



**HAL**  
open science

# Étude thermodynamique des hydrates non stoechiométriques

Bernard Guilhot

► **To cite this version:**

Bernard Guilhot. Étude thermodynamique des hydrates non stoechiométriques. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1972. Français. NNT: . tel-00903391

**HAL Id: tel-00903391**

**<https://theses.hal.science/tel-00903391>**

Submitted on 12 Nov 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Bernard GUILHOT

*Attaché de Recherche*

---

## ETUDE THERMODYNAMIQUE DES HYDRATES NON STOECHIOMETRIQUES

---

Soutenue le 25 novembre 1972, devant la Commission d'Examen

MM. R. COHEN-ADAD

*Président*

J. BOUSQUET

J. GILBERT

M. SOUSTELLE

Mme G. WATELLE

}  
*Examineurs*



# THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Bernard GUILHOT

*Attaché de Recherche*

---

## ETUDE THERMODYNAMIQUE DES HYDRATES NON STOECHIOMETRIQUES

---

Soutenue le 25 novembre 1972, devant la Commission d'Examen

MM. R. COHEN-ADAD

*Président*

J. BOUSQUET

J. GILBERT

M. SOUSTELLE

Mme G. WATELLE

}  
*Examineurs*



UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN  
1er Vice-Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé  
2e Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant  
3e Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

Unités

Directeurs

U.E.R. médicale Grange Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN
U.E.R. médicale Alexis Carrel	M. le Professeur C. GIROD
U.E.R. médicale Lyon-Nord	M. le Professeur A. BERTOYE
U.E.R. médicale Lyon-Sud-Ouest	M. le Professeur L. TOLOT
U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques	M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. des Techniques de Réadaptation	M. le Professeur P. MOUNIER-KÜHN
U.E.R. de Biologie Humaine	M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. d'Education Physique et Sportive	M. A. MILLON, Professeur E.P.S.
U.E.R. des Sciences Odontologiques	M. R. VINCENT
U.E.R. de Mathématiques	M. le Doyen J. BRACONNIER
U.E.R. de Physique	M. le Professeur M. DUFAY
U.E.R. de Chimie et Biochimie	Melle le Professeur D. GAUTHERON
U.E.R. des Sciences de la Nature	M. le Professeur L. DAVID
U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie	M. R. FONTANGES, Maître de Conférences
U.E.R. de Physique Nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN
U.E.R. de Mécanique	M. le Professeur J. MATHIEU
Observatoire	M. le Professeur J.H. BIGAY
Institut Universitaire de Technologie 1	M. le Professeur B. POUYET
Institut Universitaire de Technologie 2	M. J. GALLET

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE



*A mes parents*

*A ma femme*

*A mes enfants*





Ce travail a été effectué au Laboratoire de Cinétique Hétérogène de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Que Monsieur M. SOUSTELLE, Maître de Recherche, sous la Direction duquel j'ai effectué ce travail, veuille bien trouver ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour la bienveillance qu'il m'a toujours manifestée et pour les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de mes recherches.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur J. GILBERT pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son Département et pour avoir bien voulu faire partie de mon jury.

Tous mes remerciements s'adressent également à Monsieur R. COHEN-ADAD, Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon qui m'a aimablement accueilli dans son laboratoire et qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury, ainsi qu'à Monsieur J. BOUSQUET, Professeur à l'Institut National de Sciences Appliquées qui a aimablement accepté d'en être membre.

Que Madame G. WATELLE, Professeur à la Faculté des Sciences de Dijon, soit vivement remerciée de l'intérêt qu'elle a manifesté pour ce travail en acceptant d'être membre de mon jury.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur L. NELTNER et à Monsieur L. VIELLEDENT, son successeur à la direction de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, pour l'appui matériel qu'ils m'ont accordé, me permettant de mener à bien ce travail.

Enfin, je remercie mes camarades du laboratoire, en particulier Monsieur J.J. GARDET et tous les membres du personnel pour les services qu'ils m'ont toujours spontanément rendus.



# SOMMAIRE

## INTRODUCTION

## CHAPITRE I

Etude thermodynamique des hydrates salins présentant un domaine de divariance

## CHAPITRE II

Etude des limites des domaines de divariance

## CHAPITRE III

Appareillage

- thermogravimétrie
- analyse thermique différentielle
- radiocristallographie
- autres techniques

## CHAPITRE IV

Etude des formes hydratées du sulfate de calcium

## CHAPITRE V

Etude des formes hydratées de l'oxalate de manganèse

## CONCLUSION



## INTRODUCTION

L'essentiel de ce travail est consacré à l'étude thermodynamique des équilibres divariants entre la vapeur d'eau et les hydrates salins.

Bien que depuis quelques années, un nombre important de travaux aient été effectués sur ce sujet, peu d'études des caractères physico-chimiques de ces équilibres ont été réalisées dans des conditions rigoureuses.

