

50376
1965
94



50376
1965
94

UNIVERSITE DE LILLE
FACULTE DES SCIENCES

Mémoire

pour l'obtention du

DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES

ETUDE A HAUTE RESOLUTION DU SPECTRE RAMAN DU
CHLORE ET DE SES SOLUTIONS DANS LE TRICHLORURE
D'ARSENIC A DIFFERENTES TEMPERATURES

par Francis WALLART

Jury :

M. LUCQUIN	Président.
M. BECART	} Examineurs
M. DELHAYE	

Date de soutenance 28 avril 1965

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Raman de l'Institut de Chimie de Lille, sous la direction de Mademoiselle Delwaulle, Professeur, dont j'honore ici la mémoire et qui ne cessa de me témoigner sa bienveillante attention et ses nombreux encouragements et Monsieur Delhaye, Maître de Conférences, à qui je tiens à exprimer mes sentiments de vive gratitude.

ETUDE A HAUTE RESOLUTION DU SPECTRE RAMAN DU CHLORE
ET DE SES SOLUTIONS DANS LE TRICHLORURE D'ARSENIC A
DIFFERENTES TEMPERATURES

INTRODUCTION

L'existence du pentachlorure d'arsenic n'a pu être prouvée avec certitude. En effet les nombreuses expériences de combinaison du chlore au trichlorure d'arsenic ont abouti à des résultats contradictoires.

L'une des publications (1) relatives à la courbe de température de solidification commençante des mélanges AsCl_3 et Cl_2 signale un point anguleux d'abscisse 66,7 % de mole de chlore et d'ordonnée -50°C (fig.1) qui peut faire croire à une combinaison binaire $\text{AsCl}_3, \text{Cl}_2$.

Nous avons donc repris cette étude grâce à l'effet Raman, méthode qui doit permettre l'identification des molécules présentes dans le milieu réactionnel.

Nous avons fait des essais à différentes températures et plus particulièrement à très basse température où cette molécule a le plus de chance d'être stable. Nous avons été amenés à réaliser plusieurs montages pour différentes gammes de températures et à employer des spectrographes très dispersifs pour analyser le spectre complet avec une très bonne résolution.

Au cours de ces recherches, cet ensemble nous a permis d'approfondir l'étude des spectres du chlore et du chlorure d'arsenic.

Le spectre du chlore solide, liquide et gazeux s'est avéré en lui-même très intéressant. En effet les

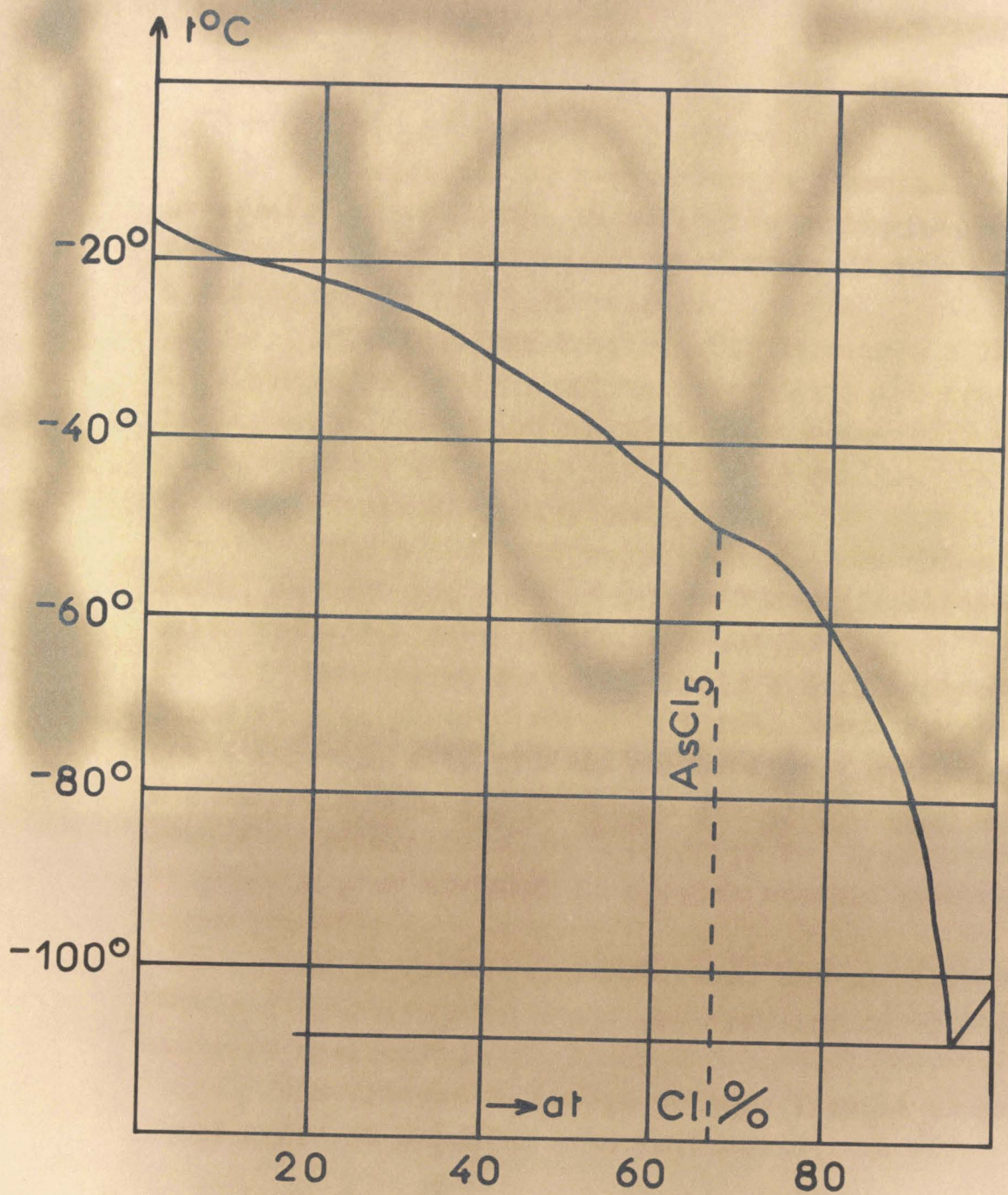


fig 1

molécules diatomiques Cl_2 offrent un des très rares exemples où il est possible d'observer l'effet Raman du second ordre, c'est-à-dire les transitions à partir d'un niveau d'énergie de vibration supérieur au niveau fondamental.

De plus, le montage à température variable offre d'autres possibilités :

- Etude de la même espèce chimique sous ses différents états physiques.
- Modification de la distribution thermique des populations sur les niveaux d'énergie de vibration .
- Observation du spectre de molécules, à l'état liquide ou solide, stables seulement aux très basses températures.

Le présent mémoire comprendra les chapitres suivants:

- 1). - Montage pour l'étude de l'effet Raman de produits dangereux à différentes températures (page 3).
- 2). - Effets isotopiques dans les molécules de chlore (page 7).
- 3). - Structure des raies de vibration et anharmonicité de la molécule. (page 9).
- 4). - Etude du chlorure d'arsenic liquide et solide (page 19).
- 5). - Etude des mélanges du chlore et du chlorure d'arsenic (page 20).

Chapitre I

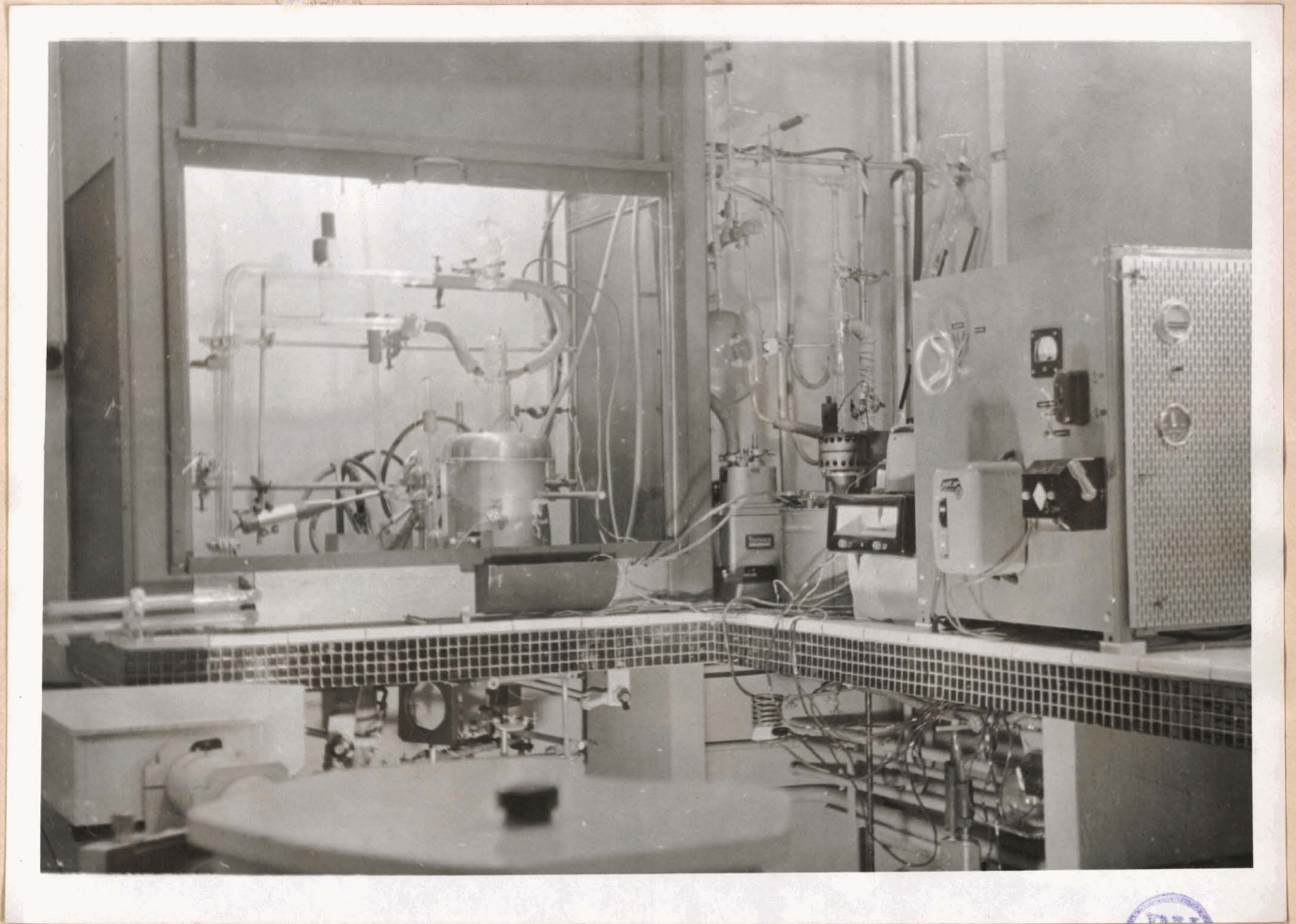
MONTAGES POUR L'ETUDE DE L'EFFET RAMAN DE PRODUITS DANGEREUX A DIFFERENTES TEMPERATURES

1). - SOURCE DE LUMIERE -.

Le montage comporte une lampe à mercure, hélicoïdale à courant continu d'une puissance de 2kW. Un réflecteur chromé l'entoure afin d'augmenter la lumière utile. L'allumage de la lampe est facilité par suite d'un préchauffage de la cathode et du serpentin, et par la présence d'un igniteur isolé, lequel favorise la création d'une tache cathodique à la surface du mercure (2).

Dans l'axe de la source se place l'échantillon contenu dans un tube vertical de verre "Pyrex", maintenu à une température choisie entre -180°C à $+200^{\circ}\text{C}$, grâce à une jaquette thermostatée.

