail d'optimisation consiste à observer comment se comporte la fonction ΔG au fur et à mesure que l'on introduit de nouveaux produits de réaction. Souvent ceci permet de minimiser l'énergie libre du système. Toutefois c'est une procédure où des espèces d'oxyde peu stable et de formation improbable risque d'être introduites dans le système.

Par exemple la présence d'une part non négligeable d'arsenic pur dans le mélange à l'équilibre (pression partielle de O_2: 0.21atm) est douteuse, car dans une atmosphère oxydante et dans la gamme de température élevées, il s'agit d'un phénomène peu probable. Des espèces d'oxydes furent graduellement introduites jusqu'à ce que les concentrations d'arsenic gazeux soient négligeables.

Les molécules d'oxydes d'arsenic n'ont pas toutes été considérées dans le calcul effectué a l'aide de F*A*C*T . Seules les molécules jugées les plus stables ont été retenues.

Les résultats de ce travail sont présentés en annexe III-4. On y présente les données estimées pour les oxydes d'arsenic et les arséniates et les résultats des simulations effectuées sur EQUILIB. dans la phase gazeuse et en présence de Na_2O.

A l'équilibre le trioxyde aurait une forte tendance a s'oxyder en pentoxyde. Le Na_2O solide d'activité unitaire en présence de As_4O_6 et O_2 réagit pour formé de l'arséniate de sodium. Expérimentalement on observe qu'effectivement As_4O_6 fixe de façon proportionnelle à sa concentration l'activité du sodium par l'intermédiaire de la formation de l'arséniate. Le mécanisme exacte de cette réaction n'est toutefois pas élucidé dans l'expérimentation effectuée ici.

7.2.2 Mise en garde (Thermodynamique vs cinétique)

Le problème abordé ici ne doit pas être envisagé du seul point de vue thermodynamique.

Plusieurs des espèces peuvent être très lentes ou très rapides à obtenir dans le gaz à l'équilibre et plusieurs facteurs tels que concentration des oxydes, de l'oxygène, présence ou non d'un catalyseur, sont autant de facteurs pouvant expliquer des écarts substantiels entre la théorie et les résultats obtenus expérimentalement.

Plusieurs éléments dans la théorie et des indices expérimentaux laissent supposer des mécanismes tributaires d'une cinétique lente.

Les études de spectrométrie de masse relatent des résultats peu clairs qui dépendent des conditions expérimentales. Ainsi la spectrométrie de masse pertube l'équilibre en scindant des molécules. Ce phénomène fait apparaître de plus petites molécules d'oxyde et de nombreux états d'ionisation.

De nombreuses espèces présentes dans le système As-O signifient de nombreuses configurations moléculaires et autant de mécanismes et de molécules intermédiaires pouvant réagir ensemble.

Du côté expérimental, la lenteur avec laquelle les premières mesures stables peuvent être effectuées avec la sonde (plusieurs heures) laisse croire que la formation de couches d'arséniate à la surface de l'électrolyte est lente à obtenir.

La cinétique de formation de l'arséniate est probablement longue, en partie dû au fait qu'une grosse molécule As_4O_6 ou As_4O_{10} est impliquée dans le mécanisme de réaction.

Il est possible que le processus d'oxydation de l'arsenic III à V soit lent, en supposant qu'il s'agit du V qui est l'espèce active à

l'électrode.

7.3 Expression théorique de la FEM

L'expression théorique de la FEM pour la sonde fonctionnant avec référence d'air sec est donnée par l'équation qui suit. Il s'agit de la mesure de potentiel électrochimique entre deux électrodes; une de mesure et l'autre de référence (E_{ref}-E_{trav}).

$$FEM = E^r - E^t = \frac{\Delta G^o_{Na_2O}}{2F} + \frac{2.3RT}{2F} \log a_{Na_2O-B} - \frac{2.3RT}{4F} \log P_{O2} - \frac{\Delta G_{Na-as}}{nF} - \frac{2.3RT}{nF} \log P_{O_2}{}^{I} - \frac{2.3RT}{nF} \log P^{J}_{As_4O_6} \quad (7.1)$$

Le ΔG^o_{Na-As} représente l'énergie libre standard de formation de Na_3AsO_4 ou $Na_4As_2O_3$ selon le cas. L'activité du sodium à la surface de l'électrolyte est représenté par $a_{Na2O-\beta}$. Ici on suppose que As_4O_6 est l'espèce active elle constitue également la variable expérimentale.

Les trois premiers termes représente la FEM à l'électrode de référence et les trois autres à l'électrode de travail. Enfin n, I et J dépendent de l'hypothèse effectuée pour caractériser la réaction à l'électrode. Ces hypothèses doivent décrire le mieux les mesures expérimentales recueillies.

La dépendance est écrite en fonction de As_4O_6, car c'est la variable expérimentale utilisée.

Une évaluation de cette expression est effectuée en utilisant

les valeurs suivantes de la littérature:

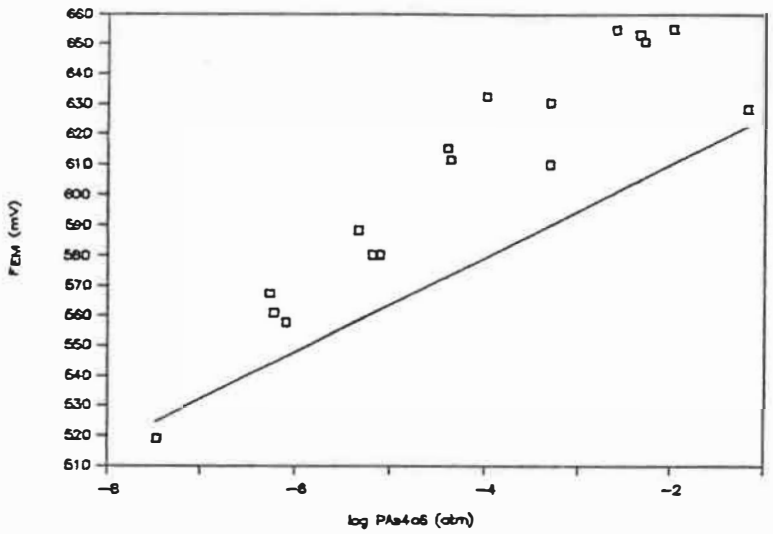
- $\Delta G°_{Na_2O}$ de Alcock (1971)
- a_{Na_2O} dans alumine-β de Choudhury
- $\Delta G°_{Na_3AsO_4}$ optimise de Kirchnerova

cette expression décrit la réaction 2 présenté au tableau 7.1.

Lavaleur numérique de la FEM est donnée avec ses dépendances en T et en log $P_{As_4O_6}$ pour l'hypothèse de formation de Na_3AsO_4 par:

$$FEM = 465 - 1.173\ T - 1.65 \times 10^{-2} \times T \times \log P_{As_4O_6}\ (mV) \quad (7.2)$$

Les détails de cette évaluation sont présenté en annexe III.4.5 En comparant cette évaluation aux régressions effectuées sur les points expérimentaux (annexe 4) on peut constater que cette expression reflète relativement bien le phénomène pour plusieurs expériences (e.g. A IV.2 exp 22 et exp 32-33). La figure 7.1 permet une comparaison visuelle. Compte tenu que la valeur d'énergie libre de formation pour Na_3AsO_4 est une valeur approximative les écarts observés sont moins surprenant. De plus l'expression décrit mieux les données expérimentales recueillies à température constante indiquant que le changement de température est une perturbation plus importante pour le système qu'une variation de concentration des oxydes d'arsenic.



Légende:___ courbe théorique

□ points expérimentaux T=670°C

gaz porteur: air

FIGURE 7.1 Points expérimentaux versus courbe théorique.

7.4 Analyse des données expérimentales

7.4.1 Comparaison des valeurs de la constante d'oxydation du trioxyde d'arsenic

Les données obtenues sur le programme EQUILIB permettent de calculer la constante d'oxydation du trioxyde d'arsenic. La constante est la valeur de K pour la réaction suivante:

$As_4O_6 + 2O_2 = As_4O_{10}$ tous les produits sont gazeux.

$$K_{FACT} = 3.73 \times 10^{18} \quad \text{à} \quad T = 994°K \qquad (7.3)$$

A cette même température, la valeur de K calculée à partir des données de la littérature cf. 4.1.3

$$K_{LIT} = 1,5 \times 10^{-1} \qquad (7.4)$$

Les calculs de K effectués en comparant les équations obtenues expérimentalement et l'expression théorique de la FEM (eq.7.1) où l'on tiendrait compte du fait que le trioxyde se transforme en pentoxyde mènent à des valeurs bien différentes aux environs de 10^2.

Les expériences effectuées n'ont donc pas confirmé les valeurs

obtenues à partir d'une autre méthode expérimentale ou celles obtenues à partir des approximations. La constante d'équilibre calculé à partir des valeurs expérimentales, beaucoup plus petite, nous indique une réaction incomplète parce que le mécanisme serait lent.

Ceci est probablement dû à la nature dynamique du mécanisme aux électrodes de mesure (cf. section 6.6). Quelques facteurs expérimnetaux peuvent être responsable de ceci; débit appliqué à la sonde, par exemple . Les mesures seraient fort différentes si elles étaient effectuées à partir d'un système clos à l'équilibre.

7.4.2 Comparaison des valeurs de pente.

Il est clair d'après l'expression théorique (7.1) que la pente d'une relation FEM versus concentration d'As_4O_6 pourra nous renseigner sur le mécanisme de la réaction en cours à l'électrode de travail.

Le tableau 7.1 résume les valeurs des pentes obtenues sur les régresssions linéaires des points expérimentaux pour les expériences effectuées avec l'air comme référence. Notez que trois gaz porteurs différents sont utilisés, l'O_2, l'air sec et l'argon. Apparemment les différents gaz porteurs occasionnent des mécanismes de formation de la couche à la surface de l'électrolyte distincts. Les valeurs de pentes théoriques sont également présentées.

Il faut noter que le fait que l'air ne soit pas une référence idéale du point de vue thermodynamique n'affecte pas la valeur de la pente obtenue et une analyse peut être effectuée quand même.

TABLEAU 7.1 - Comparaison des pentes théoriques et expérimentales.

No d'expérience	Température °C	Gaz porteur d'As_2O_3	Valeur B	Théorique éq.7.1	
1	520	O_2(0.21atm)	11.62	13.1	
22	670	O_2(0.21atm)	22.46	23.4	1
23	705	O_2(0.21atm)	25.26	24.2	1
24	693	O_2(0.21atm)	46	47.9	4
26	670	Ar (1atm)	13.4	15.6	2
27	755	O_2(0.21atm)	22.49	25.5	1
32	715	O_2(1atm)	29.07	32.7	5
33	785	O_2(latm)	35.1	34.9	5

Les pentes B sont tirés de régressions linéaires effectuées sur les points expérimentaux.

Les valeurs théoriques sont calculées d'après les mécanismes hypothétiques
aux électrodes, l'équation 7.1 est adapté en conséquence des réactions suivantes:

1 - $4Na + 1/2As_4O_{6+x} + \frac{8-x}{4}O_2 \longrightarrow Na_4As_2O_7$

2 - $3Na + 1/4As_4O_{6+x} + \frac{10-x}{4}O_2 \longrightarrow Na_3AsO_4$

3 - $3Na + 1/2As_4O_{6+x} + O_2 \longrightarrow Na_3AsO_4 + AsO_{(x+4)/2-1}$

4 - $4Na + As_4O_{6+x} + O_2 \longrightarrow Na_4As_2O_7 + As_2O_{x+1}$

5 - Pente d'un mécanisme impliquant le pentoxyde d'arsenic (As_2O_5).

$Na + 1/2\ As_2O_5 + 3/4\ O_2 = Na_3AsO_4$

Une simple comparaison des FEM ne livre pas beaucoup d'information surtout en comparant les expérinces menées avec une référence d'air seulement , qui comportent une part importante d'incertitudes. Entre deux expériences effectuées aux mêmes conditions, on peut observer des différences allant jusqu'à 80mV. Toutefois chaque sonde se comporte de façon uniforme et reproductible pendant un certain laps de temps allant parfois jusqu'à 4 semaines.

Toutefois en comparant les pentes de régression des points expérimentaux il apparait qu'en absence d'oxygène et à basse température, l'espèce active à l'électrode semble être As_4O_6.

Par contre en présence de facteurs favorisant l'oxydation, présence de O_2 (1 atm) ou présence de pentoxyde de vanadium, les pentes plus élevées pourraient être expliquées du fait qu'une autre espèce d'oxyde (d'oxydation plus élevée) serait active à l'électrode.

7.5 Analyse des expériences avec $MO\text{-}M_3(AsO_4)_2$ fixant $P_{As_4O_6}$

7.5.1 Description de la pile

Les expériences effectuées avec la pile électrochimique suivante:

$$Pt,air,MO,M_3(AsO_4)_2 \| \text{alumine-}\beta \text{ au sodium} \| As_4O_6,air,Pt. \qquad (7.5)$$

sont modélisées par une expression théorique relativement simple:

$$FEM = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P^{T}_{As_4O_6}}{P^{R}_{As_4O_6}} \qquad (7.6)$$

Dans ce modèle, il est assumé que la réaction suivante se déroule à l'électrode de travail:

$$M_3(AsO_4)_{2(s)} \longrightarrow 3MO_{(s)} + 1/2As_4O_{6(g)} + O_{2\ (0.21atm)}$$

c'est-à-dire que l'activité de l'arséniate et de l'oxyde est fixée à 1 et qu'à une certaine température et dans l'air une certaine concentration d'$As_4O_{6(g)}$ se forme à l'équilibre.