Dans le premier chapitre, après une mise au point des travaux consacrés à ce sujet, nous présentons une étude des équilibres divariants entre les hydrates et la vapeur d'eau à l'aide d'un modèle fondé sur la non-stoechiométrie des hydrates et formulé à l'aide des éléments de structure.

Nous avons été amenés, dans le deuxième chapitre, à envisager les limites du domaine de divariance, en superposant à l'équilibre étudié une réaction quasi-chimique constituée le plus souvent par la précipitation d'une nouvelle phase.

L'appareillage que nous avons utilisé pour réaliser la partie expérimentale de ce mémoire est décrit dans le chapitre III.

Nous avons exposé, dans les quatrième et cinquième chapitres, les résultats expérimentaux obtenus pour les équilibres suivants :

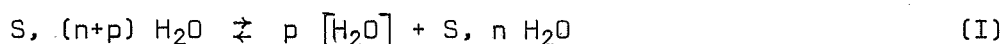
- vapeur d'eau -- sulfate de calcium
- vapeur d'eau -- oxalate de manganèse

et à l'aide des modèles précédemment proposés, nous avons interprété dans une large mesure nos résultats expérimentaux.



ETUDE THERMODYNAMIQUE DES HYDRATES SALINS  
PRESENTANT UN DOMAINE DE DIVARIANCE

L'équilibre entre deux formes hydratées solides d'un sel et la vapeur d'eau peut s'écrire :



Cet équilibre est en général univariant (le nombre de constituants indépendants est deux, le nombre de phases trois). A une température donnée, le passage d'une forme hydratée à l'autre se produit pour une pression de vapeur d'eau déterminée. La courbe isotherme de déshydratation donnant le nombre de molécules d'eau fixées au solide en fonction de la pression de vapeur d'eau à une température donnée se compose de deux paliers horizontaux raccordés par une verticale à la pression de transformation (fig. 1, courbe a).

Chaque palier correspond à l'un des deux hydrates intervenant dans l'équilibre (I). Il en est de même de la courbe isobare qui donne le nombre de molécules d'eau fixées au solide en fonction de la température pour une pression de vapeur d'eau donnée.

Ces remarques découlent de l'expression de la loi d'action de masse relative à l'équilibre (I) :

$$P = K_I(T)$$

Un autre cas extrême est celui où l'eau, présente à l'intérieur du réseau cristallin, occupe des espaces déterminés. Mais les forces qui la lient au réseau sont très faibles, ce qui lui confère une grande mobilité et la possibilité d'être retirée de façon continue. Ces composés sont appelés composés d'inclusion. Dans de tels cas, la formule de l'hydrate n'est évidemment stoechiométrique qu'à la limite, quand tous les espaces, où peuvent se loger les molécules d'eau, sont occupés. La courbe isotherme ne présente plus alors la partie verticale précédente (fig. 1, courbe b). C'est le cas notamment des zéolithes, d'où le nom d'eau zéolithique souvent attribué à l'eau faiblement liée.