La lumière diffusée par échantillon est extraite par une fenêtre plane ou sphérique située à la partie inférieure et renvoyée vers la fente du spectrographe par un prisme à réflexion totale. L'ensemble placé dans une sorbonne ventilée, permet l'étude de produits dangereux. Une prise d'air frais située à la partie inférieure assure le refroidissement de la lampe (fig.2). La ventilation forcée de la sorbonne évacue l'air chaud.



BU
LILLE

fig.2

2). - MONTAGE POUR DES TEMPERATURES COMPRISES ENTRE 20°C ET +200°C.-

a) Cas des liquides : (fig.3).

Une pompe immergée dans un thermostat assure une circulation d'huile aux silicones dans une enceinte annulaire, placée autour du tube Raman. Entre cette enceinte et la lampe hélicoïdale se trouvent deux compartiments annulaires, l'un contient une solution concentrée de nitrite de sodium jouant le rôle de filtre absorbant l'ultraviolet, dans l'autre circule l'eau de refroidissement.

b) Cas des gaz : (fig.4).

Le dispositif est semblable au précédent, cependant il faut éviter que la lumière excitatrice provenant de la lampe puisse atteindre le spectrographe soit directement, soit par diffusion ou réflexion sur les parois.

Dans ce but, nous avons placé une série d'écrans noirs, parallèles, de forme annulaire et centrés sur l'échantillon. L'éclairement de la fenêtre de sortie s'évite en resserrant les écrans dans la partie inférieure. Pour réduire l'encombrement de l'ensemble, il nous a paru commode de placer ces écrans dans la circulation d'huile.

Lorsqu'on veut étudier la vapeur d'un composé peu volatil, la cuve à gaz communique par sa partie supérieure avec un compartiment, maintenu à une température légèrement inférieure à celle du thermostat, qui fixe la valeur de la tension de vapeur.

Un réchauffeur évite la condensation de gouttes liquides sur la face de sortie de la cuve.

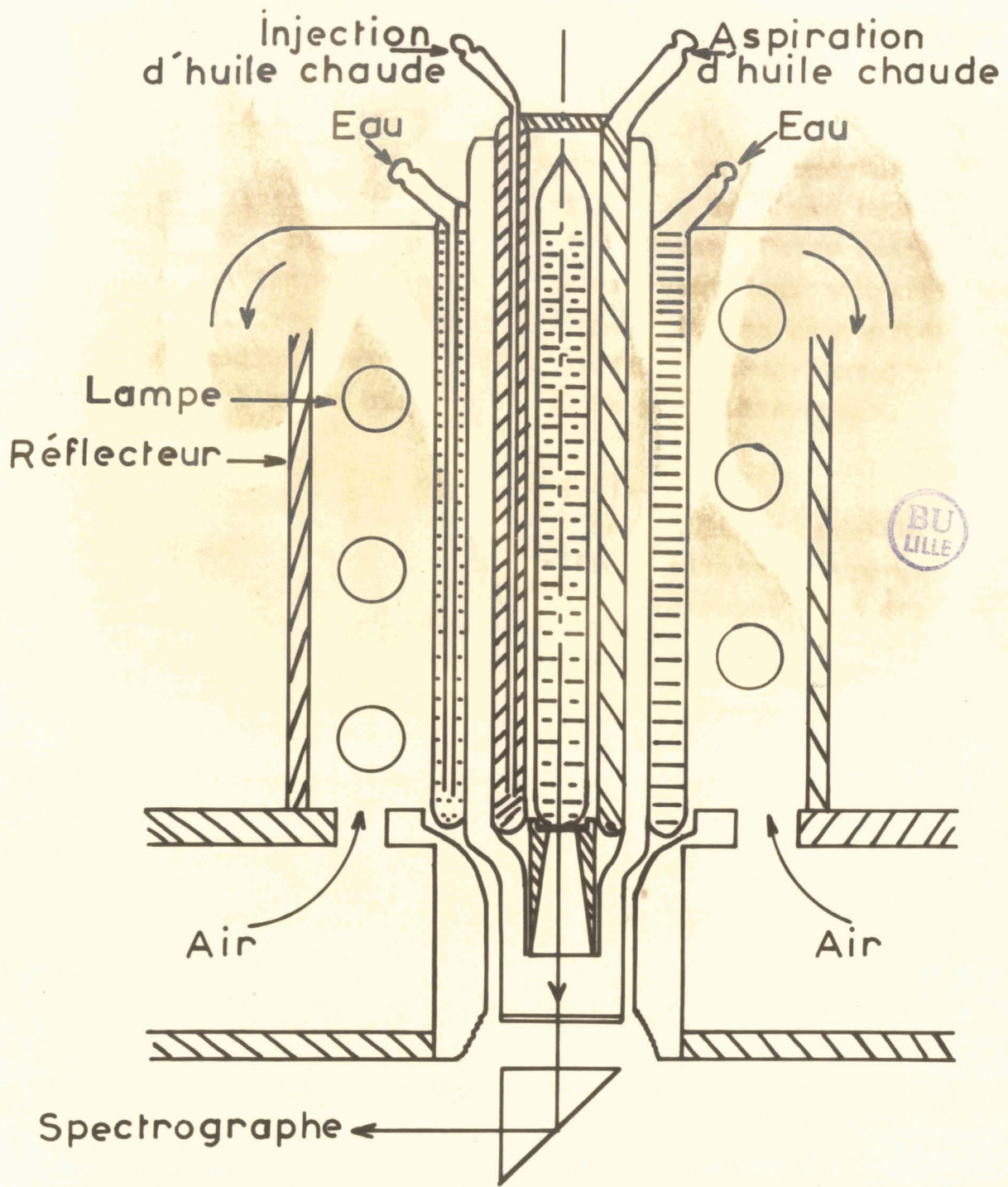


fig 3

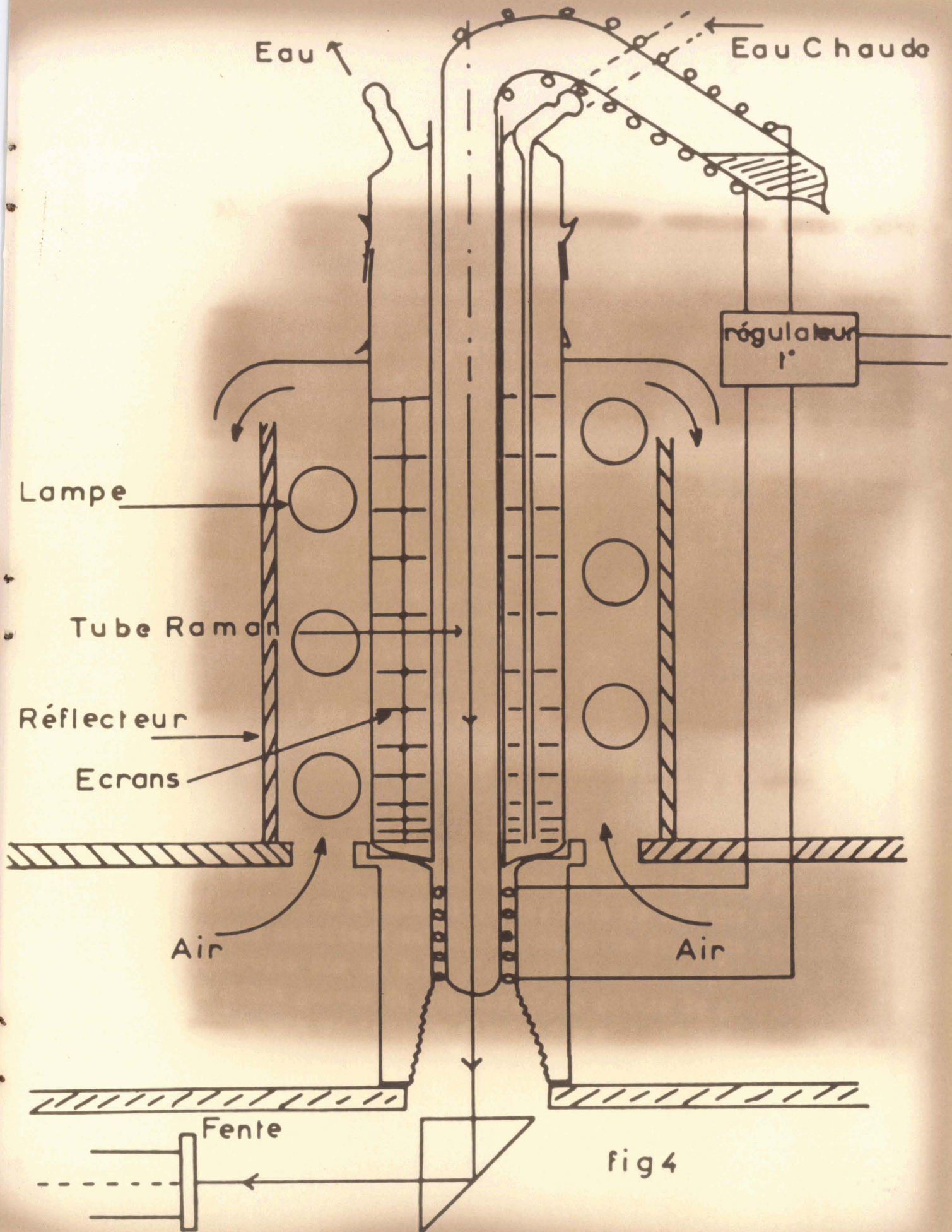


fig 4

3). - MONTAGE POUR DES TEMPERATURES COMPRISES ENTRE -30°C ET $+20^{\circ}\text{C}$ - . (fig.5).

Dans le bac accumulateur d'un thermostat "ultra-cryomat" refroidi par un groupe frigorifique est placée une pompe double corps ; l'un de ses étages refoule de l'alcool refroidi vers la jaquette qui entoure l'échantillon, l'autre étage, placé sur le retour du liquide, compense les pertes de charge dans les tuyaux.

L'alcool refroidi, circule entre le groupe frigorifique et la source Raman dans des tubes de verre à double paroi entre lesquelles on maintient un bon vide grâce au groupe de pompage utilisé par ailleurs, pour la lampe à vapeur de mercure. Ce montage réduit au maximum l'apport de calories extérieures. Nous avons constaté l'apparition de bulles dans le circuit ; pour éviter que ces bulles ne limitent beaucoup le débit, nous avons placé au point le plus haut un piège à bulles isolé thermiquement.