Une fois la pression partielle d'As_4O_6 décelé par la mesure de FEM, on peut facilement calculer la fonction ΔG pour cette réaction de la façon suivante:

$$\Delta G^{o}_{T} = -RT\ln \left(\frac{a_{MO}\ P_{As_4O_6}{}^{1/2}\ P_{O_2}}{a_{M_3(AsO_4)_2}} \right) \qquad (7.7)$$

Dans les conditions d'opérations utilisées l'expression (4) se réduit à:

$$\Delta G^{o}\ \text{décomp.} = -RT\ln\ (P_{As_4O_6}{}^{1/2}\ P_{O_2}) \qquad (7.8)$$

Les mesures de FEM se transforment donc aisément en valeurs de ΔG^{o} pour la réaction (7.7).

7.5.2 Analyse des résultats expérimentaux

Deux méthodes d'analyses sont utilisées pour le traitement des données. La bien connue "analyse de la deuximème loi" exposée au premier chapître de ce travail. Cette méthode fut appliquée aux mesures prises à concentration constante de As_4O_6 côté référence tout en variant la température de la sonde.

Aux mesures effectuées à température constante et en variation de concentration côté référence nous avons appliqué une méthode d'extrapolation à zéro. Cette méthode consiste à calculer à l'aide de la régression sur les points expérimentaux la concentration de As_4O_6 qu'il faudrait appliquer du côté référence pour obtenir une FEM = 0, c'est-à-dire (cf.équation 2) le cas où $P^T_{As_4O_6} = P^R_{As_4O_6}$.

Les tableaux 7.2, 7.3, 7.4, 7.5 et 7.6 résument les valeurs calculées et les valeurs retrouvées dans les tables NBS pour les arséniates. Les détails des calculs relatifs à cette section sont présents à l'annexe IV.12

TABLEAU 7.2 - ΔG_T apparent de la décomposition de $Ni_3(AsO_4)_2$, méthode du zéro pour la réaction $Ni_3(AsO_4)_2 \rightarrow 3NiO + 1/2As_4O_6 + O_2$.

T °C	ΔG KJ
720	-145
690	-142
740	-144

TABLEAU 7.3 - $\Delta H°$ apparent à 700°C de décompositon de $Ni_3(AsO_4)_2$, méthode d'analyse de deuxième loi

T °C	$P_{As_4O_6}$ ppm	$\Delta H°$ KJ
665 < T < 750	2.24	+ 227
665 < T < 750	39.8	+ 237

N.B.: $P_{As_4O_6}$ - pression partielle à l'électrode de référence.

TABLEAU 7.4 - ΔG apparent de décomposition de $Cu_3(AsO_4)_2$, méthode du zéro pour la réaction $Cu_3(AsO_4)_2 \rightarrow 3CuO + 1/2As_4O_6 + O_2$.

T °C	ΔG KJ
674	- 160
713.8	- 153
695	- 159
664	- 162

TABLEAU 7.5 - $\Delta H°$ apparent à 700°C de décomposition de $Cu_3(AsO_4)_2$, méthode d'analyse de deuxième loi

T °C	$P_{As_4O_6}$ ppm	$\Delta H°$ KJ
665 < T < 750	2.24	325
665 < T < 750	39.8	288

N.B.: $P_{As_4O_6}$ - pression partielle à l'électrode de référence.

TABLEAU 7.6 - Valeurs estimées pour la réaction
$M_3(AsO_4)_2 \longrightarrow MO + 1/2As_4O_6 + O_2$.

M	ΔG (KJ)	ΔH_{298} (KJ)	ΔH_{700} (KJ)
Ni	-402.4	+48.79	+71.15
Cu	-486.7	+19.87	+32.52

ΔG calculées à partir des estimations à 298 aux conditions expérimentales.
ΔH (700°C) calculées à partir des estimations à 298 aux conditions expérimentales.

7.5.3 Analyse des résultats

Les résultats obtenus à partir des valeurs expérimentales pour les ΔG_{decomp} sont inférieurs de plus de 50% aux valeurs calculées à l'aide d'estimations.

Les valeurs calculées proviennent d'extrapolations effectuées sur les valeurs de $\Delta G°_{298}$ proposées dans les tables NBS avec le programme REACTION de F*A*I*T. La pressoin partielle d'As_4O_6 fournie au programme correspondent de façon approximative aux valeurs obtenues expérimentalement.

Il faut être prudent dans l'analyse des résultats expérimentaux, à une même température par exemple, les calculs de ΔH mènent à des valeurs ΔH sensiblement éloignées pour des concentrations différentes d'As_4O_6 à la référence (tableau 7.5). Cette anomalie indique que la mesure de FEM dépend d'un paramètre non-identifié.

Un inconvénient majeur lié à ces expériences semble être la très faible concentration apparente de As_4O_6 perçue par la sonde du côté MO $M_3(AsO_4)_2$. Il est peu probable que la cellule électrochimique soit sensible à de si faibles concentrations. Dans ces conditions il est possible qu'un régime non caractérisé prévale à l'électrode de mesure .

Afin d'éclaircir ce comportement, un essai à plus haute température (1064°K) fut effectué avec $CuO-Cu_3(AsO_4)_2$. A cette température la sonde s'est comportée de façon instable.

Un point expérimental a été pris donnant comme résultat un ΔG = -609 137 J encore une fois cette valeur s'écarte sensiblement des valeurs estimées. Pour expliquer ces écarts, il est possible qu'une espèce autre que As_4O_6 soit dégagée et active à l'électrode en plus des phénomènes complexes pouvant se dérouler dans la vapeur du de chaque côté de l'électrolyte.

Il faut remarquer que les deux électrode sont de nature fort différente. L'une d'entre elle constitue un système ouvert et l'autre un systme clos. La cinétique peut être différente.

Malgré ces résultats, une fois la réaction de décomposition de l'arséniate bien établie, la méthode électrochimique telle qu'exposée pourra constituer une méthode de choix pour déterminer les propriétés thermodynamiques des arséniates.

7.5.4 Solutions possibles

Ce système fort complexe requiert les analyses suivantes avant d'être quantifié de façon définitive:

1- Il faudrait déterminer l'espèce d'oxyde d'arsenic effectivement libérée dans la phase gazeuse pour la décomposition du trioxyde d'arsenic en présence d'O_2. (L'hypothèse qu'il s'agit uniquement d'As_4O_6 est peut-être inexacte, des études sous différentes pressions partielles d'O_2 pourraient livrer des résultats pertinents.) Ce phénomène est fortement dépendant de la température: dans la gammme inférieure de température couvert par l'expérimentation présenté ici la prédominance du trioxyde est favorisé.

2- Trouver la limite inférieure de détection des oxydes d'arsenic par l'alumine-β au sodium. L'utilisation au gaz d'arsine (AsH_3) conviendrait mieux pour cette caractérisation.

3- Mieux connaître la stabilité thermique des arséniates et la cinétique de décomposition par des analyses thermogravimétriques plus détaillées.

7.6 La faisabilité de la sonde à arsenic

Les essais effectués montrent qu'il est possible de produire une sonde électrochimique pour la détection des oxydes d'arsenic.

Les sondes utilisées ont toujours montré un comportement régulier et fiable sous usage prolongé en autant que certaines condi-

tions furent respectées (acheminement adéquat des oxydes d'arsenic vers l'électrode, étanchéité, électrolyte de bonne qualité, et référence adéquate).

Une référence solide, compacte et facilement manipulable a été utilisée. Un couple oxyde-arséniate scellé dans une sonde sous atmosphère d'air sec ou d'O_2 se révèle être adéquat. Toutefois, l'intervale de température de fonctionnement d'une telle sonde peut être limité du fait de la stabilité des arséniates.

7.7 Recommendations

Il est clair que la compréhension du problème abordé dans ce travail devra passer par une approche multidisciplinaire.

Des analyses du système As-O devront être attendues ou effectuées afin de poursuivre la caractérisation de la pile électrochimique présentée.

La spectrométrie de masse à cet égard offre des résultats intéressants, mais difficiles à interpréter à cause de multiples phénomènes se produisant dans la phase gazeuse en cours d'analyse.

D'autres méthodes d'analyses seraient à conseiller, afin d'élucider le mécanisme complexe régissant ces oxydes. Par exemple, la chromatographie gazeuse, la spectroscopie infrarouge, l'analyse aux rayons-X des gaz seraient des méthodes à investiguer.

Du côté des mesures électrochimiques, des mesures pourraient être effectuées avec des tubes en alumine-β au sodium avec une méthode éprouvée pour fixer l'activité du sodium à la référence (méthodes

employées par Dubreuil) ou encore les tubes à deux phases, (alumine α + β) et l'air permettraient de comparer les réponses obtenues.

Le platine à haute température et le V_2O_5 sont probablement des agents efficaces pour l'oxydation des oxydes d'arsenic . L'effet de la présence de substances telles que l'oxyde de cuivre et de nickel sur l'oxydation des oxydes d'arsenic devraient être approfondies encore plus.

Des études thermogravimétriques et calorimétrique peuvent receler des données importantes pour le déchiffrage du comportement de ces systèmes.

Et enfin des études de cinétique de réactions sont fortement conseillées. Des expériences avec des oxydes d'arsenic en vase clos, avec des réponses de FEM enregistrées en fonction du temps permettraient une caractérisation plus détaillée du système As-O et de son interaction avec l'électrolyte.

C H A P I T R E 8

CONCLUSION

Les expériences effectuées dans le cadre de ce travail ont permis de mieux caractériser les systèmes complexes impliquant l'arsenic.

L'alumine-β au sodium s'est avérée être un électrolyte solide intéressant pour la caractérisation et la détection des oxydes d'arsenic dans l'air.

Dans un premier temps des mesures effectuées avec une simple référence d'air sec ont permis d'inférer beaucoup sur le comportement des oxydes d'arsenic.

Le fait de travailler dans des gammes de température où le As_4O_6 demeure prédominant permet d'affirmer que cet oxyde permet effectivement de fixer une activité de sodium solidairement à sa concentration.

Toutefois, la référence à l'air sec s'est avérée être une électrode métastable pour plusieurs raisons, et de toute façon ne s'avère pas être une référence intéressante pour le développement d'une sonde industrielle.

Une deuxième série d'expériences a livré des résultats prometteurs. La cellule électrochimique d'alumine-β au sodium utilisée comme pile de concentration a démontré une bonne stabilité et reproductibilité même lors d'un usage prolongé (6 semaines environ). Des mesures

thermodynamiques prises à l'aide de cette pile se comparent avantageusement aux estimations connues.

Toutefois, avant de faire une évaluation précise, il conviendrait de mieux définir certains paramètres tels que le mécanisme exact de décomposition de l'arséniate et la sensibilité effective de la sonde.

Ce principe est particulirement intéressant pour le développement d'une sonde industrielle simple et efficace. Des études plus approfondies seraient nécessaires afin de déterminer les plages de température que requiert ce montage pour un fonctionnnement optimal.

BIBLIOGRAPHIE

Alcock, C.B., et G.P. Stravopoulos (1971) Galvanic cell measurements on the sodium oxygen system. Canadian metallurgical quarterly 10: 257.

Barten,H. et Cordfunke,E.H.P. (1984) The vapour pressure of di-arsenic pentoxide. Thermochimicia Acta 80: 221-229.

Barten, H., et E.H.P. Cordfunke (1985) Thermochemical properties of uranyl arsenates I. arsenic oxide dissociation pressures. Thermochim. Acta 90: 177-187.

Baslo, F., et R.G. Pearson (1967) Mechanisms of Inorganic Reactions 2ième édition. New York: McGraw-Hill.

Bates, J.B., J.C. Wang, et N.J. Dudney (1982) Solid electrolytes, the beta aluminas. Physics Today July: 46-53.

Behrens, R.G., et G.M. Rosenblatt (1972) Vapor pressure et thermodynamics of octahedral arsenic trioxide (arsenolite). J. Chemical Thermodynamics 4: 175-190.

Berkman,S. (1940) Catalysis, inorganic et organic. (New York: Reinhold Publ. Corp.

Bichowsky, F.R., et F.D. Rossini (1936) Thermochemistry of chemical substances. New York: Reinhold Publ. Corp.

Bond, G.C. (1974) Heterogeneous catalysis principles et applications. Oxford. Clarindon Press.

Brittain, R.D., K.H. Lau, and D.L. Hildebrand (1982) Molecular species in the As-O system. J.Phys.Chem. 86: 5072-5075.

Brittain, R.D., L.H. Lau, and D.L. Hildenbrand (1981) Studies of molecular species in the arenic-oxygen system. In (ed): 29th annu. conf. mass spectrom.allied top. Minneapolis.

Burwell, R.L. (1966) The mechanism of heterogeneous catalysis. Chem. Eng. News 44: 56-57.

Canaday, J.D., A.K. Kuriakase, A. Ahmad, and T.A. Wheat (1986) An electrochemical analysis of solid electrolyte/elecrode systems. Canmet report 86-8E.

Chang, J.C., M. Gaffari, and C. Sang-Il (1975). J. Chem. Phys. 63: 772.

Choudhury, N.S. (1973) Electromotive force measurements on cells involving beta-alumina solid electrolytes. J. Electrochem. Soc. 120: 1663-1667.

The NBS tables of chemical thermodynamic properties. (1982) Journal of physical and chemical reference data 11: Supp. no 2.

Corrington, A.K. (1979) Ion sensitive electrode methodology. New York: C.R.C. Press.

Costello, R., E. Peter, and H. Delon (1983) Measurement of multiple inorganic arsenic species. Am. Ind. Hyg. Assoc. Jour. 44: 21-28.

Davis, R.J., and M.H. Hey (1935) Xanthiosite and Aerugite. Mineralogical Magazine : 72-83.

