

Systemes à tension de vapeur non négligeable : diagrammes T-v et p-T de l'adamantane

P. Espeau et R. Céolin

Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris V, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 4 avenue de l'Observatoire, 75006 Paris, France

Abstract: A DSC method, designed to determine the melting enthalpy of compounds with non-negligible vapour pressure, is applied to adamantane. This method, based upon the linear dependence of the melting-related thermal effect with the specific volume v , is used to construct the T- v diagram of adamantane through which a melting enthalpy, at the triple point conditions, $\Delta_{\text{fus}}H$ of $+(12,4 \pm 0,3)$ kJ.mol⁻¹ at $T_{\text{fus}} = (543 \pm 2)$ K is obtained. Also, the specific volume of the vapour phase is extrapolated to $(52,7 \pm 1,5)$ cm³.g⁻¹. With this information, a more general description of the p-T diagram for adamantane is put forward.

1. INTRODUCTION

Une méthode précédemment utilisée pour déterminer l'enthalpie de fusion de l'arsenic [1] est ici appliquée au cas de l'adamantane.

L'adamantane (tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]décane), C₁₀H₁₆, subit, à T=208,6K [2], une transformation d'une phase quadratique S_{II} (P $\bar{4}$ 2₁c, a = 6,641 Å et c = 8,875 Å à T=208,6K [3]) vers une phase plastique cubique S_I (Fm3m, a = 9,42 Å à 293 K [4]) avant de fondre à 543K.

Les analyses DSC ont été effectuées à l'aide d'un analyseur thermique TA 2000 (TA Instruments) et d'un DSC7 (Perkin-Elmer), à une vitesse de 5K/min. Les creusets en acier haute pression Setaram et Perkin-Elmer (de volume interne de 30 μ L) ont été remplis avec des masses d'adamantane allant de 0,67 et 26,97 mg.

2. METHODE

Le diagramme T- v présenté à la Figure 1 montre comment le point triple dans une représentation p-T devient un palier horizontal dans le plan T- v . Un diagramme de Tammann peut alors être associé au "segment triple" A-E-B.

En considérant le rapport $V/m = v$ entre le volume interne total de la capsule DSC et la masse d'échantillon, *i.e.* le volume spécifique de la matière hétérogène, l'enthalpie de fusion peut alors être extrapolée à v_L (*i.e.* la valeur de v au point E). Les points A, E et B correspondent respectivement aux volumes spécifiques des phases solide, liquide et vapeur aux conditions du point triple.

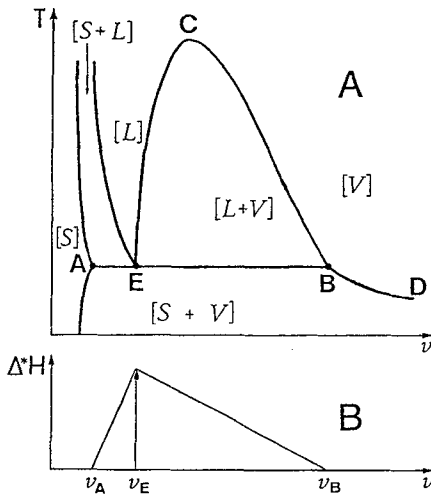


Figure 1 : A : représentation schématique dans le plan T-v d'un point triple,
B : diagramme de Tammann associé au segment AEB

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Diagramme T-v

Trois types de courbes DSC sont obtenus en fonction du rapport V/m (Figure 2) au voisinage du point triple :

A- A faible V/m : le segment EB est traversé.

B- A V/m suffisamment grand : la courbe BC de la Figure 1 est traversée après le palier EB.

C- A V/m très grand ($> 52,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) : il n'y a plus de traversée du palier AEB, c'est la partie BD de la Figure 1 qui est franchie.

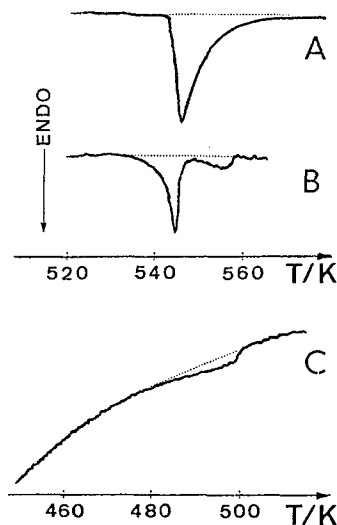


Figure 2 : Types de courbes DSC obtenues pour 3 valeurs différentes de V/m.