4). - MONTAGE POUR DES TEMPERATURES DE 0°C A 180°C . -

a) Schéma d'ensemble : (fig.6)

Dans l'enceinte isolée thermiquement où est placé le tube Raman, nous injectons de l'azote froid obtenu par vaporisation d'azote liquide. Dans ce but une pompe à palettes maintient en dépression cette enceinte reliée au réservoir par un tube plongeur. Une vanne réglable limite le débit gazeux du circuit. Pour éviter le grippage de la pompe, une résistance électrique réchauffe fortement l'azote

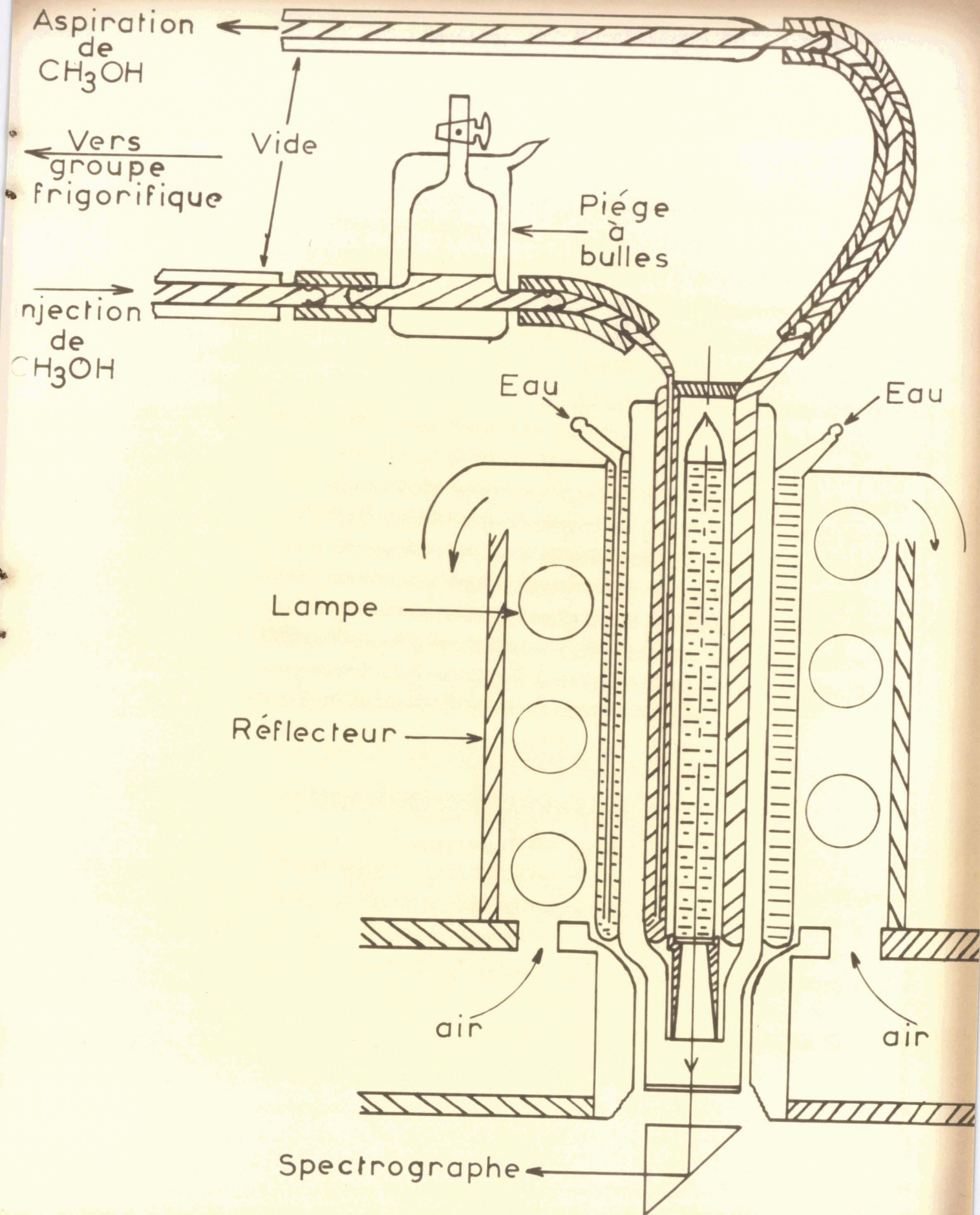


fig 5

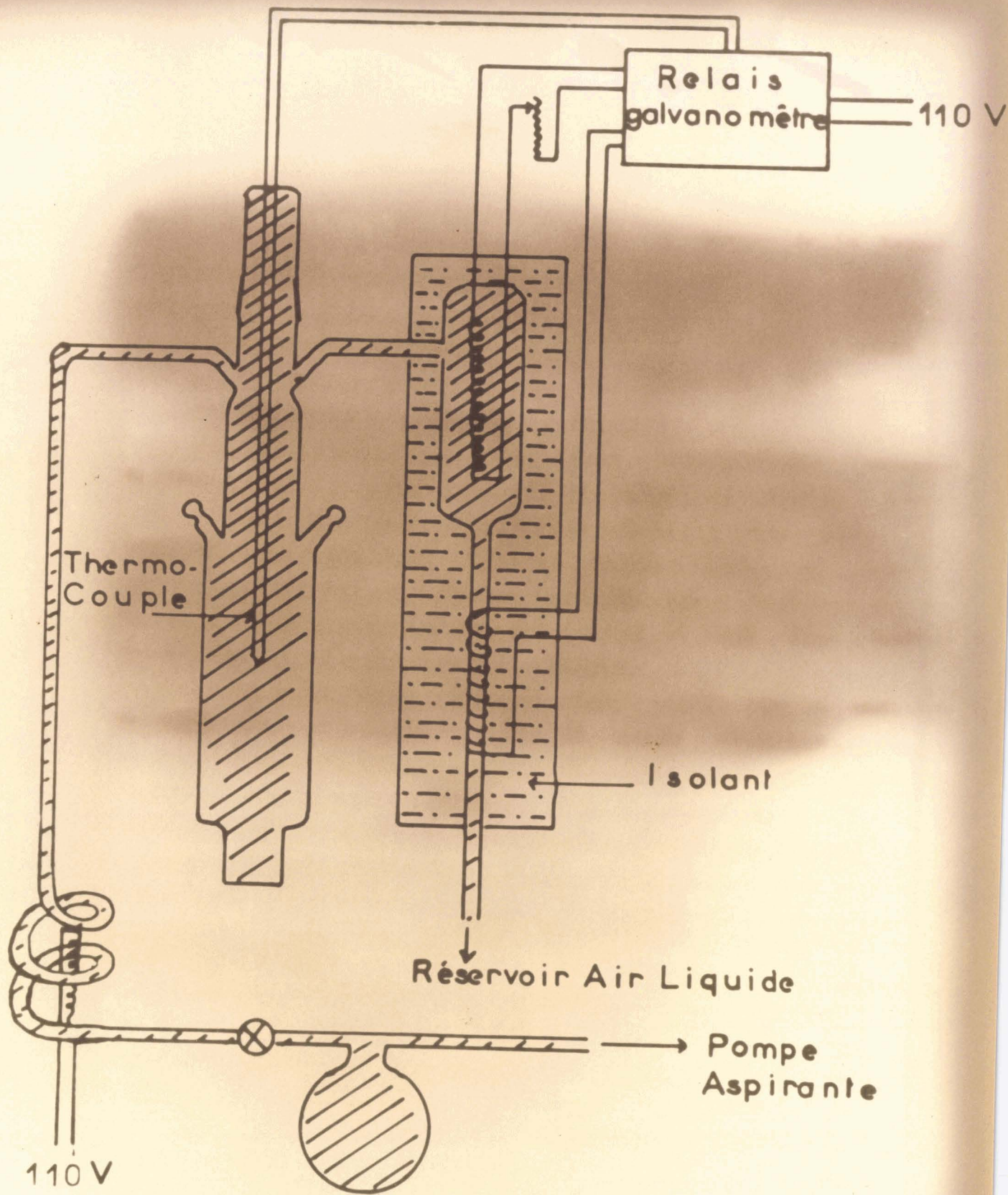


fig 6

froid quittant la jaquette. L'organe de mesure de la température consiste en une chaîne de thermocouples en contact avec l'échantillon. Un relais galvanométrique très sensible, qui agit sur deux réchauffeurs d'inertie thermique différente, permet la régulation de la température (3).

b) Détail de l'enceinte : (fig.7).

Une circulation d'eau évite l'échauffement excessif du bloc à basse température par la lampe qui dissipe 2 kW.

Un vase Dewar transparent isole le tube Raman. Il comporte à sa base deux fenêtres planes soudées qui permettent de recueillir la lumière diffusée par l'échantillon. Un petit réchauffeur entourant la base du vase Dewar empêche le givrage de la face optique externe.

Le tube Raman baignant dans l'azote gazeux améliore la régulation en jouant le rôle de volant thermique.

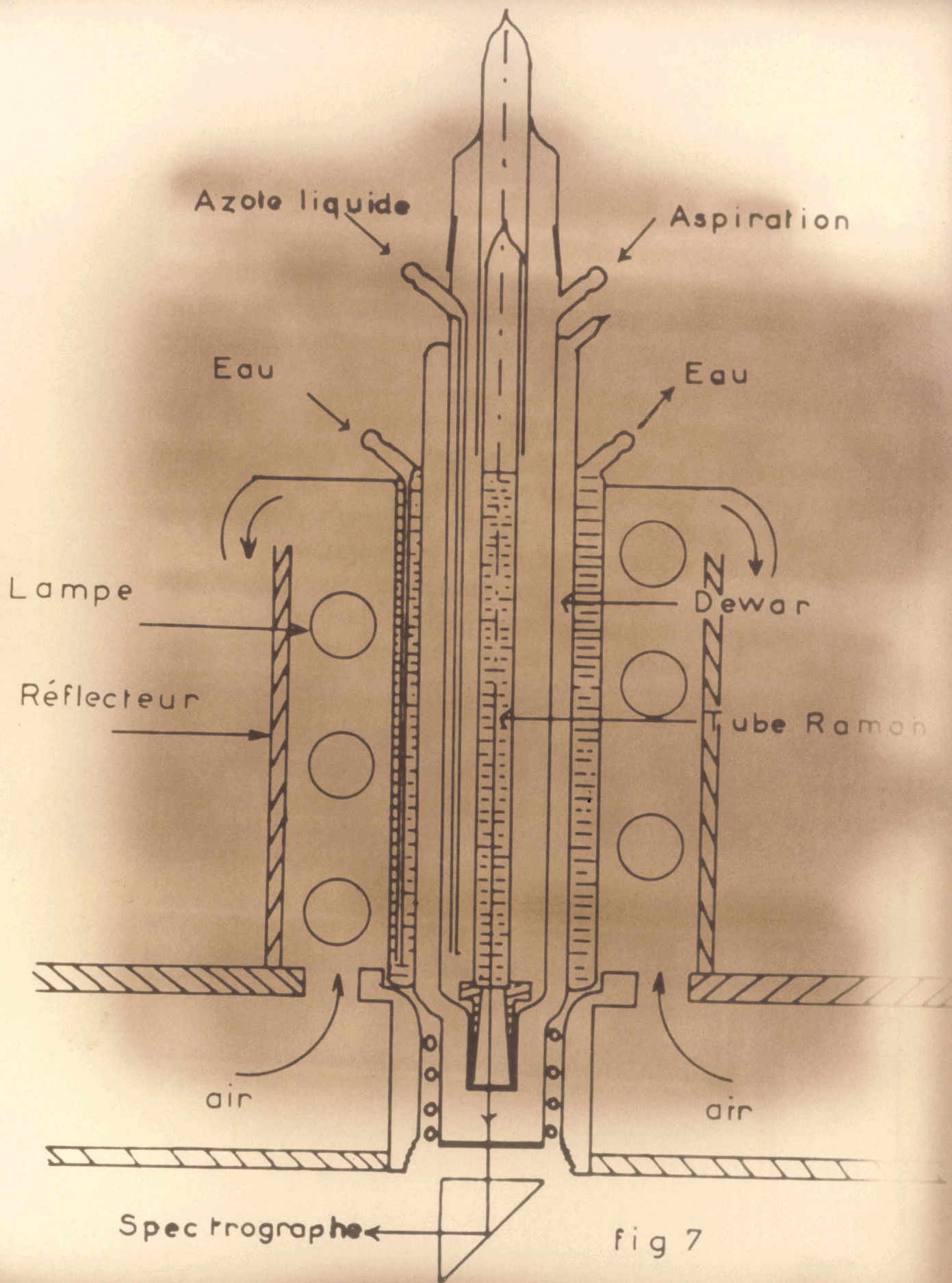


fig 7

Chapitre II

EFFETS ISOTOPIQUES DANS LES MOLECULES DE CHLORE

a) Chlore liquide :

Nous avons enregistré (4) les vibrations fondamentales des trois molécules $^{35}\text{Cl}_2$, $^{35}\text{Cl} \ ^{37}\text{Cl}$, $^{37}\text{Cl}_2$ dont l'abondance naturelle est respectivement de 9,6 et 1. Etant donnée la coloration jaune du chlore, nous choisissons comme radiation excitatrice la raie 5460 \AA du mercure. Le spectrographe employé (5) comporte un réseau de diffraction de 2160 traits/mm, il est muni d'un objectif Huet à trois lentilles de 470 mm de distance focale et d'ouverture effective F/7.