Dowart, J. (1981) thermodynamic studies at high temperatures by the mass spectrometric Knudsen Cell method. 29th annual conference on mass spectrometry and allied topics May.

Dubreil, A., and M. Malenfant (1981) Thermodynamic Stability of Beta-alumina. J. of the Electrochemical Society 128: 2006-2008.

Durrant, P.J. (1962) Introduction to advanced inorganic chemistry. London: Longmans.

Durst, R.A. (1969) Ion selective Electrodes. National bureau of standards Special publication 314. New York: Department of commerce.

Duval, C. (1953) Inorganic thermogravimetric analysis. New York: Elsevier publishing co.

FAIT (1988) Banque de donnees. Montreal: Ecole Polytechnique.

Fischer, and Peters (1969) A brief introduction to quatitative chemical analysis. Philadelphie: W.B. Saunders Co.

Geller, S. (1977) Topics in Applied Physics. Solid Electrolytes. New York: Springer-Verlag.

Guerin, H. (1953) Sur l'action de la chaleur sur les arseniate et sur l'utilisation eventuelle de ces sels en thermogravimetrie. Memoires presentes à l'académie française : 439-445.

Guerin, H., and P. Boulitrop (1953) Sur la dissociation de l'anhydride arsenic. Bull. de Soc. chim. de France (C.R. Acad. Sci.) 236: 83-85.

Guerin, H., and C. Duc- Mauge (1952) Nouvelles recherches sur les arseniates de cuivre (Notes de laboratoire). Memoires de la societe chimique de France : 518-519.

Guerin, H., and P. Mattrat (1957) No.37 Sur les arseniates alcalins. Etude du systeme As2O5-ONa2 OH2 a 25. Bull. Soc. Chim. de France : 323-329.

Hagenmuller, P., and W. Van Gool (1977) General principles Characterization of materials application. In S. Geller (ed): Solid electrolytes. New York: Springer Verlag.

Herrman, E.R., and I.B. Cutler (1962) The Kinetics of Slip-casting. Trans. Brit. Ceram. Soc. 61: 207-11.

Heyne, L. (1970) Some Aspects of solid electrolytes. Electrochimica Acta 15: 1251-1266.

Hsieh, M.Y., and L.C. DeJongue (1978) Silicate containing Sodium Beta-alumina Solid Electrolytes. J. of the American Ceramic Society 61.

Kirchnerova, J. (1986) Development of a solid state arsenic probe for use in pyrometallurgical processes. Montreal: C.D.T.

Kleitz, M., P. Fabry, and E. Schouler (1976) Description of Junction between electronic and solid ionic conductors. In (ed): Electrode processes in Solid State Ionics. Dortrech Holland: P.Reidel Publishing Co.

Kojo, I.V. (1984) Pekho. Taskovev. Kaj. Lilius. Ersmetall 37.

Levin, E.M., C.R. Robbin, and H.F. McMurdie (1969) Phase diagrams for ceramists. Columbus: The American Ceramic Society.

Lik, N. (1983) Mass spectrometry of arsenic disulphide and arsenic trioxide. J. Singapore Natl. acad. Sci. 10-12: 82-83.

Makmetov and Gorokhova (1979) Term. Anal. Tezisy Dokl. In (ed): Vses. Soveshch 7th. Karanga: Khim. Metall. Inst., pp. 157-8.

Mellor, J.W. (1929) A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. New York: Longman and Greene.

Murray, J.J., R.F. Pottie, and C. Pupp (1974) Vapour over solid as2o3. Can. J. Chem. 52: 557.

Palazzi, and Remy (1971) Polymorphisme des arseniates et phosphates trisodique - etude radiocristallographique. Bulletin de la societe chimique de France .

Pascal, P. (1956) Nouveau traite de chimie minerale. Paris: Masson, pp. 337-340.

Patterson, J.W. (1971) Conduction domains for solid electrolytes. J. Electrochemical Society : 1033-1039.

Plies, V., and Jansen M. (1983) Mass spectrometric studies of the gaseous phase above arsenic pentoxide. Z. Anorg. Allg. Chem. 497: 185-190.

Raleigh, D.O. (1967) Electrochemical Studies in a Solid Electrolyte System. J. of Physical chemistry 71.

Rivier, M., and A.D. Pelton (1978) A new slip-casting technique for the laboratory fabrication of beta-alumina and other ceramics. Ceramic Bulletin 57: 183-185.

Rossini, F.D. (1952) Selected values of chemical thermodynamic properties. Washington: U.S. Gov. Print.

Stranski, I.N., and G. Wolff (1951) Vapour pressure and rate of evaporation. Research 4: 15-24.

Subbarao, E.C. (1980) Solid Electrolytes and their Applications. New York: Plenum Press.

Taylor, J.B., and R.B. Heyding (1958) Arsenates of the transition metals. The arsenates of cobalt and nickel. Canadian journal of metals 36: 597-606.

Thomas, J.M., and W.J. Thomas (1967) Introduction to the principles of Heterogeneous catalysis. London: Academic Press.

Will, F.G. (1976). J. Electrochemical Soc. 123: 834.

Yung-Fang, Y.Y., and J.T. Kummer (1967) Ion exchange properties of and rates of ionic diffusion in Beta-alumina. J.Inorg. Nucl. Chem. 29: 2453-2475.

A N N E X E I

APPAREILS UTILISÉS

Appareils utilisés

1 - Four principal

Marque: Lindberg

Puissance: 960 watts

Longueur: 18 pouces

Diamètre: 1/2 pouce

Source d'alimentation: 220 A.C.

Température Maximum: 1200°C

2 - Eléments chauffants pour bain d'arsénolite

Eléments d'induction-céramique non-isolée

Longueur: 9 pouces

Diamètre: 2 pouces

Source d'alimentation: 120 A.C.

Température maximum: 300°C

Puissance contrôlée par un transformateur variable de marque Staco

3 - Voltmètre mesurant la FEM

Type: multimètre haute impédance

Marque: Keithley 614 Electrometer

Précision: ± 0,0001 V

4 - Voltmètre de contrôle de température

Type: voltmètre haute impédance

Marque: Keithley 616 Digital Electrometer

Précision: ± 0,00003 V

5 - Enregistrement des mesures

Type: enregistreur de voltage à deux canaux

Marque: Hewlett-Packard Recorder 7B2A

Limite d'enregistrement: 100 V maximum

Source d'alimentation: 120 V

6 - Enregistrement précis (pour le court-circuit)

Type: multimètre à impression à quatre canaux

Marque: Hewlett Packard 3467 A Logging multimeter

7 - Mesure de la température

Type: thermomètre digital pour lecture de thermocouple Cr-Al

Marque: Keithley 871 Digital Thermometer

Précision: ± 0,2°C

8 - Mesures des débits

A la référence:

Type: débitmètre à billes

Marque: Mark III - Flowmeter kit

Précision: ± 5 ml/min. - Echelle de 0 à 50 ml/min.

Côté travail:

Type: Débitmètre à billes

Marque: Gilmont - Flowmeter

Précision: ± 2 ml/min. d'erreur - Echelle: 0 à 90 ml/min.

Les gaz

1 - Air sec

Distributeur: Liquid Air

Taux d'impureté: 3 ppm max. H_2O

Poids moléculaire: 28.975 g/mole

Gravité spécifique: 1

Composition: mélange d'hélium, d'azote ou d'argon avec oxygène titrant de 19,5% à 23,5% en volume

2 - Argon

Distributeur: Liquid Air

Taux de pureté: 99.998%

Poids moléculaire: 39.95

Densité spécifique: 1.38

3 - Oxygène

Distributeur: Liquid Air

Taux de pureté: qualifié de EXD (extra dry)

99.6%

H_2O < 6,6 ppm

Poids moléculaire: 32 g/mole

Densité spécifique: 1.105

Les colles

1 - Cotronix: adhésif céramique à base de zvicone (2000F)

Propriétés: faible expansivité

devient légèrement poreux au-delà de 600°C

2 - Torr Seal: adhésif résineux

Propriétés: très étanche

peut supporter un vide de 10^{-9} torr

adhère bien aux surfaces de céramique

supporte des températures d'environ ≈200°C avant dégradation

Autres produits utilisés

1 - Trubble Bubble: détecteur de fuites

Propriétés: solution saponacée pour détection des fuites dans les systèmes en surpression

température d'utilisation -5 à 95°C

2 - Spotcheck

Produits chimiques utilisés

1 - Arséniate de nickel

Spécification: aucune

Compagnie: Pfaltz & Bauer Inc.

2 - Trioxyde d'arsenic As_2O_3

Compagnie: Baker & Adamson

Spécifications: Reagent

Pureté de 99,95%

3 - Arséniate disodique -1H hydraté Na_2HAsO_4 $-7H_2O$

Compagnie: Baker Analyzed

Spécifications: Reagent

4 - Pentoxyde de vanadium V_2O_5

Compagnie: Baker Analyzed

Spécifications: Reagent

5 - Carbonate de cuivre

Compagnie: Baker Analyzed

Spécifications: Reagent

6 - Pentoxyde d'arsenic (hydraté)

Compagnie: Canadawide Scientific

Spécifications: Reagent

A N N E X E I I

RÉSULTATS D'ANALYSES

TABLEAU AII.1 - Tableau des raies de théoriques pour l'arséniate de Cu et l'oxyde de cuivre.

Raies theoriques de l'arseniate de cuivre			Raies theoriques pour Cu*O		
5.96	0.259	14.85	2.75	0.568	32.52
4.75	0.326	18.66	2.53	0.619	35.44
4.2	0.369	21.13	2.523	0.620	35.54
3.87	0.401	22.95	2.323	0.676	38.72
3.57	0.435	24.91	2.312	0.679	38.91
3.24	0.480	27.50	1.959	0.808	46.29
3.12	0.499	28.58	1.866	0.851	48.74
3.03	0.514	29.44	1.776	0.897	51.39
2.85	0.547	31.35	1.714	0.932	53.39
2.75	0.568	32.52	1.581	1.017	58.29
2.64	0.592	33.92	1.505	1.074	61.54
2.5	0.626	35.88	1.418	1.148	65.78
2.43	0.645	36.95	1.41	1.155	66.20
2.38	0.659	37.75	1.375	1.189	68.11
2.33	0.674	38.59	1.304	1.263	72.38
2.27	0.692	39.66	1.265	1.309	74.99
1.99	0.795	45.53	1.262	1.312	75.20
1.93	0.821	47.03	1.1961	1.399	80.15
1.9	0.835	47.82	1.1697	1.437	82.34
1.88	0.844	48.36	1.162	1.449	83.00
1.67	0.958	54.91	1.1585	1.454	83.31
1.65	0.971	55.64	1.1556	1.459	83.57
1.61	0.997	57.14	1.1233	1.511	86.55
1.58	1.018	58.33	1.0916	1.566	89.72
1.55	1.040	59.57	1.0737	1.599	91.64
1.51	1.070	61.32	1.0394	1.669	95.60
1.48	1.094	62.70	1.0178	1.716	98.32
1.45	1.120	64.15	1.0074	1.740	99.70
1.42	1.146	65.67	0.9921	1.777	101.82
			0.9808	1.806	103.45
			0.9576	1.868	107.05
			0.9435	1.909	109.39
			0.939	1.923	110.17
			0.9332	1.941	111.20
			0.9209	1.980	113.47
			0.91	2.017	115.59
			0.9036	2.040	116.89