Le résultat des 27 expérimentations DSC est représenté sur le diagramme T- v de la Figure 3. La température de fusion au point triple S_I -L-V est de (543 ± 2) K. La courbe de Tammann de la Figure 4 correspond à l'effet thermique Δ^*H relatif à la traversée du segment E-B de la Figure 3. L'évolution linéaire de Δ^*H en fonction de V/m est représentée par :

$$\Delta^*H = -1,765 \times (V/m) + 93,080 \quad (r^2 = 0,994) \quad (1)$$

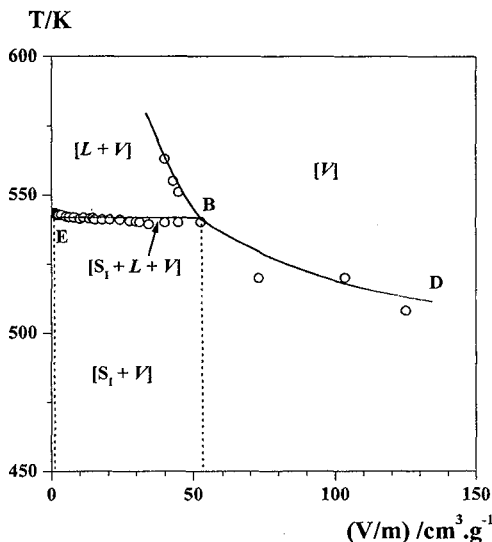


Figure 3 : Diagramme T- v de l'adamantane tracé à partir des points expérimentaux

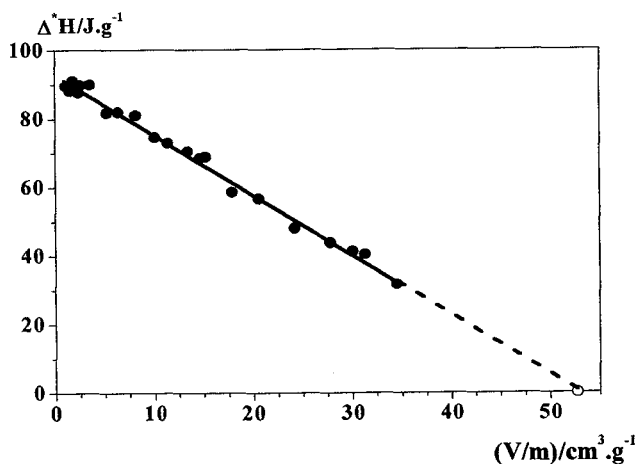


Figure 4 : Courbe de Tammann correspondant à la traversée du segment EB de la Figure 1

Le volume spécifique (v_v) de la vapeur saturante à la température de fusion est obtenu pour $\Delta^*H = 0$ (point B) et a été trouvé, d'après l'équation (1), égal à $52,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Ceci conduit à une masse molaire de $150,54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (au lieu de $136,24 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), assumant que l'adamantane se comporte comme un gaz parfait et que la pression au point triple est 569048 Pa (d'après l'équation 5 du tableau 1). L'enthalpie de fusion, $\Delta_{\text{fus}}H$, peut être calculée au point E à partir de l'équation (1) en déterminant, au préalable, le volume spécifique du liquide au point E (v_L) d'après [5, 6], $v_L = 1,056 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ($143,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Le calcul donne $\Delta_{\text{fus}}H = +91,20 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ($+12,43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

3.2 Diagramme p-T

L'existence de deux polymorphes (S_I and S_{II}) de l'adamantane entraîne celle de quatre points triples : S_I - L - V (point 1), S_I - S_{II} - V (point 2), S_I - S_{II} - L (point 3) et S_{II} - L - V (point 4). Le tableau 1 résume l'ensemble des équations ayant servi à la construction du diagramme p-T, certaines de ces équations ayant été réajustées en tenant compte de la valeur $\Delta_{\text{fus}}H = +12,43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Tableau 1 : Equations des différents équilibres obtenus pour la construction du diagramme p-T.

N° eq.	Equilibres	Equations obtenues	Ref.
2*	S_I - L	$p/\text{kbar} = 2,392 \times [((T/\text{K})/541)^{8,493} - 1]$	[5]
3**	S_I - L	$p/\text{Pa} = 194,64 \times 10^5 \times (T/\text{K}) - 11,752 \times 10^9$ ($r^2 = 0,989$)	[5]
4***	S_I - V	$p/\text{Pa} = 20,054 \times 10^{10} \times e^{-6935,5/(T/\text{K})}$ ($r^2 = 0,997$)	[7]
5	L - V	$p/\text{Pa} = 1,277 \times 10^{10} \times e^{-5440,2/(T/\text{K})}$	
6	S_I - S_{II}	$p/\text{Pa} = (51 \times 10^5 \times (T/\text{K})) - 1,064 \times 10^9$	[5, 8, 9]
7	S_{II} - V	$p/\text{Pa} = 14,033 \times 10^{11} \times e^{-7341,4/(T/\text{K})}$	
8	S_{II} - L	$p/\text{Pa} = 8,04 \times 10^6 \times (T/\text{K}) - 3,253 \times 10^9$	

* : courbe obtenue pour des pressions allant jusqu'à 25kbars.

** : Ajustement à partir des valeurs expérimentales données dans [5].

*** : Paramétrage obtenu à partir des valeurs recommandées par [7],

6935,5 est le rapport entre l'enthalpie de sublimation et la constante R du gaz parfait.