La dispersion réciproque atteint $25 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ vers 5500 \AA avec une excellente résolution.

Avec des plaques photographiques Eastmann Kodak 103aD, le temps de pose est de l'ordre de 3 à 4 heures. La figure 8 montre un enregistrement au microdensitomètre Joyce (rapport de grandissement 200) du chlore liquide. Nous avons constaté la grande finesse des trois raies correspondant à l'effet isotopique et avons vérifié que les intensités de ces raies sont dans les mêmes rapports que les abondances isotopiques.

Tableau des fréquences de vibrations

Molécules	$^{35}\text{Cl}_2$	$^{35}\text{Cl} \ ^{37}\text{Cl}$	$^{37}\text{Cl}_2$
$\Delta G_1 \text{ cm}^{-1}$ $\bar{2}$	548,9	541,6	533,8

Cl₂ liquide

T=23°C

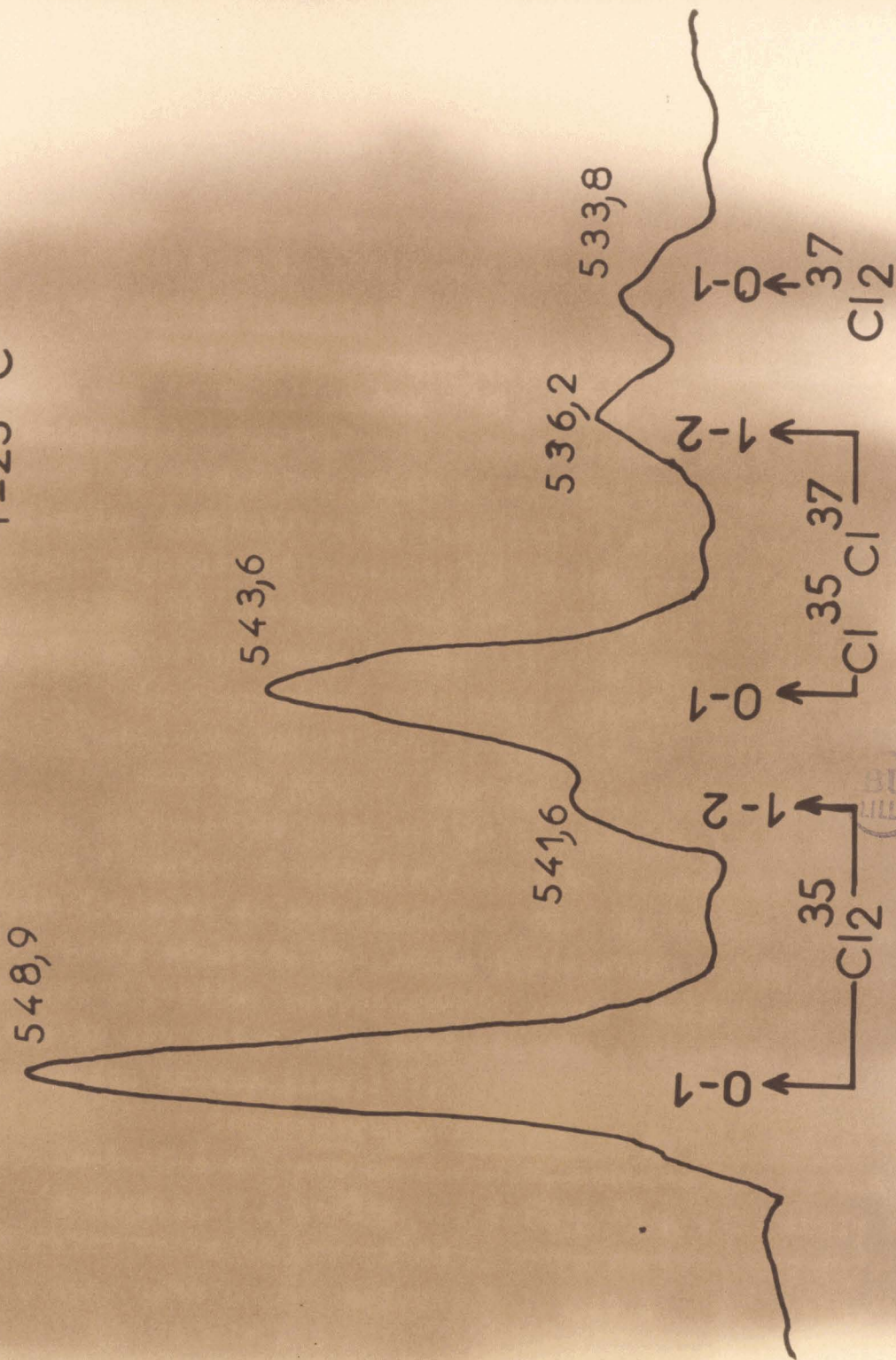


fig 8

Nous avons remarqué un léger abaissement de la fréquence quand la température décroît ainsi qu'une diminution de la largeur des raies (10) (courbe 9).

b) Chlore solide :

Le spectre Raman des solides polycristallins est très difficile à mettre en évidence à cause de l'importance de la lumière diffusée par de multiples interfaces. Cette lumière renforce exagérément la raie excitatrice, les "ghosts" du réseau et voile la plaque photographique.

Cela nous oblige à utiliser un prémonochromateur à prisme (6) dont la fente de sortie se confond avec la fente d'entrée du spectrographe. Deux lèvres à réglage indépendant dont on choisit les courbures selon le domaine spectral étudié, constituent la fente d'entrée du prémonochromateur. Chacune de ces lèvres courbes est conjuguée de la fente fine du spectrographe pour une longueur d'onde déterminée et joue le rôle d'un filtre optique "passe bas" ou "passe haut". Ce montage n'admet dans le spectrographe que l'intervalle spectral utile et affaiblit fortement les autres radiations (fig.10).

Pour le spectre Raman du chlore solide excité par la raie $5460 \overset{\circ}{\text{Å}}$ à l'arc au mercure, une des lèvres est réglée vers $5465 \overset{\circ}{\text{Å}}$ et l'autre vers $5765 \overset{\circ}{\text{Å}}$. De cette manière les raies verte et orange du mercure se trouvent suffisamment atténuées pour que leurs halos et leurs ghosts n'apparaissent plus sur les clichés.