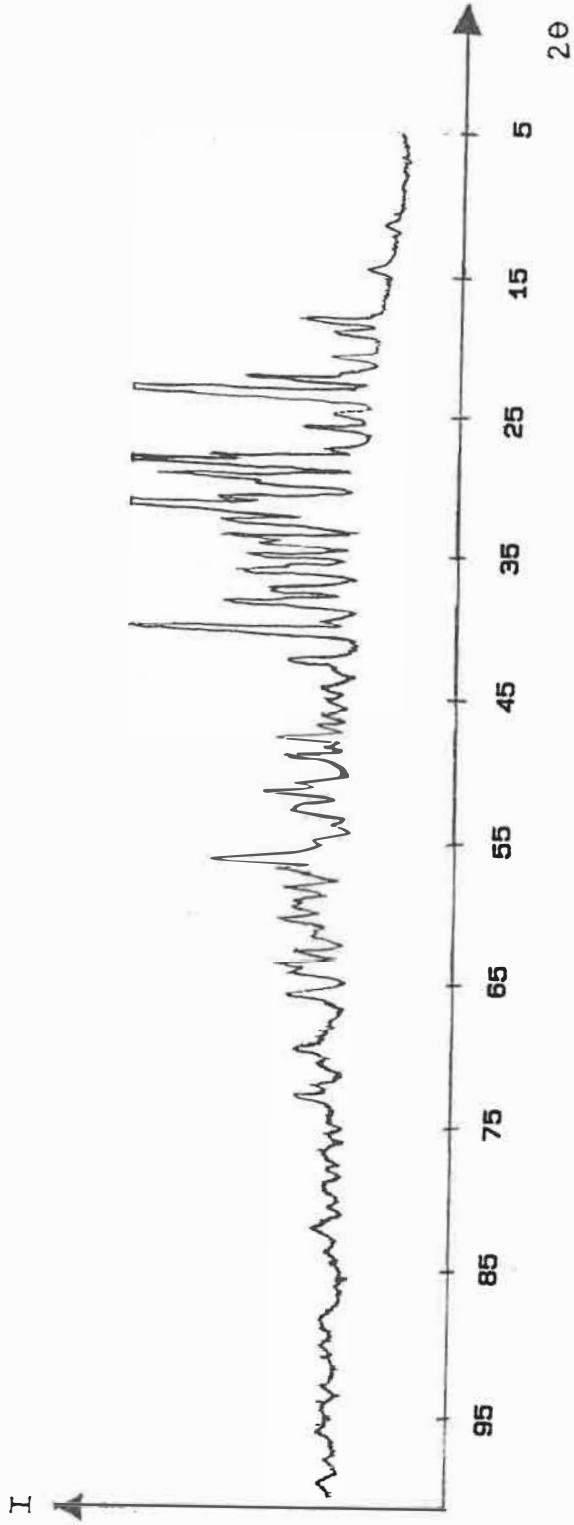
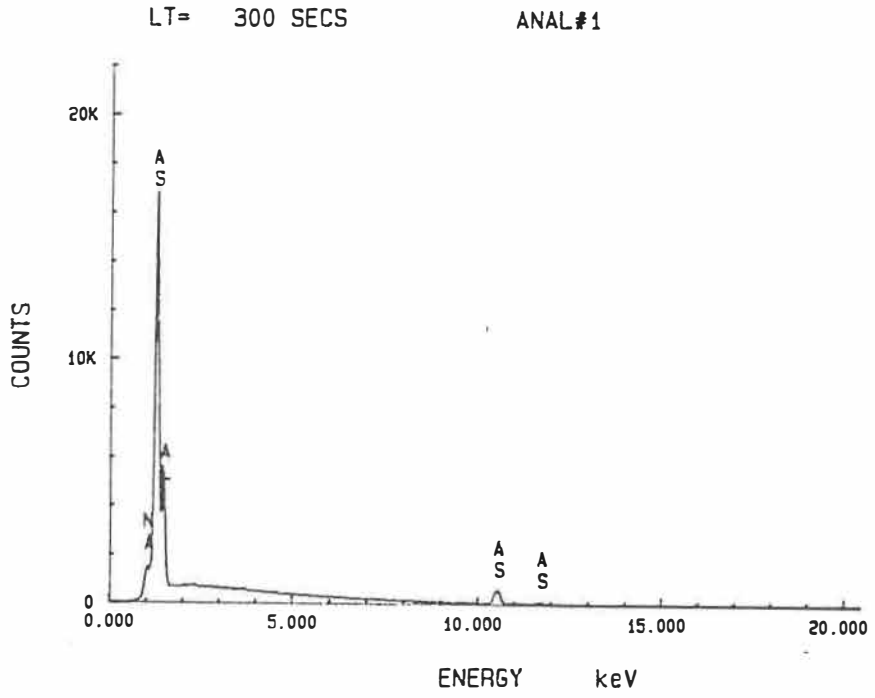


FIGURE AII.1 - Spectre des raies de diffraction obtenu expérimentalement. On note la présence de $Cu_3(AsO_4)_2$ tel qu'observé par Guillemin, et la présence de CuO.

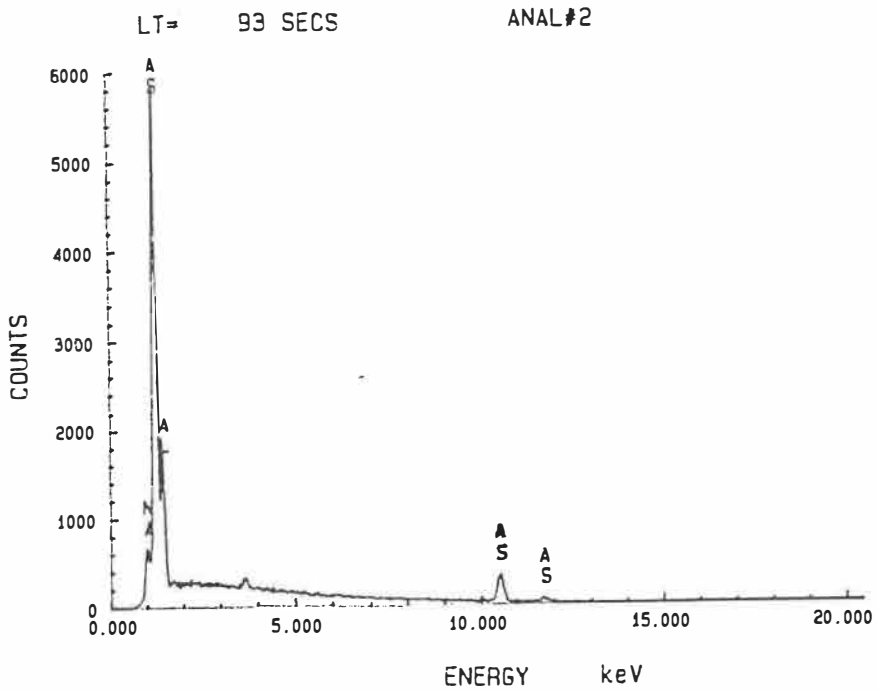
AII.2 Résultats sur le microscope électronique à balayage

AII.2.1 Résultats des analyses semi-quantitatives par spectrofluorescence-X

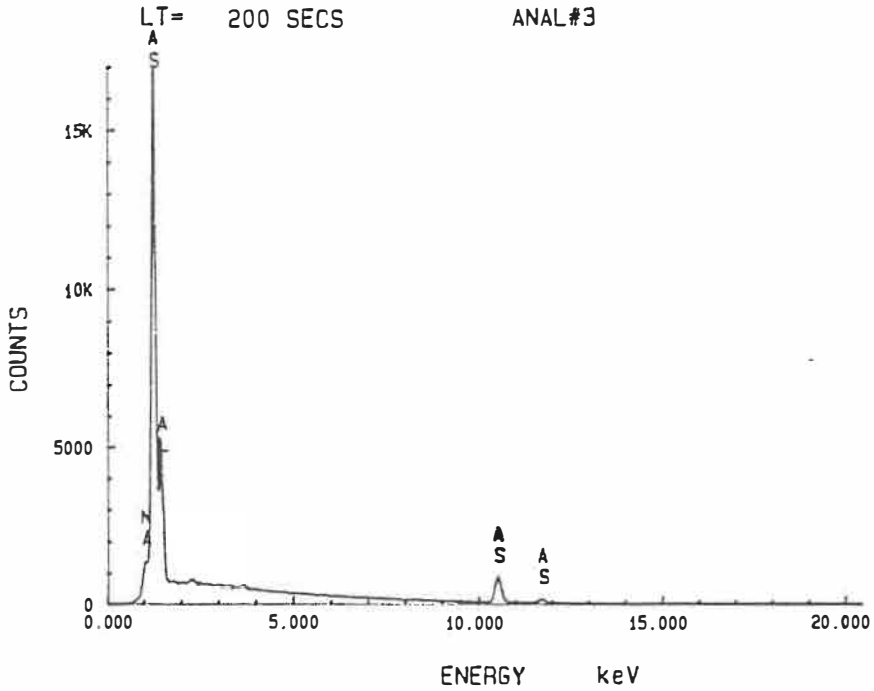


(a)

FIGURE AII.2.1 - Identification des éléments de composition de la surface d'un électrolyte d'alumine-β mis en fonction.
(a), (b), (c) mesures ponctuelles par spectrofluorescence-X
(d) intégration sur toute la surface observable au microscope.

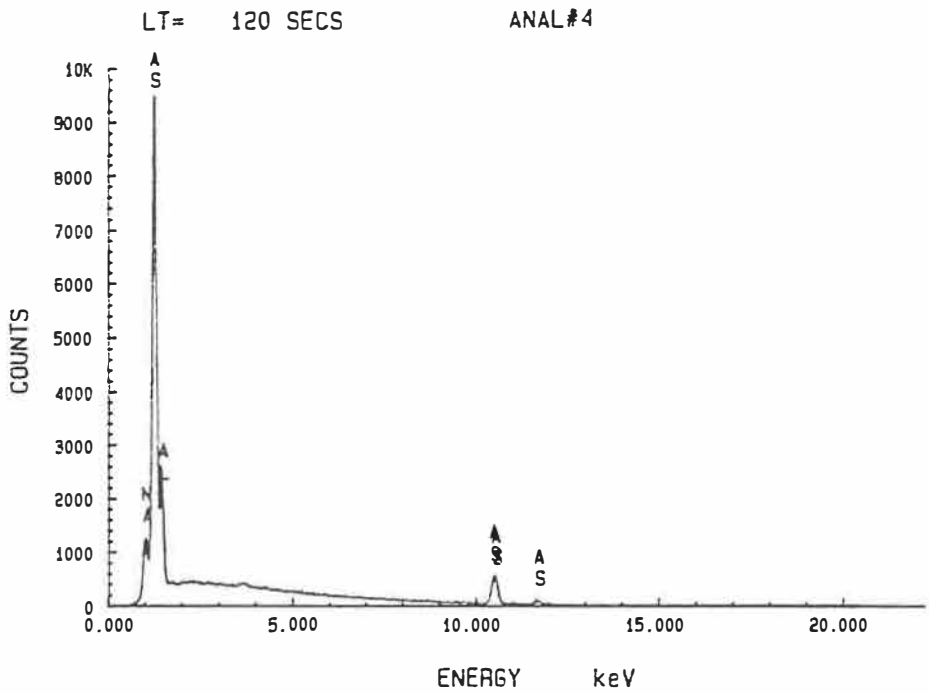


(b)



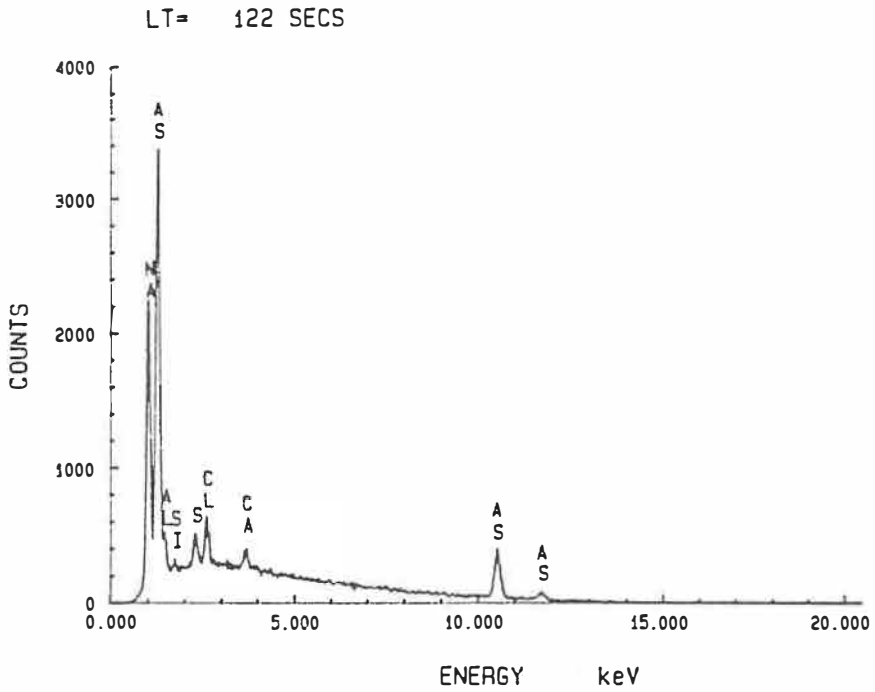
(c)

FIGURE A11.2.1 - (SUITE)



(d)

FIGURE AII.2.1 - (SUITE)



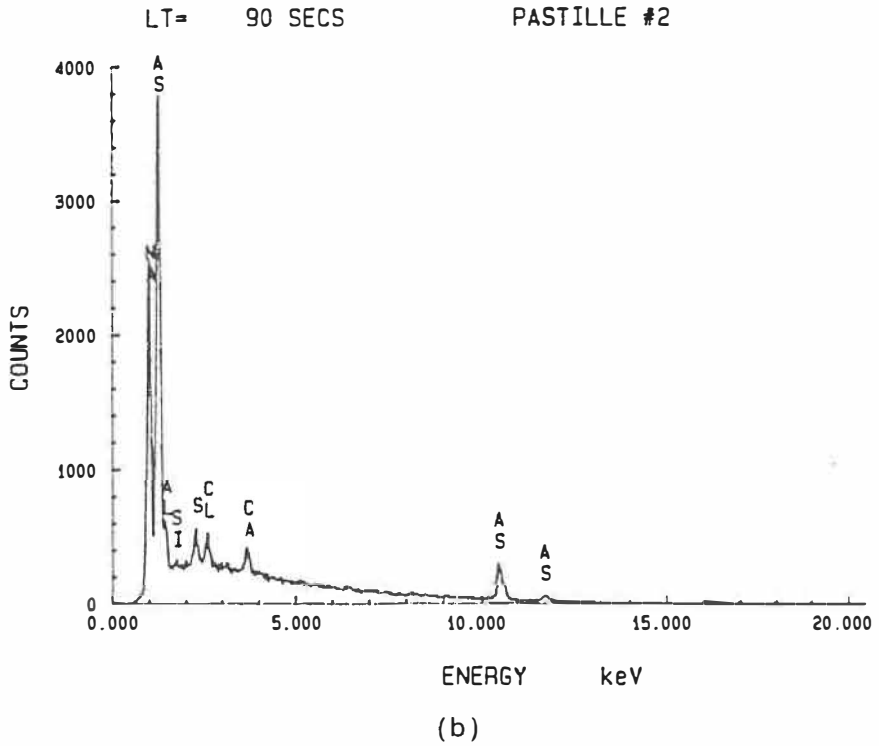
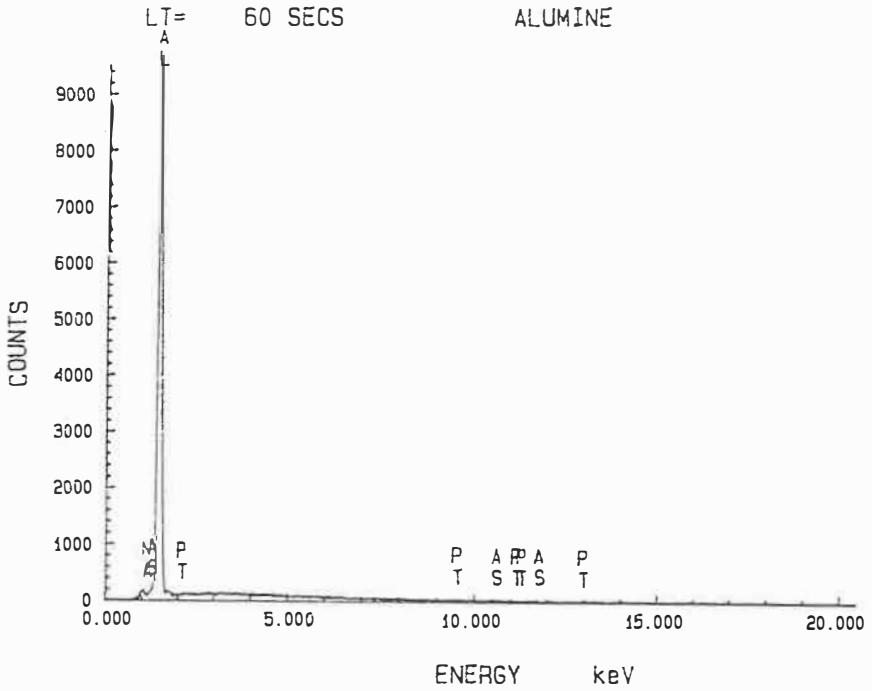


FIGURE AII.2.2 - Identification des éléments de composition à la surface d'une pastille d'alumine-β avec couche de Na_3AsO_4 préparé.
(a) et (b) mesures potentielles par spectrofluorescence-X.