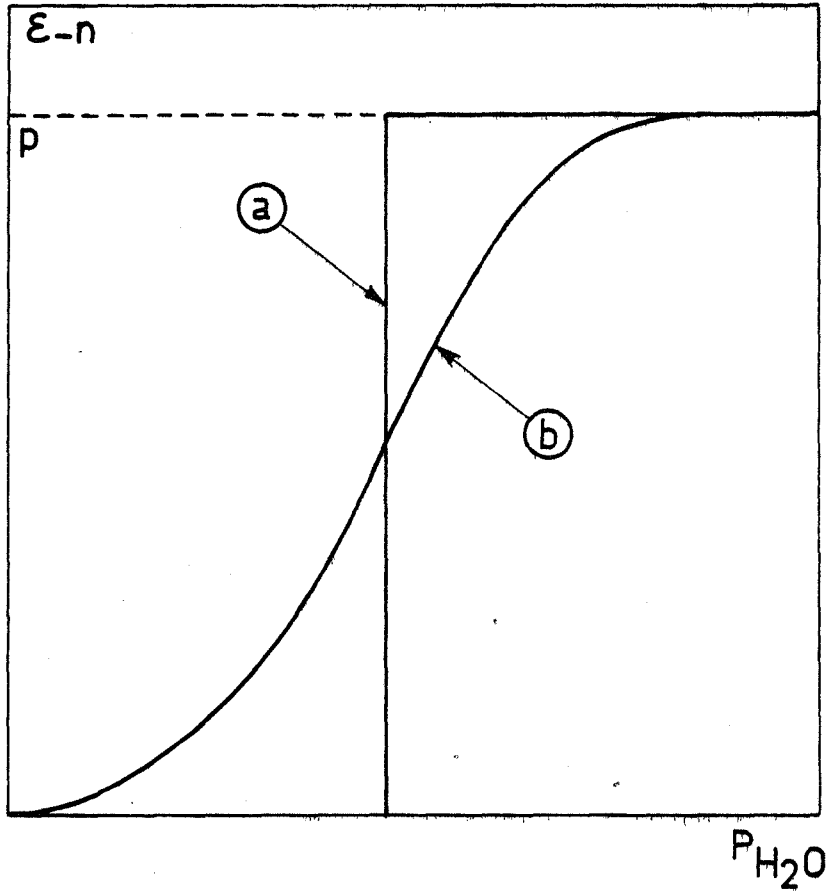


Fig. 1

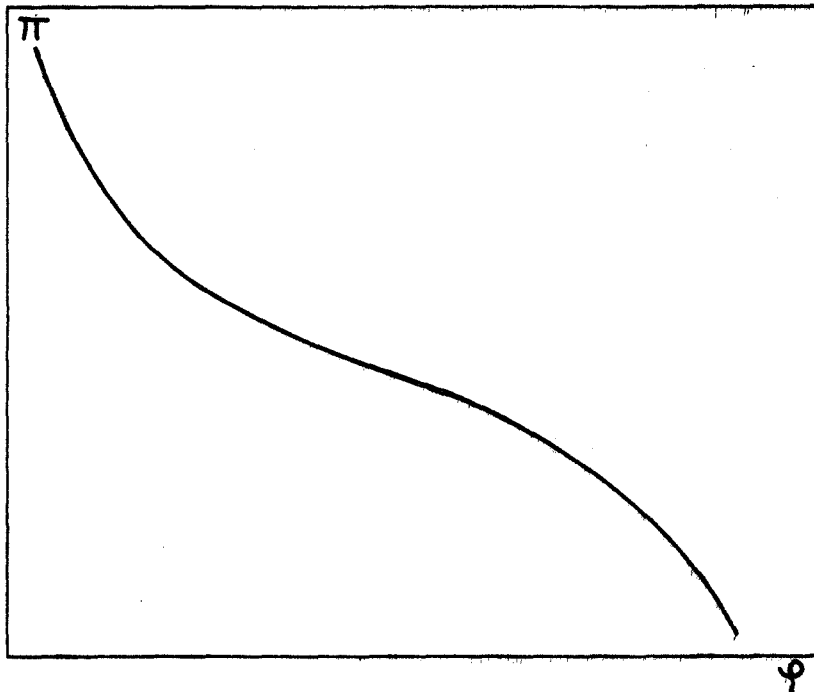


Fig. 2

La quantité d'eau fixée par le solide, à une température déterminée, dépend, comme le montre la figure 1 (courbe b), de la pression de vapeur d'eau au-dessus de ce solide. Le système est donc divariant.

Peu d'études des caractères physicochimiques des systèmes zéolithes - vapeur d'eau ont été réalisées dans des conditions rigoureuses. Ces conditions ont été bien précisées par SIMONOT (1). L'étude est le plus souvent conduite en thermobalance en présence d'une atmosphère de vapeur d'eau pure et il convient de s'assurer que chaque point obtenu est un point d'équilibre car il peut exister des cinétiques d'établissement de cet équilibre. Ces conditions éliminent pratiquement tous les travaux effectués avec des programmations de température ou de pression trop rapides au cours desquelles on n'a pas vérifié que l'on obtient bien le même point quelle que soit la méthode d'approche de ce point.

Depuis quelques années, des équilibres divariants ont été observés (2) (3) (4) pour des composés qui ne présentaient pas les autres propriétés zéolithiques et des formes variées ont été obtenues pour les courbes isothermes. Nous avons donc entrepris un travail systématique de recensement des modèles pouvant expliquer un système divariant et nous verrons que, outre les composés d'inclusion, bien d'autres modèles existent ou peuvent être proposés.

#### A - LES MODELES DE SYSTEMES DIVARIANTS

Considérons donc à nouveau l'équilibre (I) et posons que la variance du système est deux. La règle des phases s'écrit :

$$v = c + 2 - \phi = 2 \quad \text{avec} \quad c = 2$$

Il en résulte que  $\phi = 2$  et comme il y a une phase gazeuse, le système divariant est compatible avec tout modèle ne comportant qu'une seule phase solide.

Les premiers essais d'étude thermodynamique des systèmes divariants ont été entrepris par analogie avec un autre système gaz-solide divariant : l'adsorption. Ceci explique l'utilisation (1) de la théorie du potentiel de POLANYI (5) développée expérimentalement par DUBININ et ses collaborateurs (6).

Une deuxième formulation a été proposée, reposant sur l'existence de solutions solides (7) (8) (9). Deux types de solutions solides ont été envisagés :

- a) la solution d'insertion de l'eau dans le solide qui est en fait le composé d'inclusion,
- b) la solution de substitution d'un hydrate défini dans un autre hydrate défini.