Variation de $\Delta G^{1/2}$ en fonction de la température

$\Delta G^{1/2}$

550

$^{35}\text{Cl}_2$

liquide

$^{35}\text{Cl} \ ^{37}\text{Cl}$

liquide

solide

535

20

0

-50

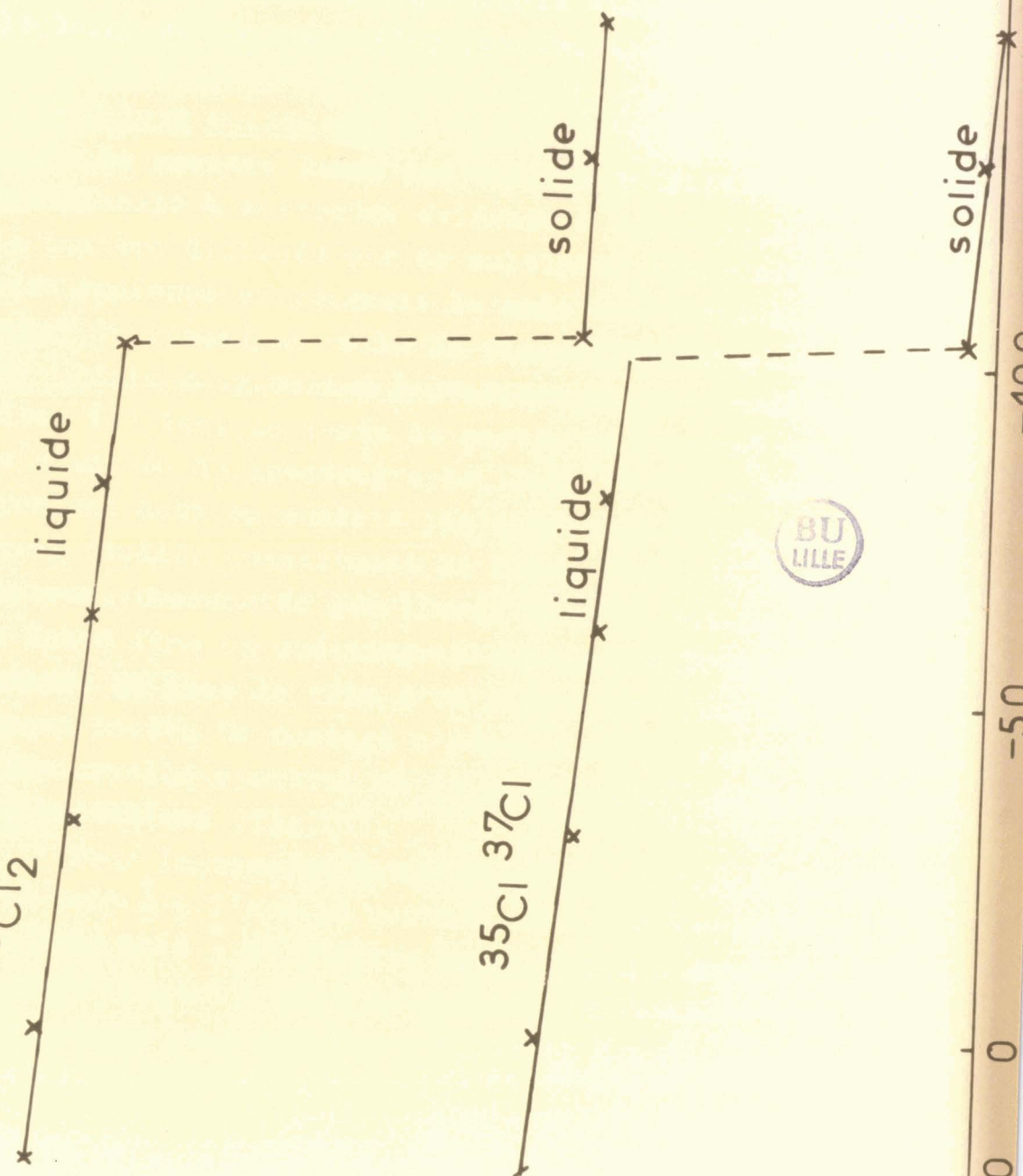
-100

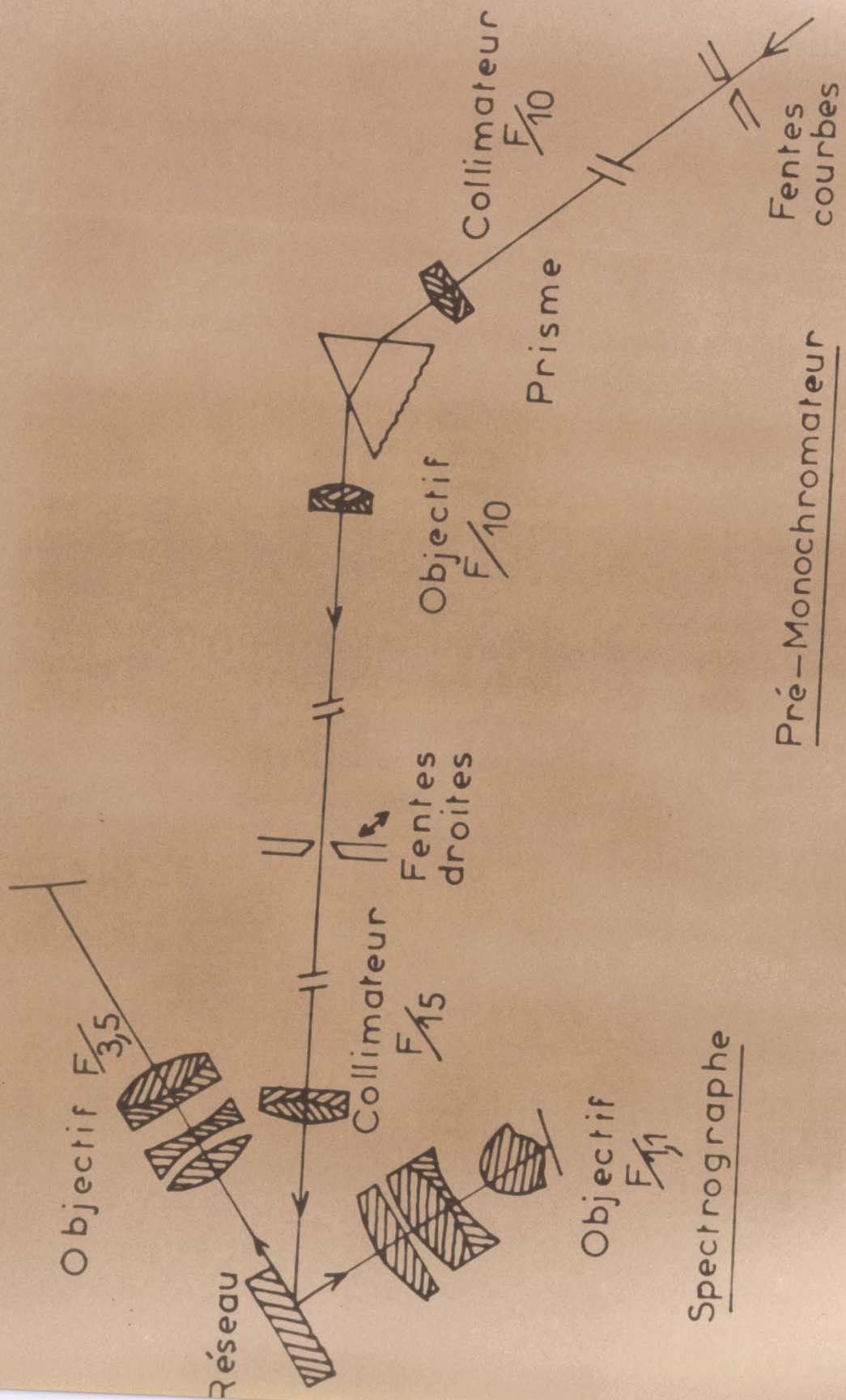
-150

T°C



fig 9





Spectrographe

Pré-Monochromateur

fig 10

Le chlore solide donne un spectre semblable à celui du liquide à très basse température, mais décalé de quelques cm^{-1} vers les basses fréquences (fig.9).

-oOo-

Chapitre III

STRUCTURE DES RAIES DE VIBRATION ET ANHARMONICITE DE LA MOLECULE

Nous avons remarqué que les spectres du chlore liquide obtenus à la température ambiante avec un spectrographe très dispersif étaient différents de ceux obtenus à très basse température. Les raies Raman des différentes molécules de chlore sont accompagnées de composantes de faible intensité (Fig.8). L'hypothèse la plus vraisemblable est d'admettre que le dédoublement est dû à l'anharmonicité de la molécule (7). Pour la commodité de l'exposé, nous rappellerons quelques notions théoriques sur l'oscillateur harmonique et anharmonique (8).

1). - OSCILLATEUR HARMONIQUE - .

Excepté le cas de l'hydrogène, il n'est pas possible de calculer l'énergie de vibration de la molécule diatomique en fonction de la distance interatomique, à cause de l'interaction des électrons en liaison et des noyaux atomiques. De ce fait aucune expression mathématique ne

peut représenter exactement l'énergie de vibration de la molécule.

En première approximation, la molécule diatomique peut être considérée comme un système de deux particules distantes d'une longueur q_0 et reliées entre elles par un ressort, qui vibre harmoniquement quand la molécule est excitée.

Nous remarquons que les vibrations d'une molécule résultent seulement de petites élongations de la liaison autour de la position d'équilibre. Dans l'étude du mouvement vibratoire d'une molécule nous avons surtout besoin d'une expression de l'énergie potentielle au voisinage du minimum. Ces remarques nous amènent à admettre qu'une expression valable de l'énergie potentielle en fonction de q peut être obtenue par un développement en série autour du minimum. Si q est l'élongation de la liaison autour de la position d'équilibre, le développement d'une série de Mac-Laurin pour $q = 0$ donne :

$$U_q = U_{q=0} + \left(\frac{dU}{dq} \right)_{q=0} q + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2U}{dq^2} \right)_{q=0} q^2 + \dots$$

$U_{q=0} = 0$, de plus l'énergie potentielle est au minimum, sa dérivée est nulle.

Dans le cas de l'approximation de l'oscillateur harmonique on se limite au terme du deuxième degré.

$$U_q = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2U}{dq^2} \right)_{q=0} q^2$$

Ce résultat est comparable à ce qu'on aurait obtenu en admettant que la liaison chimique est un ressort qui obéit à la loi de Hooke et où la constante de force k est égale à $\frac{d^2U}{dq^2}$ pour toutes les valeurs de q .

Si on applique ce résultat à l'équation de Schrödinger :

$$-\frac{\hbar^2 d^2 \psi}{8\pi^2 \mu dq^2} + \left(\frac{1}{2} kq^2\right) \psi = \epsilon \psi$$

Les solutions de cette fonction existent pour certaines valeurs de ϵ , caractérisées par le nombre quantique de vibration v .

v peut prendre différentes valeurs 0, 1, 2... Les énergies de ces niveaux exprimées en nombres d'ondes sont données par l'expression :

$$G_v = \frac{\epsilon v}{hc} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi hc} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$v = 0, 1, 2, \dots$$

k = constante de force

$$\mu = \text{masse réduite} = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2}$$

Si l'on pose :

$$\omega = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{exprimé en nombres d'ondes nous obtenons}$$

$$G_v = \omega \left(v + \frac{1}{2}\right).$$

Les niveaux d'énergie de vibration de la molécule sont également espacés. La valeur de l'écart est une propriété de la molécule :

$$G = G_{(v+1)} - G_{(v)} = \omega$$

La molécule vibrante ne peut interagir avec la radiation électromagnétique en donnant l'effet Raman que si une variation de la polarisabilité accompagne la vibration moléculaire. De plus les règles de sélection limitent les sauts à des variations de $v = \pm 1$.

Comme toutes les variations d'énergie sont identiques la raie Raman, Stokes ou anti-Stokes, est unique et résulte de la superposition des différents sauts (fig.11).

2). - OSCILLATEUR ANHARMONIQUE - .

L'expression de l'oscillateur $U = \frac{1}{2} kq^2$ est seulement une représentation approximative de la fonction énergie potentielle. L'expérience montre que les niveaux d'énergie ne sont pas équidistants. Il faut donc ajouter un terme supplémentaire au développement de la série de Mac-Laurin pour obtenir une meilleure approximation de l'énergie potentielle au voisinage du minimum :

$$U = \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2U}{dq^2} \right)_{q=0} q^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3U}{dq^3} \right)_{q=0} q^3 + \dots$$

Reportons cette expression du potentiel dans l'équation de Schrödinger pour en déduire les niveaux d'énergie permis correspondant aux différents états de l'oscillateur anharmonique.

On peut écrire :

$$G_v = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$
$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_e}{\mu}}$$
$$k_e = \left(\frac{d^2U}{dq^2} \right)_{q=0}$$

Oscillateur
Harmonique

2^e ordre

1^e ordre

3

2

1

0



1-0
2-1

Raie

Anti-STOKES

Raie

RAYLEIGH

Raie

STOKES

Oscillateur
Anharmonique

2^e ordre

1^e ordre

3

2

1

0



1-0 2-1

Raie

Anti-STOKES

Raie

RAYLEIGH

Raie

STOKES

fig 11

2^e ordre

1^e ordre

3

2

1

0



0-1
1-2

Raie

Anti-STOKES

Raie

RAYLEIGH

Raie

STOKES

L'énergie correspondant à l'état fondamental est égale à :

$$G_0 = \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e$$

Si on se réfère à ce niveau, l'équation de l'énergie est alors :

$$G_0(v) = \omega_0 v - \omega_0 x_0 v^2$$

Calculons la dérivée première :

$$\begin{aligned} \Delta G_{(v+\frac{1}{2})} &= G_{(v+1)} - G_{(v)} = G_{0(v+1)} - G_{0(v)} \\ &= \omega_e - 2\omega_e x_e - 2\omega_e x_e v \\ &= \omega_0 - \omega_0 x_0 - 2\omega_0 x_0 v \end{aligned}$$

Elle représente l'écart entre deux niveaux d'énergie de vibration. Le saut correspondant à deux niveaux contigus est fonction du nombre quantique de l'état initial.

La dérivée seconde de la fonction d'énergie de vibration est égale à :

$$\Delta^2 G_{(v+1)} = \Delta G_{(v+\frac{3}{2})} - \Delta G_{(v+\frac{1}{2})} = -2\omega_e x_0 = -2\omega_0 x_0$$

Elle représente le double de $\omega_0 x_0$ ou de $\omega_e x_e$ appelé constante d'anharmonicité de la molécule. On en déduit qu'il y aura tassement des différents niveaux d'énergie de vibration (fig.11). Les écarts n'étant plus identiques, au lieu d'avoir superposition des différentes composantes comme dans le cas de l'oscillateur harmonique, on

observera des composantes distinctes (fig.11). Comme les variations d'énergie diminuent au fur et à mesure qu'elles correspondent à des niveaux d'énergie de plus en plus élevés, il y aura un décalage vers les basses fréquences.

3). - OBSERVATION DES TRANSITIONS $0 \rightarrow 1$ ET $1 \rightarrow 2$ DANS LE SPECTRE RAMAN DU CHLORE LIQUIDE. -

Nous avons observé (fig.8) pour les molécules $^{35}\text{Cl}_2$ et $^{35}\text{Cl} \ ^{37}\text{Cl}$, des composantes de faible intensité dont les nombres d'ondes diffèrent de ceux des raies intenses correspondant aux transitions à partir du niveau fondamental. Ces résultats sont consignés dans le tableau suivant (12).

Molécules	$^{35}\text{Cl}_2$	$^{35}\text{Cl} \ ^{37}\text{Cl}$	$^{37}\text{Cl}_2$
$V_0 \rightarrow V_1 \text{ cm}^{-1}$	548,9	541,6	533,8
$V_1 \rightarrow V_2 \text{ cm}^{-1}$	543,6	536,2	non visible

Nous en déduisons le coefficient d'anharmonicité des molécules $^{35}\text{Cl}_2$ et $^{35}\text{Cl} \ ^{37}\text{Cl}$.

$$\omega_e x_e = \frac{1}{2} \Delta G^2 (v+1) = 2,6 \text{ cm}^{-1}$$

(La valeur tirée des tables de constantes spectroscopiques (8) est de $4,0 \text{ cm}^{-1}$. Ce chiffre, assez différent de celui obtenu par effet Raman, provient des bandes d'adsorption dans l'ultraviolet du chlore (9)).