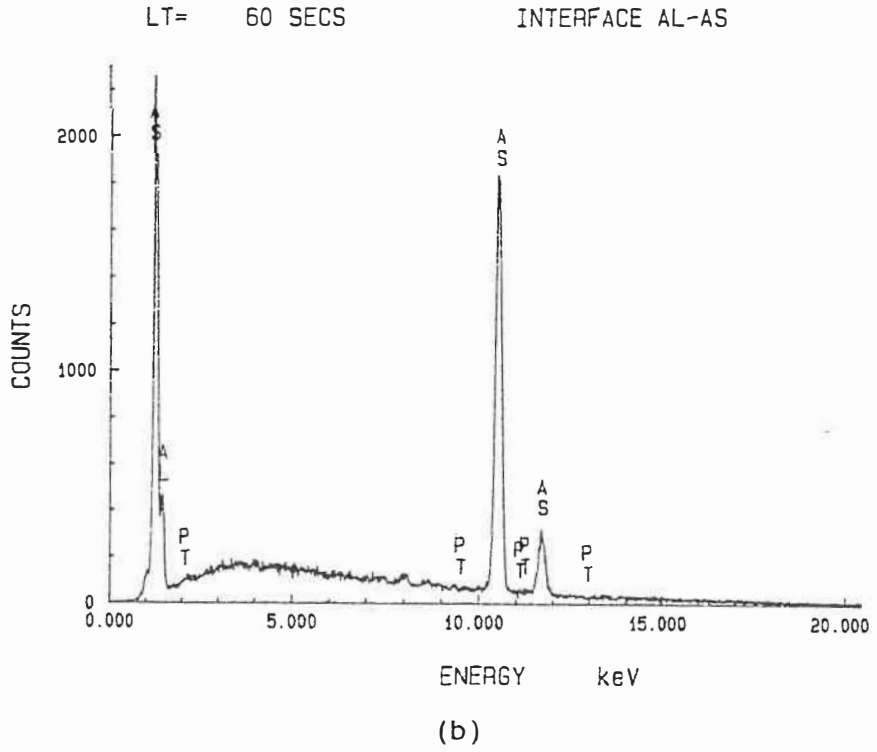


FIGURE AII.2.3 - Identification des éléments de composition de l'interface d'un électrolyte solide.
(a) mesure ponctuelle dans le corps de l'électrolyte.
(b) mesure ponctuelle à l'interface (les tubes étaient préalablement platinés).

AII.2.2 Photographies additionnelles des surfaces

FIGURE AII.2.4 - Vue de la surface d'un tube électrolyte avec surface formée in situ. MEB (X 1500).

FIGURE AII.2.5 - Photo de l'interface alumine-β - couche d'arséniate. MEB (X 2000).

A N N E X E I I I

CALCULS

AIII.1 Liste des composés pour le système étudié

TABLEAU AIII.1 - Composés répertoriés dans le système M-As-O sans compter les hydrates possibles.

Métal	Composés répertoriés
Na	Na_3AsO_4
	$Na_4As_2O_7$
	$NaAsO_4$
	Na_3AsO_3
Cu	$Cu_3(AsO_4)_2$
	$Cu_4As_2O_7$
	$Cu_8As_2O_9$
	$Cu_4As_2O_9H_2O$
Ni	$Ni_3(AsO_3)_3$
	$Ni_3As_4O_9$
	$Ni_3(AsO_4)_2$
Pt	$PtAs_2O_5$
Na-Al	$Na_3Al_2(AsO_4)_3$

AIII.2 Produits de solubilités des arséniates

Tableau A.2

Formule chimique	pK_a
$Cu_3(AsO_4)_2$	35.1
$Ni_3(AsO_4)_2$	25.5
Na_3AsO_4	Très soluble

Source: Charlot 1969

AIII.3 Calcul de l'activité de Na_2O dans l'alumine-β avec une référence avec CO_2 à 1%

Deux estimations de l'activité de Na_2O dans l'alumine-β s'offre à nous.

Dubreuil (1981) a mesuré l'activité de Na_2O dans des céramiques polycristallines $\alpha + \beta$ alumine et a obtenu la valeur suivante:

$$\log a_{Na_2O} = \frac{-11.49}{T} \times 10^3 - 0.03 \pm 0.32$$

Choudhury (1973) a également mesuré l'activité de Na_2O dans le l'alumine-β. Il considère que cette céramique est toujours constituée de deux phases ($\alpha + \beta$) à cause de la non-stochiométrie du produit.

Il a obtenu la relation suivante pour décrire l'activité de Na_2O:

$$\log a_{Na_2O} \quad \frac{-1.868 \times 10^4}{T} + 1.846$$

Lorsque un mélange d'air sec + 1% CO_2 fut utilisé comme référence avec l'alumine-β, des mesures furent effectuées afin de caractériser l'équilibre. Ceci nous a également permis de déterminer laquelle des évaluations s'appliquait le mieux dans nos conditions expérimentales.

La FEM de la cellule suivante:

Pt. 1% CO_2 : Na_2O

$$FEM = Er - Et = \frac{\Delta G^\circ_{Na_2O}}{2F} + \frac{2.3RT}{2F} \log a^R_{Na_2O\ 0.21atm}$$

$$\frac{-\Delta G^\circ_{Na_2CO_3}}{2F} - \frac{2.3RT}{2F} \log a^T_{Na2CO3} + \frac{2.3RT}{2F} \log P_{CO_2}$$

en supposant la réaction suivante se déroulant à l'électrode de travail:

$$2Na + 1/2O_2 + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3$$

$$Na_2O + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3$$

En remplaçant les valeurs disponibles de la littérature dans l'équation précédente on peut constater que les conditions présentées par Choudhury sont les plus proches de nos conditions expérimentales bien que les résultats de Dubreuil soient plus exacts.

National Library
of Canada

Canadian Theses Service

Bibliothèque nationale
du Canada

Service des thèses canadiennes

NOTICE

QUALITY OF THIS MICROFICHE
EAVILY DEPENDENT UPON THE
ITY OF THE THESIS SUBMITTED
MICROFILMING.

RTUNATELY THE COLOURED
STRATIONS OF THIS THESIS
ONLY YIELD DIFFERENT TONES
REY.

AVIS

LA QUALITE DE CETTE MICROFICHE
DEPEND GRANDEMENT DE LA QUALITE DE LA
THESE SOUMISE AU MICROFILMAGE.

MALHEUREUSEMENT, LES DIFFERENTES
ILLUSTRATIONS EN COULEURS DE CETTE
THESE NE PEUVENT DONNER QUE DES
TEINTES DE GRIS.

AIII.4.2 Données estimées pour le système As-O. Quelques ΔH proviennent des tables NBS.

FORMULA: AS4O6

NAME: ARSENIC TRIOXIDE (GASEOUS DIMER)

FORMULA WEIGHT: 395.683

PHASE	NAME	CP RANGE (K)
G1	G	500.0 - 800.0

CP = A + 1.0E-3*B*T(K) + 1.0E5*C*T(K)**-2 + 1.0E-6*D*T(K)**2

PHASE	DH(298) (K J)	S(298) (J /K)	DENSITY (G/CM**3)	A	B	C	D
				(J /K)			
G1	-2064.800	418.588	IDEAL	192.580	0.0	0.0	0.0

FORMULA: AS2O5

NAME: ARSENIC PENTOXIDE

FORMULA WEIGHT: 229.840

PHASE	NAME	CP RANGE (K)
G1	GAS	298.0 - 1000.0

CP = A + 1.0E-3*B*T(K) + 1.0E5*C*T(K)**-2 + 1.0E-6*D*T(K)**2

PHASE	DH(298) (K J)	S(298) (J /K)	DENSITY (G/CM**3)	A	B	C	D
				(J /K)			
G1	-870.481	362.857	IDEAL	95.458	0.0	0.0	0.0

FORMULA: AS2O4

NAME: ARSENIC TETRAOXIDE

FORMULA WEIGHT: 213.841

PHASE	NAME	CP RANGE (K)
G1	GAS	298.0 - 1000.0

CP = A + 1.0E-3*B*T(K) + 1.0E5*C*T(K)**-2 + 1.0E-6*D*T(K)**2

PHASE	DH(298) (K J)	S(298) (J /K)	DENSITY (G/CM**3)	A	B	C	D
				(J /K)			
G1	-765.337	314.951	IDEAL	76.484	0.0	0.0	0.0

FORMULA: AS*O2

NAME:

FORMULA WEIGHT: 106.920

PHASE	NAME	CP RANGE (K)
G1	GAS	298.0 - 500.0

CP = A + 1.0E-3*B*T(K) + 1.0E5*C*T(K)**-2 + 1.0E-6*D*T(K)**2

PHASE	DH(298) (K J)	S(298) (J /K)	DENSITY (G/CM**3)	A	B	C	D
				(J /K)			
G1	-279.900	252.110	IDEAL	39.540	0.0	0.0	0.0

FORMULA: AS*O

NAME: ARSENIC MONOXIDE

FORMULA WEIGHT: 90.921

PHASE	NAME	CP RANGE (K)
G1	GAS	298.0 - 1000.0

CP = A + 1.0E-3*B*T(K) + 1.0E5*C*T(K)**-2 + 1.0E-6*D*T(K)**2

PHASE	DH(298) (K J)	S(298) (J /K)	DENSITY (G/CM**3)	A	B	C	D
				(J /K)			
G1	69.960	234.848	IDEAL	29.288	0.0	0.0	0.0

AIII.4.3 Données estimées pour le système As-M-O.

Quelques ΔH proviennent des tables NBS.

FORMULA: NA3AS*O4

NAME: ARSENIATE DE SODIUM

FORMULA WEIGHT: 207.889

PHASE	NAME	CP RANGE (K)
S1	SOLID	761.0 - 1533.0

CP = A + 1.0E-3*B*T(K) + 1.0E5*C*T(K)**-2 + 1.0E-6*D*T(K)**2

PHASE	DH(298) (K J)	S(298) (J /K)	DENSITY (G/CM**3)	A	B	C	D
				(J /K)			
S1	-1527.160	144.348	-----	152.005	74.894	0.0	-3.222