Ceci conduit à $\Delta_{\text{sub}}H = +57,66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et à $\Delta_{\text{vap}}H = +45,23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, à 543 K, d'après :

$$\Delta_{\text{sub}}H(S_I) = \Delta_{\text{fus}}H + \Delta_{\text{vap}}H.$$

On peut alors calculer l'enthalpie de sublimation de la phase S_{II} :

$$\Delta_{\text{sub}}H(S_{II}) = \Delta_{\text{sub}}H(S_I) + \Delta_{\text{trans}}H(S_{II} \rightarrow S_I) \text{ avec } \Delta_{\text{sub}}H(S_I) = +2,75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ d'après [8].}$$

Ainsi : $\Delta_{\text{sub}}H(S_{II}) = +61,04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

L'ensemble de ces résultats permet de tracer le diagramme p-T représenté sur la Figure 5. L'intersection de ces courbes prises trois à trois donne la position des quatre points triples (3 stables et un métastable) répertoriés dans le tableau 2.

Ce diagramme est topologiquement identique à celui du dimorphisme du soufre comportant trois points triples stables et un point triple métastable.

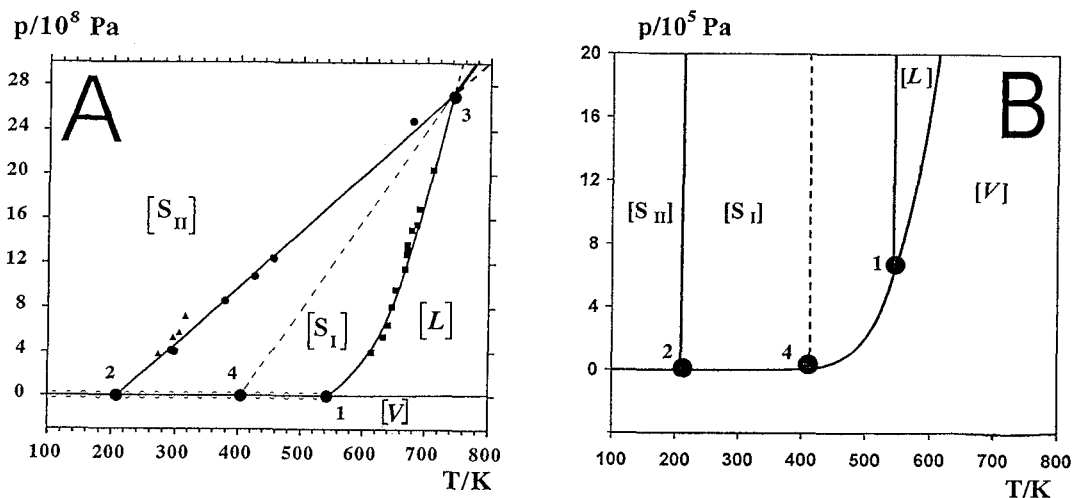


Figure 5 : A : Représentation du diagramme expérimental p-T de l'adamantane avec localisation des 4 points triples.

Points expérimentaux : ■ d'après [5], ● d'après [8], ▲ d'après [9], ○ d'après [7]

B : Agrandissement de la partie basse pression.

(les équilibres métastables sont représentés en pointillés).

Tableau 2 : Coordonnées approchées des quatre points triples dans le diagramme p-T

	T/K	P/Pa
S _I -L-V (1)	543	$5,7 \times 10^5$
S _I -S _{II} -V (2)	209	73×10^{-5}
S _I -S _{II} -L (3)	744	$27,3 \times 10^8$
S _{II} -L-V (4)	405	19×10^3

S_{II}-L-V est le point triple métastable.

Références

- [1] Rouland J. C., Céolin R., Souleau C. and Khodadad P., *J. Thermal Anal.* **23** (1982) 143-151.
- [2] Chang S.S. and Westrum Jr. E.F., *J. Phys. Chem.* **64** (1960) 1547-1551.
- [3] Mirskaya K.V., *Kristallografiya*, **8** (1963) 225.
- [4] Tonkov E. Yu., *High Pressure Phase Transformations Handbook*, vol. 1 (Gordon and Breach Science Publishers, Philadelphia, 1992) pp. 156-157.
- [5] Pistorius C.W.F.T. and Resing G.C., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **5** (1969) 353-361.
- [6] Amoureux J.P., Bee M. and Damien J.C., *Acta Cryst.* **B36** (1980) 2633-2636.
- [7] Mokbel I., Růzicka K., Majer V., Růzicka V., Ribeiro M., Jose J. and Zábřanský M., *Fluid Phase Equilibria* **169** (2000) 191-207.
- [8] Pistorius C.W.F.T. and Snyman H.C., *Z. Phys. Chem.* **43** (1964) 278-281.
- [9] Hara K., Katou Y. and Osugi J., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54** (1981) 687-691.