Il est important de souligner que ce phénomène d'effet Raman de second ordre n'est observable que très rarement (10). Il est en effet nécessaire que la raie de vibration soit extrêmement fine pour éviter la superposition des deux composantes. D'autre part l'intensité de la composante $1 \rightarrow 2$ est généralement trop faible pour être observable, car la population sur le niveau $v = 1$ est souvent négligeable. La molécule de chlore réunit donc des conditions exceptionnellement favorables.

4). - RAPPORT DES INTENSITES DES RAIES RAMAN DU PREMIER ET DU SECOND ORDRE - .

L'intensité des raies Raman est directement liée à la distribution thermique de Boltzmann.

$$\frac{N_{v+1}}{N_v} = e\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

ΔE = variation d'énergie quand on passe du niveau v au niveau $v+1$

k = la constante de Boltzmann

T = la température absolue de l'échantillon

N_v = le nombre de molécules sur le niveau v .

Le peuplement sur un niveau donné dépendra de deux variables E et T .

a) Etude de la première variable : ΔE (fig.13).

Le nombre de molécules se trouvant sur les niveaux supérieurs, décroît exponentiellement avec ΔE = fig.13. Le phénomène étudié sera donc observable à la température ordinaire, si le peuplement par agitation thermique d'un niveau supérieur est suffisamment important et au moins égal à 5 % par rapport à celui du niveau fondamental.

Par conséquent, nous sommes limités à des molécules suffisamment lourdes et peu dissymétriques ayant le premier niveau d'énergie de vibration inférieur à 800 cm^{-1} . Mais cela est très difficilement compatible avec la constante d'anharmonicité qui doit être la plus grande possible.

Cette constante croît avec la dissymétrie de la molécule.

Valeurs tirées des tables de "Spectra of Diatomic Molecules" par Herzberg :

Molécules	$\Delta G_{\frac{1}{2}} \text{ cm}^{-1}$	$\omega_e x_e \text{ cm}^{-1}$
I^2	214	0,61
Br^2	323	1,07
Cl^2	548	4,0
HI	2165	38,05
HBr	2455	45,21
HI	2800	52,05

DISTRIBUTION des MOLECULES
sur les DIFFERENTS NIVEAUX
de VIBRATIONS

$T = 300^{\circ}\text{K}$

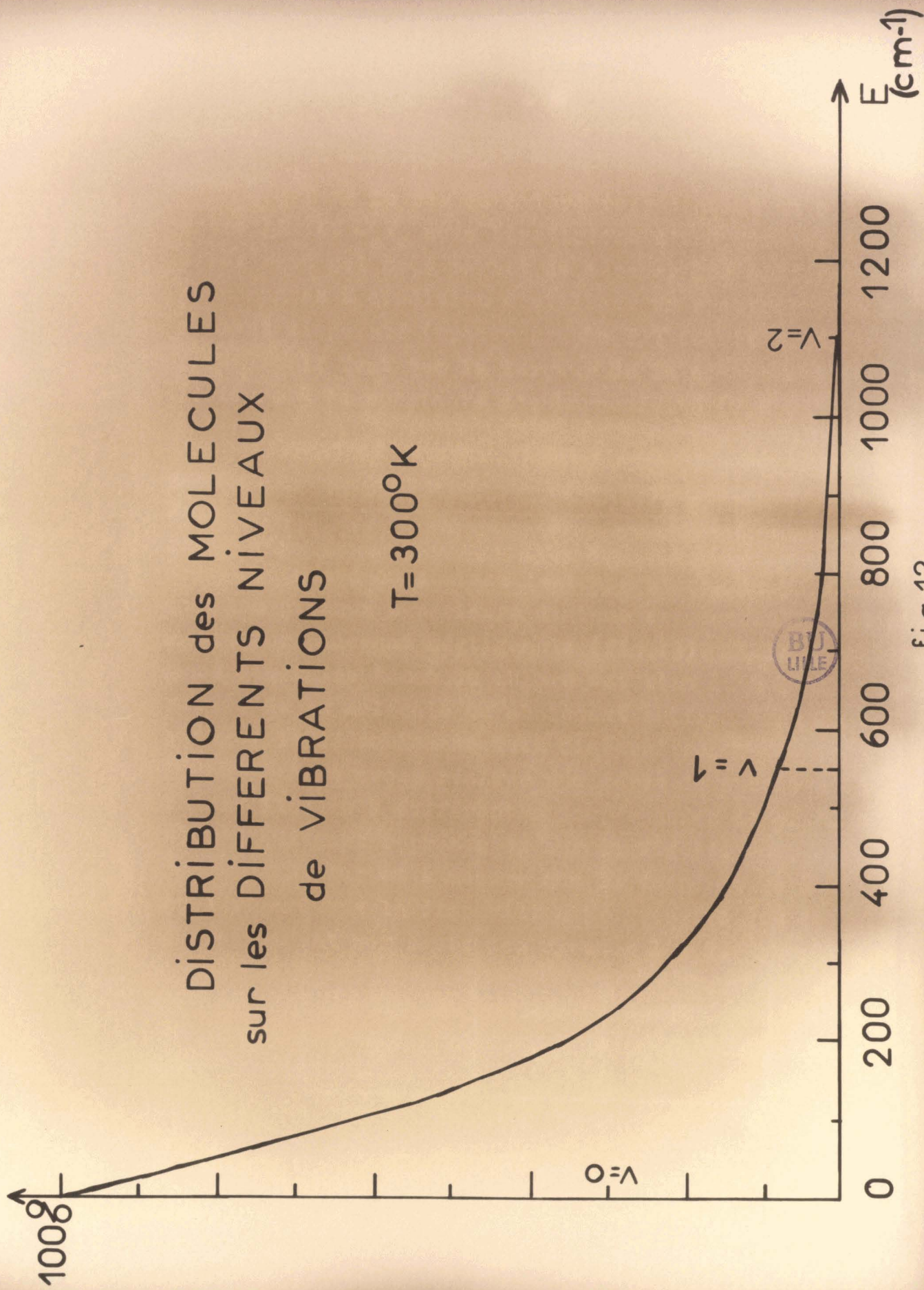


fig 12

Dans le cas de chlore représentant un compromis entre ΔE et $\omega_e x_e$ nous bénéficions d'une finesse de raie assez rare qui nous permet de séparer les différentes composantes à condition d'utiliser un spectrographe suffisamment dispersif (spectrographe F/7 décrit précédemment).

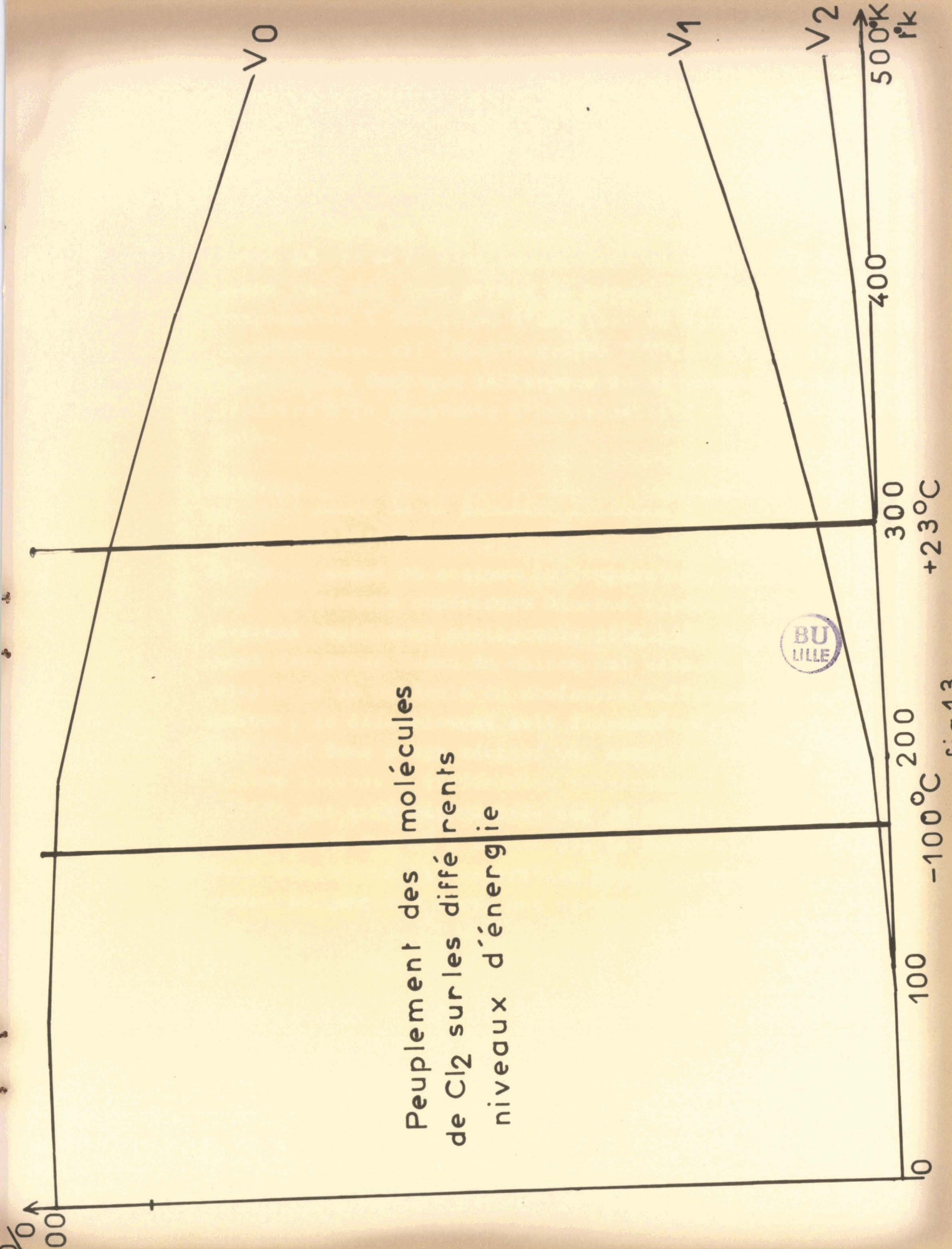
Il faut que la largeur de la composante soit inférieure à la constante d'anharmonicité ($2,6 \text{ cm}^{-1}$ pour le chlore).

b) Etude de la deuxième variable : la température
(fig.14).

Quand on abaisse la température, la population sur les niveaux supérieurs diminue exponentiellement et devient rapidement négligeable (fig.13). Si le dédoublement des raies Raman du chlore est bien dû à l'anharmonicité de la molécule en abaissant suffisamment la température, le dédoublement doit disparaître.

Nous avons réalisé une série de spectres du chlore liquide à différentes températures de $+20^\circ\text{C}$ à -100°C qui sont représentés sur la fig.14.

Au fur et à mesure que la température diminue nous remarquons la disparition progressive des composantes correspondant aux sauts des niveaux 1 - 2.