FORMULA: NA4AS2O7

NAME: SODIUM PYROARSENATE

FORMULA WEIGHT: 353.798

PHASE	NAME	CP RANGE (K)
S1	SOLID	298.0 - 500.0

CP = A + 1.0E-3*B*T(K) + 1.0E5*C*T(K)**-2 + 1.0E-6*D*T(K)**2

PHASE	DH(298) (K J)	S(298) (J /K)	DENSITY (G/CM**3)	A	B	C	D
				(J /K)			
S1	-2560.000	270.290	-----	241.120	0.0	0.0	0.0

FORMULA: NI3AS2O8

NAME: ORTHOARSENIATE DE NICKEL

FORMULA WEIGHT: 453.968

PHASE	NAME	CP RANGE (K)
S1	S	300.0 - 500.0

CP = A + 1.0E-3*B*T(K) + 1.0E5*C*T(K)**-2 + 1.0E-6*D*T(K)**2

PHASE	DH(298) (K J)	S(298) (J /K)	DENSITY (G/CM**3)	A	B	C	D
				(J /K)			
S1	-1799.890	240.580	-----	252.714	0.0	0.0	0.0

FORMULA: CU3AS2O8

NAME: ORTHOARSENIATE DE CUIVRE

FORMULA WEIGHT: 468.476

PHASE	NAME	CP RANGE (K)
S1	SOLID	300.0 - 500.0

CP = A + 1.0E-3*B*T(K) + 1.0E5*C*T(K)**-2 + 1.0E-6*D*T(K)**2

PHASE	DH(298) (K J)	S(298) (J /K)	DENSITY (G/CM**3)	A	B	C	D
				(J /K)			
S1	-1523.771	242.672	-----	272.797	0.0	0.0	0.0

AIII.4.4 Calculs effectués avec EQUILIB

a) Dans la phase vapeur seulement.
b) En présence de substances solides.

```
EQUILIBRIUM PRODUCT CALCULATION
===============================

XO.ULEADER 1001   134 1EQUI  00            ?
18AUG88)
====== ENTER REACTANTS ======
(OR PRESS "RETURN" FOR LAST ENTRY)

.0001AS406 + .2102 + .79N2
ENTER NEW SUBSCRIPTS, TYPE "R", ENTER "HELP" OR PRESS "RETURN".
(994,1,G) (994,1,G) (994,1,G)
=================================================================================
  T PROD    P PROD    DELTA H    DELTA G    DELTA V    DELTA S    DELTA U    DELTA A
   (K)      (ATM)      (J)        (J)        (L)       (J/K)       (J)        (J)
=================================================================================
994 1
THERE MAY BE A DELAY WHILE THE LOCATION OF
ALL DATA ON COMPOUNDS CONTAINING THE REACTANT ELEMENTS
IS DETERMINED.
GASEOUS   SPECIES   1 -  32
LIQUID    SPECIES  33 -  34
SOLID     SPECIES  35 -  39

ENTER CODE NUMBERS, ENTER "LIST" TO DISPLAY, OR ENTER "HELP"
****(CHANGES TO EQUILIB REQUIRE THE USE OF SLASHES ABOUT GASEOUS SPECIES)***
/1-32/
PRESS "RETURN" WHEN READY FOR OUTPUT
ENTER AN OPTION NUMBER, OR ENTER "O" FOR OPTIONS MENU

XO.SOLGAS 1001   134 1EQUI  00        f   ?
.0001AS406 + .2102 + .79N2
(994,1,G) (994,1,G) (994,1,G)

        0.99990          (  0.79006          N2
                         +  0.20980          O2
                         +  0.10001E-03      As4O10                  <---
                         +  0.33174E-04      NO
                         +  0.18191E-05      NO2
                         +  0.22941E-03      N2O
                         +  0.59187E-11      O
                         +  0.75839E-12      O3
                         +  0.19359E-12      NO3
                         +  0.89683E-14      AsO2                    <---   T
                         +  0.42278E-14      N2O3
                         +  0.40545E-17      N2O4
                         +  0.15011E-23      N2O5
                         +  0.18253E-24      N
                         +  0.61017E-24      As4O6                   <---   T
                         +  0.15002E-24      As2O5                   <---
                         +  0.90015E-25      N3
                         +  0.56454E-27      As2O4                   <---
                         +  0.31471E-27      AsO                     <---
                         +  0.11441E-31      AsN                            T
                         +  0.10535E-35      As
                         +  0.82422E-51      As2
                         +  0.53524E-71      As4O6
                         +  0.00000E+00      As4
                         +  0.00000E+00      As3)
                            (  994.0,  1.00     ,G)

GASEOUS IONIC SPECIES ARE SUPPRESSED BELOW 3000 K

DATA ON  3 PRODUCT SPECIES IDENTIFIED WITH 'T' HAVE BEEN EXTRAPOLATED

DATA ON  6 PRODUCT SPECIES IDENTIFIED WITH '<---' HAVE BEEN DRAWN FROM YOUR
PRIVATE DATA COLLECTION

=================================================================================
  DELTA H    DELTA G    DELTA V    DELTA S    DELTA U    DELTA A    REACT V
   (J)        (J)        (L)       (J/K)       (J)        (J)        (L)
=================================================================================
  -165.3    -4383.9  -0.164E-01     4.244     -163.6    -4382.3  0.816E+02
```

```
UILIBRIUM PRODUCT CALCULATION
*****************************

.ULEADER 1001    134 1EQUI  00            ?
AUG88)
**** ENTER REACTANTS ******
R PRESS "RETURN" FOR LAST ENTRY)

001AS4O6 + .21O2 + .79N2 + NA2O
TER NEW SUBSCRIPTS, TYPE "R", ENTER "HELP" OR PRESS "RETURN"

**** ENTER REACTANTS ******
R PRESS "RETURN" FOR LAST ENTRY)
001AS4O6 + .21O2 + NA2O
TER SUBSCRIPTS, ENTER "HELP", OR PRESS "RETURN"
94,1,G) (994,1,G) (994,1,S)
*****************************************************************************
T PROD    P PROD    DELTA H    DELTA G    DELTA V    DELTA S    DELTA U    DELTA A
  (K)      (ATM)      (J)        (J)        (L)       (J/K)       (J)        (J)
*****************************************************************************
-G  G  S1 ---------------------------------------------------------------------
4 1
ERE MAY BE A DELAY WHILE THE LOCATION OF
L DATA ON COMPOUNDS CONTAINING THE REACTANT ELEMENTS
 DETERMINED.
SEOUS  SPECIES   1 -  21
QUID   SPECIES  22 -  24
LID    SPECIES  25 -  39

TER CODE NUMBERS, ENTER "LIST" TO DISPLAY, OR ENTER "HELP"
**(CHANGES TO EQUILIB REQUIRE THE USE OF SLASHES ABOUT GASEOUS SPECIES)***

TER CODE NUMBERS, ENTER "LIST" TO DISPLAY, OR ENTER "HELP"
**(CHANGES TO EQUILIB REQUIRE THE USE OF SLASHES ABOUT GASEOUS SPECIES)***
-21/ 25-39
ESS "RETURN" WHEN READY FOR OUTPUT
TER AN OPTION NUMBER, OR ENTER "O" FOR OPTIONS MENU

.SOLGAS 1001    134 1EQUI  00        f    ?
001AS4O6 + .21O2 + NA2O
94,1,G) (994,1,G) (994,1,S)

      0.00000E+00        (  0.14432E-01      O2
                         +  0.18295E-07      Na
                         +  0.15351E-08      NaO
                         +  0.15523E-10      O
                         +  0.13683E-13      O3
                         +  0.31683E-15      Na2
                         +  0.31361E-18      AsO2                    <---    T
                         +  0.10287E-22      As4O10                  <---
                         +  0.41960E-31      AsO                     <---
                         +  0.48114E-34      As2O5                   <---
                         +  0.69032E-36      As2O4                   <---
                         +  0.53553E-40      As
                         +  0.13263E-40      As4O6                   <---    T
                         +  0.21299E-64      As2
                         +  0.00000E+00      As4O6
                         +  0.00000E+00      As4
                         +  0.00000E+00      As3)
                            (  994.0, 1.00     ,G ,0.144E-01)

                         +  0.57980          Na2O
                            (  994.0, 1.00     ,S1,   1.0000     )

                         +  0.41960          Na2O2                           T
                            (  994.0, 1.00     ,S2,   1.0000     )

                         +  0.40000E-03      Na3AsO4                 <---
                            (  994.0, 1.00     ,S1,   1.0000     )

                         +  0.00000E+00      Na2O                            X
                            (  994.0, 1.00     ,S2, 0.99401      )

                         +  0.00000E+00      Na2O2                           X
                            (  994.0, 1.00     ,S1, 0.85387      )

                         +  0.00000E+00      Na2O                            X
                            (  994.0, 1.00     ,S3, 0.74447      )

                         +  0.00000E+00      NaO2                            T
                            (  994.0, 1.00     ,S1, 0.68531E-02)
```

```
+  0.41960          Na2O2                                    T
   (  994.0, 1.00    ,S2,  1.0000     )

+  0.40000E-03      Na3AsO4                    <---
   (  994.0, 1.00    ,S1,  1.0000     )

+  0.00000E+00      Na2O                                     X
   (  994.0, 1.00    ,S2, 0.99401     )

+  0.00000E+00      Na2O2                                    X
   (  994.0, 1.00    ,S1, 0.85387     )

+  0.00000E+00      Na2O                                     X
   (  994.0, 1.00    ,S3, 0.74447     )

+  0.00000E+00      NaO2                                     T
   (  994.0, 1.00    ,S1, 0.68531E-02)

+  0.00000E+00      Na4As2O7                   <---          T
   (  994.0, 1.00    ,S1, 0.33035E-02)

+  0.00000E+00      NaAsO2                     <---          T
   (  994.0, 1.00    ,S1, 0.18283E-06)

+  0.00000E+00      Na                                       T
   (  994.0, 1.00    ,S1, 0.95272E-07)

+  0.00000E+00      As                                       T
   (  994.0, 1.00    ,S1, 0.30877E-31)

+  0.00000E+00      As2O3                                    T
   (  994.0, 1.00    ,S1, 0.24828E-43)

+  0.00000E+00      As2O3                                    T
   (  994.0, 1.00    ,S2, 0.35111E-44)

+  0.00000E+00      Na3As
   (  994.0, 1.00    ,S1, 0.30060E-44)

+  0.00000E+00      As2O5                                    T
   (  994.0, 1.00    ,S1, 0.28924E-44)
```

SEOUS IONIC SPECIES ARE SUPPRESSED BELOW 3000 K

TA ON 3 PRODUCT SPECIES IDENTIFIED WITH 'X' HAVE NOT BEEN EXTRAPOLATED IN
MPUTING THE PHASE ASSEMBLAGE

TA ON 11 PRODUCT SPECIES IDENTIFIED WITH 'T' HAVE BEEN EXTRAPOLATED

TA ON 9 PRODUCT SPECIES IDENTIFIED WITH '<---' HAVE BEEN DRAWN FROM YOUR
IVATE DATA COLLECTION

DELTA H (J)	DELTA G (J)	DELTA V (L)	DELTA S (J/K)	DELTA U (J)	DELTA A (J)	REACT V (L)
-G G S1						
-36052.3	-7522.4	-0.171E+02	-28.702	-34316.1	-5786.2	0.172E+02

A III.5.1 - Etats d'oxydation des éléments du groupe.

Elément	Etat d'oxydation
N	3,5,4,2
P	3,5,4
As	3,5
Sb	3,5
Bi	3,5

A III.5.2 - Espèces du système As-O retenues pour l'analyse.

Espèces moléculaires	Homologues
As_2O_3 (s)	Sb_2O_3
As_2O_3 (s)	N_2O_5(g), Sb_2O_5(cr), Bi_2O_5*, P_2O_5(s)
As_2O_4 (s)	N_2O_4, Sb_2O_4(Cr), P_2O_4*(s)
As_4O_6 (g)	P_4O_6, Sb_4O_6(s)
As_4O_5 (g)	
As_4O_4 (g)	Sb_4O_4
As_4O_3 (g)	
As_2O_3 (g)	N_2O_3, Bi_2O_3*
AsO^- (g)	PO, NO, BiO, SbO
As_3O_4 (g)	
As_4O_{10} (g)	P_4O_{10}(s)
As_4O_7 (g)	
As_4O_8 (g)	
As_3O_5 (g)	
AsO_2* (g)	PO_2, NO_2

A III.6 Calcul de la FEM

A l'aide des données présentes dans la littérature on peut évaluer l'expression 7.1 .

Les relations utilisées sont les suivantes:

ΔG^o_{Na2O}= -193 890 + 61.66T (714-934°K) cal. par mole de O_2 de Alcock 1971

log a_{Na2O} = 1.846 - 1.868x10^4/T de Choudhury 1973

ΔG^o = -450 626 + 190T cal. pour la réaction suivante

$1/4\ As_4O_6 + 3/2\ Na_2O + 1/2O_2 = Na_3AsO_4$

en combinant l'estimation de Kirchnerova pour la réaction suivante:

$1/2\ As_2O_5 + 3/2\ Na_2O = Na_3AsO_4$

ΔG^o= -488 000 + 231 T et

et les résultats (Guérin 53) pour la réaction suivante:

$2\ As_2O_5(s) = As_4O_6 + 2O_2\ (g)$

lnK = -75 239/T + 81.23

ainsi que la chaleur de sublimation:

$2As_2O_5 = As_4O_{10}$

ΔG^o = 72 - 0.063T

A N N E X E I V

POINTS EXPÉRIMENTAUX ET RÉGRESSIONS LINÉAIRES ASSOCIÉES

TABLEAU IV.1 - Effet du debit sur la mesure de FEM.
Expérience effectuée avec la cellule électrochimique utilisant le couple NiO-$Ni_3As_2O_8$ à la référence

Température du four °C	concentration As_4O_6 ppm	debit cc/min	FEM mV
670±2	8.9 ± 0.2	15	436.6
		4	434.8
		15	437.6
		20	438.1
		20	438.2
		25	437.9
		30	439
		35	439.4
		35	439.6
		40	439.1
		60	437.1
670±2	38.9 ± 2	30	447.5
		40	447.8
		85	443.8
		75	444.1
		60	444.8
		50	445.7
		30	446.1
		25	446.7
		20	445.6
		10	445.4

TABLEAU IV.2 - Données de la figure 6.4a.