Peuplement des molécules
de Cl_2 sur les différents
niveaux d'énergie



fig 14

Chlore liquide

23°C

-40°C

-100°C

0-1

1-2

0-1

1-2

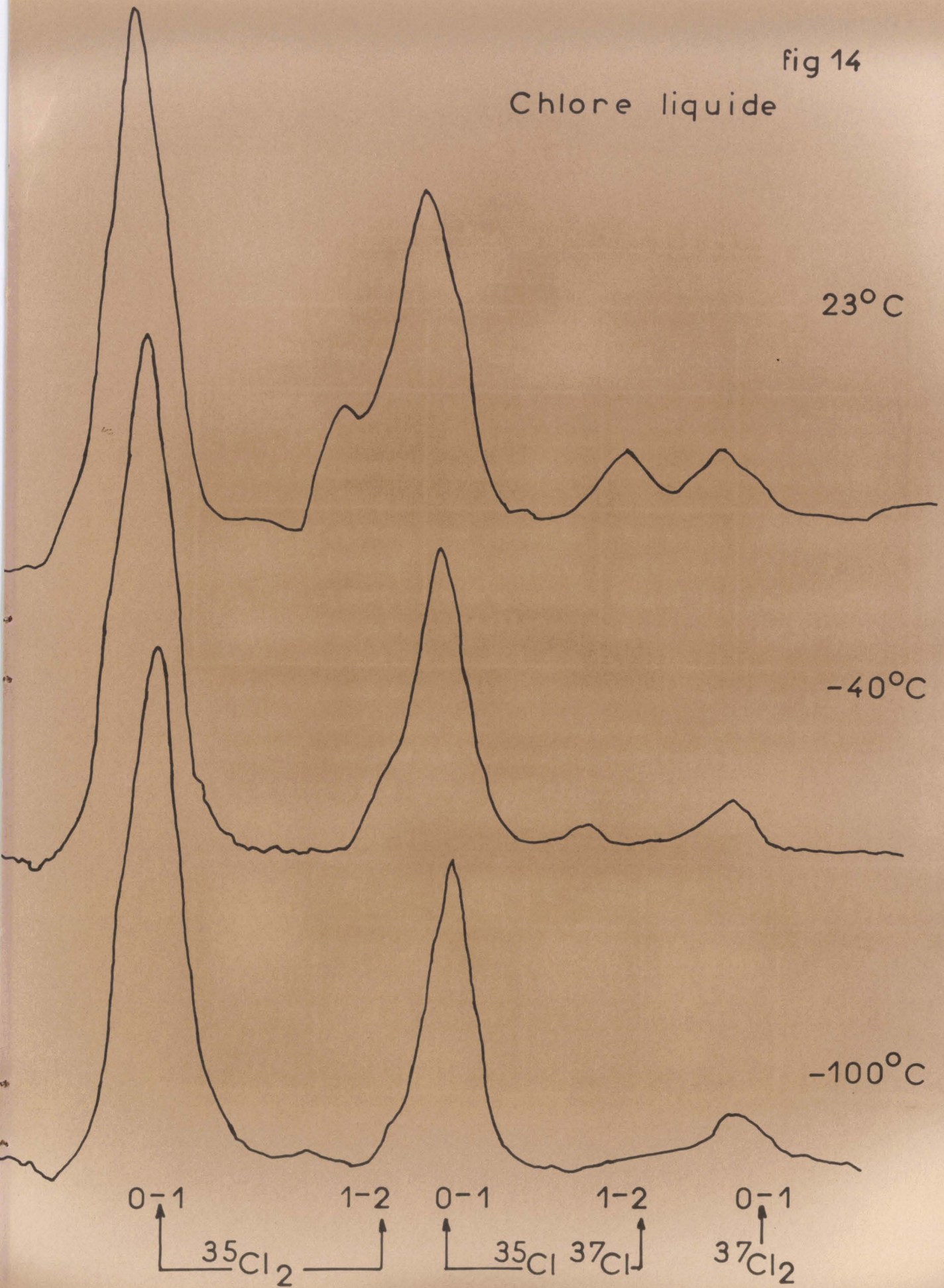
0-1

$^{35}\text{Cl}_2$

^{35}Cl

^{37}Cl

$^{37}\text{Cl}_2$



Rapport des intensités des raies
Raman

Molécules	$^{35}\text{Cl}_2$	$^{35}\text{Cl} \ ^{37}\text{Cl}$	$^{37}\text{Cl}_2$
$V_0 \rightarrow V_1$ +20°C	100	67	11
$V_0 \rightarrow V_1$ -100°C	100	67	11
$V_1 \rightarrow V_2$ +20°C	9	6	1 négligeable
$V_1 \rightarrow V_2$ -100°C	1 négligeable	≈ 0	≈ 0

Chapitre IV

ETUDE DU CHLORURE D'ARSENIC PUR

Le trichlorure d'arsenic est préparé par chloruration de l'anhydride arsénieux en présence d'acide sulfurique (13). La purification est obtenue par distillation fractionnée. Nous avons écarté tête et queue de distillation qui contenaient des produits d'hydrolyse.

Seules les fractions distillant à 130°C ont été recueillies dans des ampoules à sceller.

Le spectre du trichlorure d'arsenic liquide observé de nombreuses fois par M.L.Delwaulle (15) comprend quatre raies, comme tout édifice pyramidal tétratomique, tandis que le spectre du solide que nous avons étudié jusqu'à -100°C présente un "dédoublment" des raies δ_{12} et ν_{12} déjà observé par Gupta (14) (fig.15).

Tableau des nombres d'ondes

	δ_{12} dépol.	ϵ_3 pol.	ν_1 pol.	ν_{23} dépol.
	δ_1 pol. δ_2 dép.			ν_2 dép. ν_3 pol.
liquide	158 (large)	196	411	378 (large)
solide	153 164	195	393	358,5 374

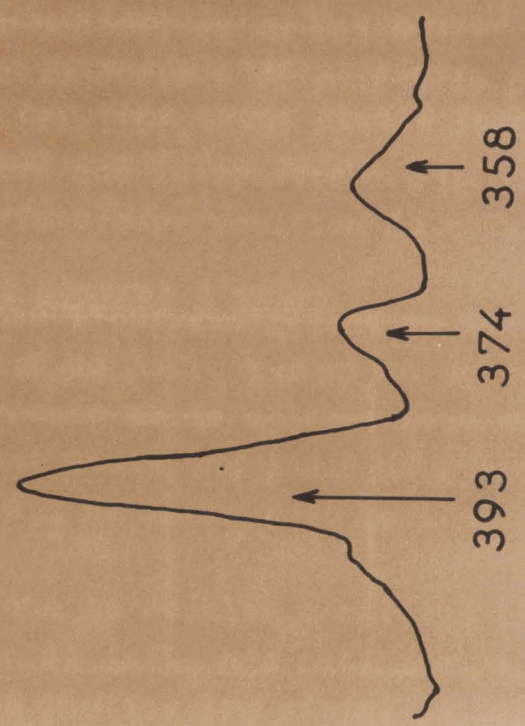
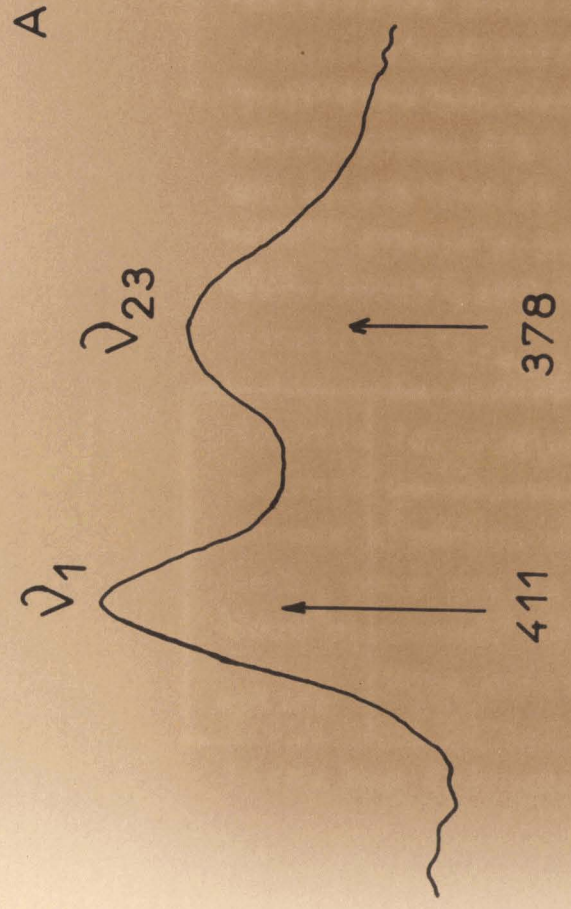
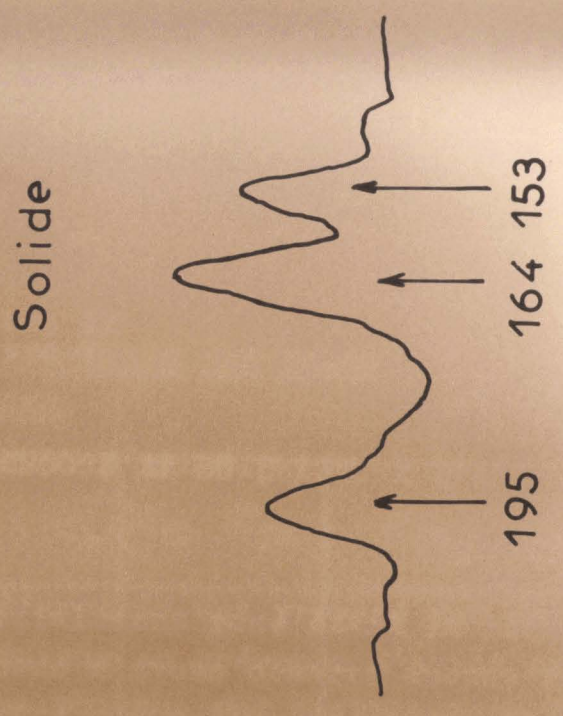
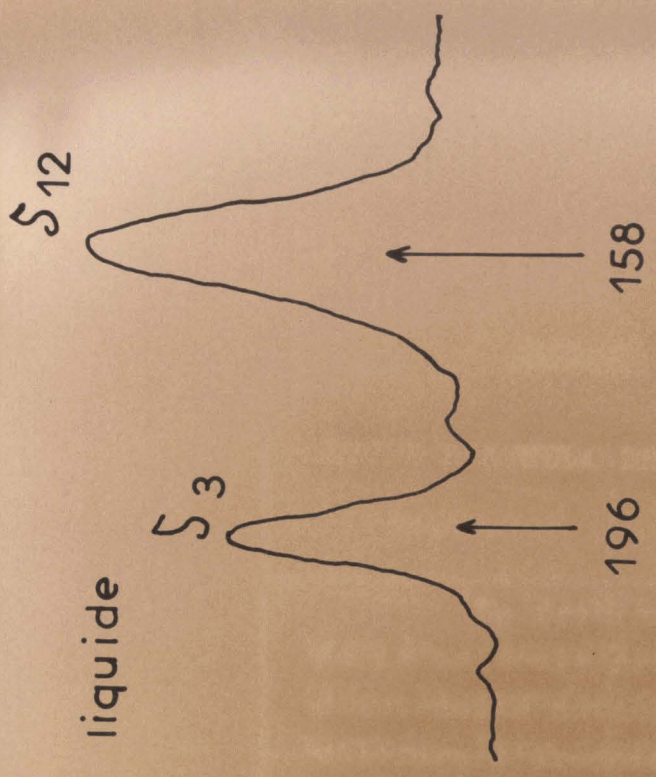


fig 15



Chapitre V

ETUDE DES MELANGES DU CHLORE ET DU CHLORURE D'ARSENIC

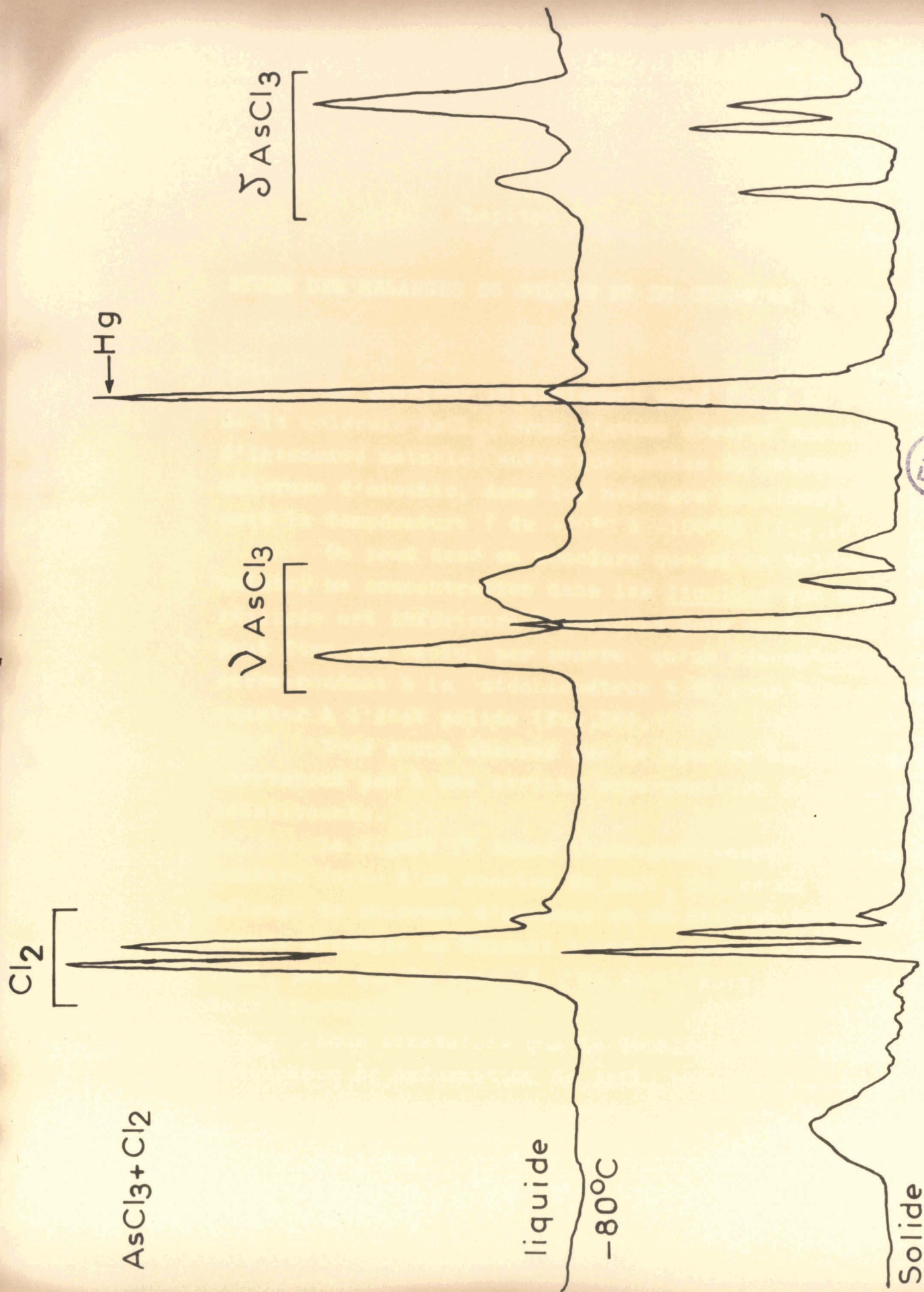
Le problème initialement posé était la recherche de la molécule AsCl_5 . Nous n'avons observé aucune raie d'intensité notable, autre que celles du chlore et du trichlorure d'arsenic, dans les mélanges liquides, quelle que soit la température (de $+20^\circ\text{C}$ à -100°C) (fig.16).

On peut donc en conclure que si la molécule AsCl_5 existe, sa concentration dans les liquides que nous avons réalisés est inférieure à quelques pour cent. Il n'est peut être pas exclu, par contre, qu'un réseau cristallin correspondant à la stéchiométrie 5 Cl pour 1 As puisse exister à l'état solide (fig.16).

Nous avons observé que le spectre des mélanges ne correspond pas à une stricte superposition de celui des constituants.

La figure 17 donne l'enregistrement au microdensitomètre Joyce d'un spectre de AsCl_3 pur et du spectre d'un mélange de chlorure d'arsenic et de chlore. Nous nous sommes arrangés en faisant toute une gamme de spectres de AsCl_3 pour que la raie ν_{12} de AsCl_3 soit la même dans les deux spectres.

Nous constatons que le doublet constitué par les fréquences de déformation de AsCl_3 n'a subi aucune altération. Les fréquences sont restées les mêmes. La largeur



BU
LILLE

fig 16

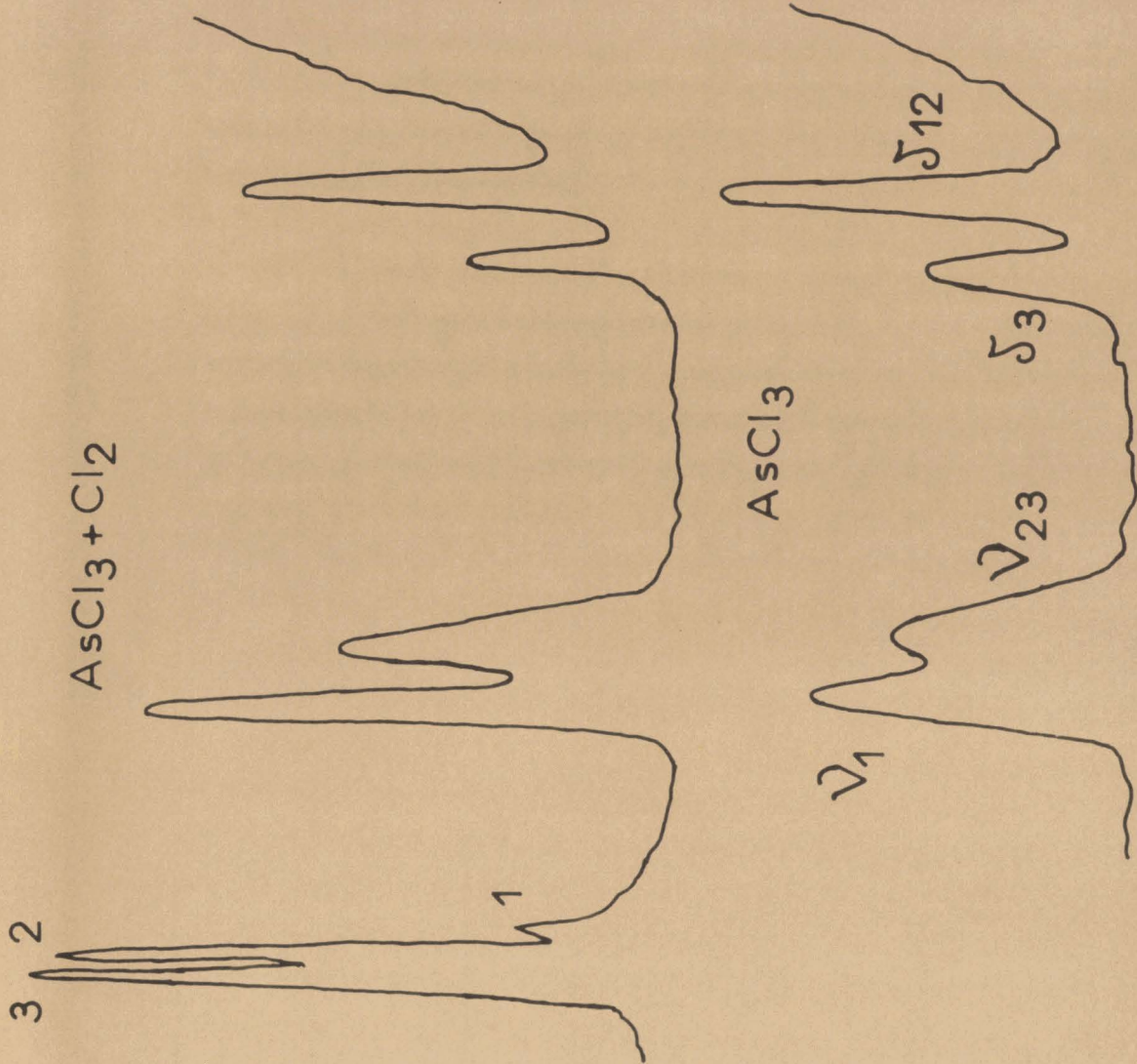


fig 17

des raies n'a pas varié. Les intensités relatives des deux raies n'ont pas été modifiées. Par contre le doublet constitué par les fréquences de valence de AsCl_3 est assez modifié.

Nous remarquons un léger déplacement des raies, nous avons : $\nu_{23} = 378 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_1 = 411 \text{ cm}^{-1}$ pour le corps pur, nous trouvons : $\nu_{23} = 384 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_1 = 412 \text{ cm}^{-1}$ dans le mélange.

Les raies observées dans le mélange sont nettement plus fines que pour le corps pur. Nous constatons également une intensification du doublet de valence quand AsCl_3 se trouve en solution.

Les deux modifications sont surtout importantes pour ν_1 . Nous avons fait d'autres mesures par enregistrement photoélectrique direct. Comme le photomultiplicateur n'est pas à son maximum de sensibilité pour la région de 5460 \AA nous ^{ne} donnons qu'à titre indicatif les variations suivantes. Le rapport δ_1 / δ_3 augmente de 47 %, celui de δ_1 / δ_{23} de 38 % (largeur de la fente 12 cm^{-1}).

CONCLUSION

Ce travail nous a permis d'approfondir l'étude des spectres Raman, du Chlore, du Trichlorure d'Arsenic et de leurs mélanges.

Nous avons pu, mettre en évidence les différentes composantes isotopiques du Chlore liquide, déduire du spectre Raman de deuxième ordre, la constante d'anharmonicité des deux molécules $^{35}\text{Cl}_2$ et $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$, vérifier la loi de variation des intensités en fonction de la température.

Nous avons remarqué un effet de solvant du Chlore sur le Chlorure d'Arsenic. La présence de la molécule AsCl_5 n'a pas pu être mise en évidence en phase liquide.

Les montages à température réglable élargissent le domaine d'observation de l'effet Raman et faciliteront la recherche des structures en étudiant systématiquement les différents états physiques des molécules.



BIBLIOGRAPHIE

- 1) BLITZ, MEINECKE. Z.Anorg.Chem. 131-1 (1923).
- 2) M.DELHAYE, Thèse, Faculté des Sciences de Lille, 20 mai 1960.
- 3) R.C.LORD, E.NIELSEN. J.opt.Soc.Amer. 40 - 10 (oct.1950).
- 4) M.L.DELWAULLE, F.WALLART, J.Phys.Rad. 22 - 326 (mai 1961).
- 5) M.DELHAYE, Mme DELHAYE-BUISSET. J.Phys.Rad. 20 - 655 -
(juin 1959).
- 6) F.WALLART. C.R.Acad.Sc.Paris 258-5390 (juin 1964).
- 7) H.STAMMEICH, R.FORNERIS. Spectro.Chim.Acta. 17-775 (1961).
- 8) F.HERZBERG. Molecular Spectra and Molecular Structure
(Tome I).
- 9) A.ELLIOT, Proc.Roy.Soc.London A.127- 638 (1930).
- 10) B.P.STOICHEFF. Can.J.Phys. 36 - 218 (1958).
- 11) B.MOSZYNSKA, K.SZCZEPANIAK. Bull.Acad.polon.Sc. 8 - 3 (1960).
- 12) F.WALLART. Bull.Soc.Chim.France (à l'impression).
- 13) P.SUE. Jnal.Chim.Phys. 40 - 17 (1943).
- 14) J.GUPTA. Science et Culture 3 - 245 (1937).
- 15) M.L.DELWAULLE. Bull.Soc.Chim.France 2 - 193 (1947).