EXP 1

Température du four °C	concentration As_4O_6 ppm	concentration As_4O_6 log(atm)	FEM mV
520		-10.12	212
		-4.98	267
		-4.75	267
		-4.34	274
		-0.95	325
		-3.70	260
		-1.21	322
		-10.12	214

Regression Output:

Constant		325.94
Std Err of Y Est		11.49775074
R Squared		0.935606617
No. of Observations		8
Degrees of Freedom		6
X Coefficient(s)	11.6	
Std Err of Coef.	1.2442577633	

EXP 22

Température du four °C	concentration As_4O_6 ppm	concentration As_4O_6 log(atm)	FEM mV
670	0.59	-6.23	560.5
	4.57	-5.34	587.8
	101.18	-3.99	632.5
	4981.29	-2.30	650.6
	4446.42	-2.35	652.9
	2484.58	-2.60	654.5
	10199.12	-1.99	654.5
	485.89	-3.31	630.5
	39.38	-4.40	615
	42.55	-4.37	611.3
	6.49	-5.19	579.7
	7.70	-5.11	579.8
	0.79	-6.10	557.3

Regression Output:

Constant		711.5
Std Err of Y Est		8.311244149
R Squared		0.952054927
No. of Observations		13
Degrees of Freedom		11
X Coefficient(s)	24.1	
Std Err of Coef.	1.6280264088	

EXP 23

Température du four °C	concentration As_4O_6 ppm	concentration As_4O_6 log(atm)	FEM mV
704.6	6590.98	-2.18	547.5
705	6965.96	-2.16	547.9
707.8	2341.00	-2.63	580.1
706.7	0.43	-6.36	491.6
708	485.89	-3.31	606.1

Regression Output:

Constant		606.7
Std Err of Y Est		38.01928163
R Squared		0.411358794
No. of Observations		5
Degrees of Freedom		3
X Coefficient(s)	15.65	
Std Err of Coef.	10.8092640835	

EXP 24

Température du four °C	concentration As_4O_6 ppm	concentration As_4O_6 log(atm)	FEM mV
692.8	10.81	-4.97	677.2
687.5	15.08	-4.82	679.5
687.5	31.14	-4.51	695.3
692.8	45.97	-4.34	768.5
694.1	90.60	-4.04	774.6
694.1	130.52	-3.88	779.4
694.1	186.47	-3.73	780.7
694.1	246.66	-3.61	782
694.1	454.65	-3.34	785.1
694.1	519.13	-3.28	786.6
694.1	1273.21	-2.89	789.7
694.1	1840.45	-2.73	783.9
694.1	2205.18	-2.66	784.1
694.1	2076.73	-2.68	781.4

Regression Output:

Constant		919.3
Std Err of Y Est		25.63369210
R Squared		0.655998468
No. of Observations		14
Degrees of Freedom		12
X Coefficient(s)	43.16	
Std Err of Coef.	9.022132417	

EXP 27

Température du four °C	concentration As_4O_6 ppm	concentration As_4O_6 log(atm)	FEM mV
754.5	3965.33	-2.40	394.6
756	1.27	-5.89	316.5
755.5	4.19	-5.38	324.6
755.5	7.70	-5.11	330.8
755.5	8.39	-5.08	332.5
757.7	121.41	-3.92	365.4
750	324.67	-3.49	366.6
756.5	485.89	-3.31	359.1
756.5	519.13	-3.28	350
754.5	454.65	-3.34	344.1
754.5	264.32	-3.58	306.3
752	0.09	-7.04	242
756	0.09	-7.04	230.5
752	0.59	-6.23	249.5

Regression Output:

Constant		457.4
Std Err of Y Est		24.26348926
R Squared		0.781217590
No. of Observations		14
Degrees of Freedom		12
X Coefficient(s)	29.1	
Std Err of Coef.	4.4390498102	

TABLEAU IV.3 - Points expérimentaux pour la figure 6.4b.

EXP 32

Température du four °C	concentration As_4O_6 ppm	concentration As_4O_6 log(atm)	FEM mV
714.2	0.12	-6.92	510.1
714.2	0.12	-6.92	525.1
714.2	1.59	-5.80	539.2
714.2	2.23	-5.65	548
717.5	0.08	-7.07	446.2
717.5	0.09	-7.07	455.5
715.5	0.54	-6.27	478.4
715.5	0.67	-6.18	481
712.9	1.02	-5.99	487.1

Regression Output:

Constant		728.2
Std Err of Y Est		31.57726219
R Squared		0.325309279
No. of Observations		9
Degrees of Freedom		7
X Coefficient(s)	36.0	
Std Err of Coef.	19.595502446	

EXP 33

Température du four °C	concentration As_4O_6 ppm	concentration As_4O_6 log(atm)	FEM mV
780	19.27	-4.71	363.3
780	19.27	-4.71	363.1
780	121.41	-3.92	388.9
780	150.68	-3.82	392.2
780	0.71	-6.15	310.3

Regression Output:

Constant		527.5
Std Err of Y Est		1.561804377
R Squared		0.998297921
No. of Observations		5
Degrees of Freedom		3
X Coefficient(s)	35.2	
Std Err of Coef.	0.8383781747	

EXP 34

Température du four °C	concentration As_4O_6 ppm	concentration As_4O_6 log(atm)	FEM mV
742.5	0.82	-6.09	421.4
742.5	0.82	-6.09	420.1
742.5	2.82	-5.55	442.8
742.5	1.85	-5.73	438.8
742.5	1.96	-5.71	436.7
742.5	1.70	-5.77	436.1

Regression Output:

Constant		683.25
Std Err of Y Est		1.673202223
R Squared		0.975291147
No. of Observations		6
Degrees of Freedom		4
X Coefficient(s)	43.1	
Std Err of Coef.	3.4260819633	

TABLEAU IV.4 - Points expérimentaux pour la figure 6.5.

EXP 20

Température du four °C	température du four K	concentration As_4O_6 ppm	concentration As_4O_6 log(atm)	FEM mV
614.4	887.4	103.43	-3.98	681
614.4	887.4		-3.98	695
555.6	828.6		-4.03	712
583.5	856.5		-4.04	731
592.8	865.8		-4.02	714
600.7	873.7		-4.11	690
621.2	894.2		-4.06	674

Regression Output:

Constant		1273.9
Std Err of Y Est		14.86621611
R Squared		0.551116912
No. of Observations		7
Degrees of Freedom		5
X Coefficient(s)	-0.6598	
Std Err of Coef.	0.2662824784	

EXP 21

Température du four °C	température du four K	concentration As_4O_6 ppm	concentration As_4O_6 log(atm)	FEM mV
658	931	0.01	-8.04	503
670.5	943.5		-8.04	475
714	987		-7.89	452

Regression Output:

Constant		1250.57
Std Err of Y Est		12.92298791
R Squared		0.871995184
No. of Observations		3
Degrees of Freedom		1
X Coefficient(s)	-0.8114	
Std Err of Coef.	0.3108637817	

EXP 22

Température du four °C	température du four K	concentration As_4O_6 ppm	concentration As_4O_6 log(atm)	FEM mV
714.5	987.5	8672.80	-2.06	631
690	963		-1.99	647
676	949		-1.99	654.5

Regression Output:

Constant		1238.76
Std Err of Y Est		0.843220911
R Squared		0.997532603
No. of Observations		3
Degrees of Freedom		1
X Coefficient(s)	-0.615	
Std Err of Coef.	0.0305969037	

EXP 35

Température du four °C	température du four K	concentration As_4O_6 ppm	concentration As_4O_6 log(atm)	FEM mV
733.2	1006.2	2.03	-5.69	339.4
696.6	969.6		-5.69	387.2
696.6	969.6		-5.69	386.2
682	955		-5.70	413.1
682	955		-5.66	419.5
682	955		-5.68	418.7
664.2	937.2		-5.66	449.3
669	942		-5.69	427.1
669	942		-5.73	424.8
691.2	964.2		-5.68	409.6
708.3	981.3		-5.67	385.1
722.7	995.7		-5.66	359.3
737.4	1010.4		-5.69	352.2
756	1029		-5.70	351.6
777.2	1050.2		-5.66	316
785	1058		-5.69	313.6

Regression Output:

Constant		1415.31
Std Err of Y Est		10.47970545
R Squared		0.940874837
No. of Observations		16
Degrees of Freedom		14
X Coefficient(s)	-1.049	
Std Err of Coef.	0.0702867377	

Température du four °C	température du four K	concentration As_4O_6 ppm	concentration As_4O_6 log(atm)	FEM mV
748.3	1021.3	51.97	-4.28	400.6
747.3	1020.3		-4.44	399.5
747.3	1020.3		-4.37	401.1
767.7	1040.7		-4.30	382.2
659.1	932.1		-4.32	472.4
662.3	935.3		-4.41	470.8
664	937		-4.41	482.6
664.3	937.3		-4.35	478.4
663.7	936.7		-4.51	477.7
663.7	936.7		-4.42	469.3
692.8	965.8		-4.44	453
704.5	977.5		-4.47	442.7
704.5	977.5		-4.44	443.3
704.5	977.5		-4.45	433.8
704.5	977.5		-4.43	433.9
716.3	989.3		-4.38	427.5
717.2	990.2		-4.43	426.7
725.7	998.7		-4.44	414.3
725.7	998.7		-4.43	414.8
737.6	1010.6		-4.41	398.8
748	1021		-4.44	383.1
755	1028		-4.43	372.7
755	1028		-4.46	371.6
787.5	1060.5		-4.33	343.3
787.5	1060.5		-4.41	333.9
795.5	1068.5		-4.44	319
807.2	1080.2		-4.43	317.9
816.5	1089.5		-4.42	309.1

Regression Output:

Constant		1505.39
Std Err of Y Est		8.557683891
R Squared		0.974051603
No. of Observations		28
Degrees of Freedom		26
X Coefficient(s)	-1.095	
Std Err of Coef.	0.0350479606	

TABLEAU IV.5 - Données de la figure 6.6.

EXP 26

Température du four °C	concentration As_4O_6 ppm	concentration As_4O_6 log(atm)	FEM mV
677	0.32	-6.49229	392
	1.05	-5.97719	402
	1.69	-5.772	407.1
	1.85	-5.73159	407.6
	22.65	-4.64416	421
	186.48	-3.7287	423.8
	397.71	-3.39982	424.2

Regression Output:

Constant		461.15
Std Err of Y Est		4.163027182
R Squared		0.904437706
No. of Observations		7
Degrees of Freedom		5
X Coefficient(s)	9.80	
Std Err of Coef.	1.4248096499	

TABLEAU IV.6 - Données de la figure 6.7.

EXP 9

Température du four °C	FEM mV
773	289
748	269
673	237
654	231
629	222
607	204
585	192
563	192
508	192
595	199
575	201
745	274

Regression Output:

Constant		-198.35
Std Err of Y Est		4.6965881429
R Squared		0.98396646
No. of Observations		11
Degrees of Freedom		9
X Coefficient(s)	0.462	
Std Err of Coef.	0.0196656024	

TABLEAU IV.7 - Données de la figure 6.8.

EXP 35

Température du four °C	température du four K	concentration As_4O_6 ppm	concentration As_4O_6 log(atm)	FEM mV
747.3	1020.3	36.43	-4.44	399.5
747.3	1020.3		-4.37	401.1
767.7	1040.7		-4.30	382.2
659.1	932.1		-4.32	472.4
662.3	935.3		-4.41	470.8
664	937		-4.41	482.6
664.3	937.3		-4.35	478.4
663.7	936.7		-4.51	477.7
663.7	936.7		-4.42	469.3
692.8	965.8		-4.44	453
704.5	977.5		-4.47	442.7
704.5	977.5		-4.44	443.3
704.5	977.5		-4.45	433.8
704.5	977.5		-4.43	433.9
716.3	989.3		-4.38	427.5
717.2	990.2		-4.43	426.7
725.7	998.7		-4.44	414.3
725.7	998.7		-4.43	414.8
737.6	1010.6		-4.41	398.8
737.6	1010.6		-4.46	397.1
748	1021		-4.54	380.6
748	1021		-4.46	382.4
748	1021		-4.44	383.1
755	1028		-4.43	372.7
755	1028		-4.46	371.6
787.5	1060.5		-4.33	343.3
787.5	1060.5		-4.41	333.9
795.5	1068.5		-4.44	319
807.2	1080.2		-4.43	317.9
816.5	1089.5		-4.42	309.1

Regression Output:

Constant		1513.01
Std Err of Y Est		7.950151448
R Squared		0.976383865
No. of Observations		30
Degrees of Freedom		28
X Coefficient(s)	-1.103	
S		

EXP 36

Température du four °C	température du four K	concentration As_4O_6 ppm	concentration As_4O_6 log(atm)	FEM mV
672.7	945.7	37.58	-4.42	424.1
682.2	955.2		-4.42	423.8
689	962		-4.41	423.3
704	977		-4.41	424.3
702.4	975.4		-4.43	422.1
719.7	992.7		-4.43	413.3
721.3	994.3		-4.43	404.5
731.3	1004.3		-4.41	393.3
734	1007		-4.46	393
745.8	1018.8		-4.42	384.4
744	1017		-4.41	386.9
752.4	1025.4		-4.43	375.2
761.8	1034.8		-4.41	362.9
771.7	1044.7		-4.43	349.9
772.6	1045.6		-4.43	347.8
780	1053		-4.39	351.3
789.4	1062.4		-4.43	331.4
799	1072		-4.48	323.8
803.5	1076.5		-4.43	326.3
814	1087		-4.43	305.1
722.5	995.5		-4.44	300.7
834.3	1107.3		-4.44	295.1
840.7	1113.7		-4.42	286.6
849.8	1122.8		-4.43	283.2
858.9	1131.9		-4.41	278.7

TABLEAU IV.7 - Données de la figure 6.9.

EXP 30

Température du four °C	concentration As_4O_6 ppm	concentration As_4O_6 log(atm)	FEM mV
790.5	0.31	-6.51	199.6
	0.31	-6.51	258.6
	0.35	-6.46	234.6
	0.70	-6.15	242.2
	0.70	-6.15	243.1
	6.00	-5.22	277.5
	6.49	-5.19	280.5
	7.38	-5.13	281.5
	0.34	-6.46	233.9
	0.59	-6.23	252.1
	113.72	-3.94	312
	0.13	-6.89	221.4
	0.15	-6.81	220.4
	0.15	-6.81	221.3
	554.49	-3.26	259.3

Regression Output:

Constant		368.61
Std Err of Y Est		20.43591061
R Squared		0.560065493
No. of Observations		15
Degrees of Freedom		13
X Coefficient(s)	20.42	
Std Err of Coef.	5.0192555208	

TABLEAU IV.8 - Expérience effectuée avec le couple $NiO-Ni_3As_2O_8$.

Température du four °C	concentration As_4O_6 ppm	log $P_{As_4O_6}$ (atm)	FEM mV
672	6.29	-5.20	451.3
	128.18	-3.89	485.7
	497.29	-3.30	498.4
	50.60	-4.30	477.3
	38.32	-4.42	473.9
720	2.04	-5.69	313.2
	10.41	-4.98	339
	3.68	-5.43	324.1
	64.52	-4.19	369.4
	175.60	-3.75	383.1
	1.84	-5.73	307.2
	2.66	-5.57	313.2
690	2.84	-5.55	338.2
	2.81	-5.55	335.1
	2.78	-5.55	335
	84.45	-4.07	390.3
	36.85	-4.43	376.1
	33.29	-4.48	375
	11.91	-4.92	358.5
	7.22	-5.14	348
	17.98	-4.74	363.4
	18.88	-4.72	363.9
	0.89	-6.05	310.5
	0.63	-6.20	303.7
	2.64	-5.58	331.2
	4.55	-5.34	341.4
740	60.28	-4.22	352.7
	64.52	-4.19	355.4
	185.82	-3.73	372.8
	6.29	-5.20	315.4
	13.71	-4.86	329.2
	13.60	-4.87	329.6
	11.32	-4.95	327.2
	962.89	-3.02	396.4
	226.14	-3.64	378.1
	42.06	-4.38	349.4
	6.80	-5.17	317.6

Suite...

TABLEAU IV.8 (SUITE) - Expérience effectuée avec le couple $NiO-Ni_3As_2O_8$.

Régression à T = 720°C

Constant		526.66
Std Err of Y Est		2.4371115743
R Squared		0.994451729
No. of Observations		7
Degrees of Freedom		5
X Coefficient(s)	37.83	
Std Err of Coef.	1.2635597277	

Régression à T = 690°C

Constant		551.30
Std Err of Y Est		2.301251252
R Squared		0.9920898866
No. of Observations		14
Degrees of Freedom		12
X Coefficient(s)	39.37	
Std Err of Coef.	1.0148488782	

Régression à T=740°C

Constant		515.27
Std Err of Y Est		0.8826560198
R Squared		0.9984212078
No. of Observations		7
Degrees of Freedom		5
X Coefficient(s)	38.25	

EXP 44

Température du four °C	concentration As_4O_6 ppm	log $P_{As_4O_6}$ (atm)	FEM mV
		-7.06	410.3
		-6.52	435
		-5.64	448.5
674		-5.85	446.7
		-5.25	473
		-5.52	471.5
		-4.51	486.7
		-3.80	500.7
		-4.01	485.9
713.8		-4.88	466.9
		-3.30	509.9
		-3.58	501.5
		-4.59	468.6
		-4.45	471.6
695		-5.95	460.9
		-5.39	475.5
		-5.37	476.9
		-4.74	489.8
664		-4.78	497.7
		-4.80	497
		-4.20	506.8
		-6.06	469.5
		-6.04	468.2
		-5.66	466.1
		-6.02	453.4
		-5.68	466.2
		-4.24	498.9
		-4.85	487.6
		-4.44	496.1

T=674 C

Regression Output:

Constant		611.15
Std Err of Y Est		7.5766449585
R Squared		0.9432343888
No. of Observations		8
Degrees of Freedom		6
X Coefficient(s)	27.56	
Std Err of Coef.	2.7603467437	

TABLEAU IV.9 - Mesure de la variation de la FEM en fonction du temps, effectuée avec le couple CuO-$Cu_3As_2O_8$ à la référence.

Température du four °C	concentration As_4O_6 ppm	temps heures	FEM mV
694 ± 3	38.9 ± 2	0	467.9
		0.0086	467
		0.0253	465.7
		0.0419	464.7
		0.0586	463.9
		0.0753	463.4
		0.0817	463.1
		0.1817	461.1
		0.2817	459.7
		0.3817	458.6
		0.4817	457.7
		0.5817	457
		0.7817	455.7
		0.9817	454.6
		1.1817	453.6
		1.3817	452.6
		1.5817	451.8
		1.7817	450.6
		2.0817	449.8
		2.2817	449.1
		2.4817	448.4
		2.6817	447.8
		2.8817	447.1
		3.0817	446.4
		3.2817	445.9
		3.4817	445.3
		3.6817	444.7
		3.8817	444.2
		4.0817	443.7
		4.2817	443.2
		4.4817	442.8
		4.6817	442.4
		4.8817	442
		5.1817	441.5
		5.4817	441
		5.7817	440.5
		5.9817	440
		6.2817	439.4

Suite...

Température du four °C	concentration As_4O_6 ppm	temps heures	FEM mV
		6.5817	438.9
		6.8817	438.5
		7.1817	438
		7.4817	437.2
		7.7817	437.3
		7.9817	436.9
		8.2817	436.7
		8.5817	436.5
		8.8817	436.1
		9.4817	435.5
		9.9817	434.9
		10.4817	434.4
		10.9817	433.9
		11.4817	433.5
		11.9817	433.1
		12.4817	432.7
		12.9817	432.2
		13.4817	431.8
		13.9817	431.5
		14.4817	431.2
		14.9817	430.8
		15.4817	430.4
		15.9817	430.1
		16.4817	430.1
		16.9817	430.1
		17.4817	430.1
		17.9817	430.1

TABLEAU IV.10 - Court-circuit et retour à l'équilibre, FEM vs temps (s).

Température du four °C	concentration As_4O_6 ppm	TEMPS SEC	FEM mV
		10	243.6
		20	243.6
		30	243.6
		40	243.6
		50	243.6
		60	243.6
		70	243.6
		80	243.6
		90	243.6
		100	-0.173
		110	-0.185
		120	198.77
		130	223.9
		140	229.2
		150	231.7
		160	233.2
		170	234.2
		180	235
		190	235.6
		200	236.1
		210	236.5
		220	236.8
		230	237.1
		240	237.3
		250	237.6
		260	237.8
		270	238
		280	238.2
		290	238.3
		300	238.5
		310	238.6
		320	238.7
		330	238.9
		340	239
		350	239.1
		360	239.3
		370	239.3
		380	239.5
		390	239.6

Suite...

Température du four °C	concentration As_4O_6 ppm	TEMPS SEC	FEM mV
		400	239.7
		410	239.7
		420	239.8
		430	239.9
		440	240
		450	240.1
		460	240.2
		470	240.3
		480	240.4
		490	240.4
		500	240.5
		510	240.6
		520	240.7
		530	240.7
		540	240.8
		550	240.8
		560	240.9
		570	241
		580	241.1
		590	241.1
		600	241.2
		610	241.2
		620	241.3
		630	241.4
		640	241.5
		650	241.5
		660	241.6
		670	241.7
		680	241.7
		690	241.8
		700	241.9
		710	241.9
		720	242
		730	242
		740	242.1
		750	242.2
		760	242.2
		770	242.3
		780	242.3
		790	242.4
		800	242.4
		810	242.5
		820	242.5

Température du four °C	concentration As_4O_6 ppm	TEMPS SEC	FEM mV
		830	242.6
		840	242.6
		850	242.7
		860	242.8
		870	242.8
		880	242.9
		890	242.9
		900	243
		910	243
		920	243.1
		930	243.2
		940	243.2
		950	243.3
		960	243.3
		970	243.4
		980	243.4
		990	243.5
		1000	243.5
		1010	243.6

TABLEAU IV.11 - Analyse de la deuxième loi sur l'arséniate de cuivre.

Température four °C	concentration log(atm)	FEM (mV)	log(Pas4o6) log(atm)	ln(K)	1/T (1/K)
665	-4.44	496.1	-22.9	-27.9	0.001065
684.5	-4.45	499.1	-22.6	-27.6	0.001044
698.3	-4.42	490.9	-22.0	-26.9	0.001029
706.5	-4.45	476.6	-21.4	-26.2	0.001020
729	-4.41	441.2	-19.7	-24.3	0.000997
729.4	-5.65	407.1	-19.8	-24.3	0.000997
742.8	-5.67	387	-18.9	-23.4	0.000984
707.1	-5.69	437.4	-21.2	-26.0	0.001020

régression pour l'analyse deuxième loi sur le Cu

Regression Output:

Constant	28.19
Std Err of Y Est	0.536903
R Squared	0.894338
No. of Observations	5
Degrees of Freedom	3

X Coefficient(s) -53074. ceci mene a une valeur de DH=441553 J
Std Err of Coef. 10532.4151371

Regression Output:

Constant	49.03
Std Err of Y Est	0.012748
R Squared	0.999954
No. of Observations	3
Degrees of Freedom	1

X Coefficient(s) -73552. ceci mene a une valeur de DH =611484 J

analyse de deuxième loi sur l'arseniate de Ni

Température four °C	concentration log(atm)	FEM (mV)	$\log(P_{As_4O_6})$ log(atm)	ln(K)	1/T (1/K)
687.3	-5.68	334.6	-17.8	-22.1	0.001041
669.3	-5.67	370.4	-19.3	-23.8	0.001061
746.4	-5.65	305.6	-16.1	-20.1	0.000980
767	-5.65	283.9	-15.1	-19.0	0.000961
767	-4.41	328.2	-15.4	-19.3	0.000961
747.4	-4.44	347.6	-16.3	-20.3	0.000979
737.6	-4.43	345.6	-16.3	-20.4	0.000989
714.7	-4.46	376.4	-17.7	-22.0	0.001012
690.8	-4.40	397.2	-18.7	-23.1	0.001037
790.3	-4.43	293.3	-14.0	-17.7	0.000940

régression pour l'analyse de deuxième loi sur le Ni

Regression Output:

Constant	23.5
Std Err of Y Est	0.467422
R Squared	0.968241
No. of Observations	4
Degrees of Freedom	2

X Coefficient(s)	-44302
Std Err of Coef.	5673.3994309

ceci mène à une valeur DH= 366 000 J

Regression Output:

Constant	33.6
Std Err of Y Est	0.233365
R Squared	0.988186
No. of Observations	6
Degrees of Freedom	4

X Coefficient(s)	-54793
Std Err of Coef.	2995.5137002

ceci mène à une valeur de DH= 449 000 J

ANNEXE IV-12 Calcul de la concentration d'As_4O_6 côté travail

(méthode du zéro)

Pour la cellule suivante:

Pt,air, AS_4O_6(g) || electrolyte || MO, $M_3(AsO_4)_2$, air ,Pt

Les calculs qui suivent sont basés sur le fait qu'à température constante la relation linéaire qui résultent n'est fonction que des concentrations de As_4O_6 de part et d'autre de l'électrolyte. (cf eq.7.4)

Les pentes de régression sur ces données (cf tableau IV.8) correspondent à la relation théorique (RT/nF), il y a 10 à 15 % d'écart entre l'expression théorique et expérimentale.

Dans le tableau qui suit le calcul de ΔG est effectué point par point, on peut l'effectuer à l'aide de la régression pour une valeur moyenne plus stable.

Tableau IV.12 Calculs effectués sur l'arséniate de cuivre.

Température du four °C	$\log PAs_4O_6$ (atm) réf.	FEM (mV)	$\log PAs_4O_6$ (atm) trav.	ΔG
	-7.06	410.3	-16.7	-163744.
	-6.52	435	-16.7	-164136.
	-5.64	448.5	-16.2	-159001.
674	-5.85	446.7	-16.4	-160557.
	-5.25	473	-16.4	-160669.
	-5.52	471.5	-16.6	-162828.
	-4.52	486.7	-16.0	-156961.
	-3.80	500.7	-15.6	-153476.
	-4.01	485.9	-15.4	-152261.
713.8	-4.88	466.9	-15.9	-156054.
	-3.30	509.9	-15.3	-150893.
	-3.58	501.5	-15.4	-151658.
	-4.59	468.6	-15.6	-153759.
	-4.45	471.6	-15.5	-153155.
695	-5.95	460.9	-16.8	-164442.
	-5.39	475.5	-16.6	-162553.
	-5.37	476.9	-16.6	-162641.
	-4.74	489.8	-16.3	-159673.
	-4.78	497.7	-16.5	-161743.
664	-4.80	497	-16.5	-161723.
	-4.20	506.8	-16.1	-158358.
	-6.06	469.5	-17.1	-167296.
	-6.04	468.2	-17.0	-166829.
	-5.66	466.1	-16.6	-162969.
	-6.02	453.4	-16.7	-163485.
	-5.68	466.2	-16.6	-163136.
	-4.24	498.9	-16.0	-157032.
	-4.85	487.6	-16.3	-160173.
	-4.44	496.1	-16.1	-158315.

Annexe IV-13 Autre traitement possible pour les données de la section IV-12

L'évaluation de l'expression suivante :

$$\ln PAS_4O_6 = a/T + b \qquad (IV.13.1)$$

pour la décomposition de l'arséniate à PO_2=0.21 atm et a_{MO}= 1 être déduite grâce aux régression sur les points expérimentaux présenté à l'annexe IV.8. En effet la constante de la droite de régression :

$$FEM = pT + c$$

est égale à:

$$c = \frac{RT}{nF} \ln PAs_4O_6{}_{TRAV} \qquad (IV.13.2)$$

d'après l'équation 7.4.

A l'aide de deux droites indépendantes on peut donc évaluer les deux constantes a et b de l'équation IV.13.1 et ainsi dériver une expression pour la pression partielle d'As_4O_6 à l'équilibre dans les conditions particulières de l'expérimentation.

$$\ln PAs_4O_6 = 3.2\times10^4/T - 19.8$$

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL
3 9334 00290809 1