Il est aisé de démontrer que dans ces deux cas, le système est bien divariant.

Devant les difficultés d'ordre théorique ou pratique que présentaient ces modèles (voir paragraphes suivants), nous avons proposé un troisième modèle fondé sur la non-stoechiométrie des hydrates (10) (11). Nous verrons que ce modèle a l'avantage de recouvrir un grand nombre de cas possibles et de fournir des renseignements sur la plus ou moins grande mobilité des molécules d'eau ou leurs états d'associations, renseignements qui peuvent être corroborés par d'autres méthodes expérimentales comme par exemple : la radiocristallographie, l'absorption infrarouge ou la résonance magnétique du proton.

#### B - LE MODELE DE LA THEORIE DU POTENTIEL DE POLANYI

On sait que les forces qui s'exercent sur une molécule gazeuse au voisinage d'un solide diminuent lorsque la distance s'accroît.

En supposant que l'eau d'hydratation se place dans des micropores de rayon inférieur à  $15 \text{ \AA}$ , on peut évaluer cette force en un point M d'un micropore, par un potentiel  $\Pi$  défini comme le travail de cette force lorsque les molécules de gaz sont amenées depuis la phase gazeuse (théoriquement d'une distance infinie) jusqu'au point M.

Si la température est inférieure à la température critique du gaz, ce qui est en général le cas pour les hydrates, on admet que l'eau fixée est à l'état liquide.

Désignons par  $\mu_\infty$  le potentiel chimique de référence, c'est-à-dire celui du gaz en présence de vapeur saturante à la pression  $P_0$  et par  $\mu$  le potentiel chimique du gaz fixé sous la pression  $P$ . Nous avons les relations suivantes :

$$\mu_\infty = \mu_G^0 + RT \ln P_0$$

et

$$\mu = \mu_G^0 + RT \ln P$$

Le potentiel  $\Pi$  est donné par :

$$\Pi = \mu_\infty - \mu = RT \ln \frac{P_0}{P}$$

Désignons par  $\Phi_1, \Phi_2 \dots \Phi_{\max}$  les volumes compris respectivement entre le solide et les équipotentielles  $\Pi_1, \Pi_2 \dots \Pi$ .  $\Phi_{\max}$  désigne le volume total disponible au gaz. Lorsque  $\Phi$  augmente de 0 à  $\Phi_{\max}$ ,  $\Pi$  diminue de sa valeur maximale à 0. Le processus de remplissage du solide pourra donc être décrit par une courbe dite "caractéristique"  $\Pi(\Phi)$  (fig. 2). Cette courbe peut être tracée à partir d'une courbe expérimentale isotherme en prenant comme hypothèse que l'état physique de l'eau est fixé afin de permettre le calcul de  $\Phi$ .

Dans notre cas, où l'eau adsorbée est liquide,  $m_i$  étant la masse fixée sous une pression  $P_i$  (correspondant au potentiel  $\Pi_i$ ) et  $\rho_{liq}$  la densité du liquide à la température de l'expérience, il vient :

$$\Phi_i = \frac{m_i}{\rho_{liq}}$$

On remarque que dans le cas de l'eau,  $\Phi_i$  est peu différent de  $m_i$ .

Inversement, si on connaît la courbe caractéristique, on peut tracer l'isotherme. C'est là que réside l'intérêt de la théorie du potentiel car, pour l'adsorption, l'expérience a montré que les courbes caractéristiques ne dépendaient pas de la température d'où une détermination rapide des chaleurs d'adsorption. En fait, ceci n'a pas été mis en évidence pour l'eau fixée dans des micropores.

Outre les critiques qui ont déjà été formulées sur cette théorie pour l'adsorption, dans notre cas on se représente mal l'allure des courbes équipotentielles, en particulier lorsque le diamètre des micropores permet le passage d'une seule molécule d'eau. D'autre part, l'eau dans le solide est supposée à l'état liquide, ce qui implique l'existence de liaisons hydrogènes ; or l'étude par spectrographie d'absorption infrarouge montre que l'eau, dans certains cas, n'est pas liquide mais essentiellement sous forme monomère.

Nous verrons, dans ce qui suit, que ce modèle correspond à un mode particulier de fixation de l'eau. Il ne faut donc pas le rejeter, mais l'intégrer dans une formulation plus générale car la théorie ne fournit pas l'équation de la courbe caractéristique.

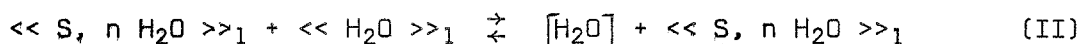
### C - LES MODELES DE SOLUTIONS SOLIDES

Dans ce paragraphe, un solide S pur dans sa phase i sera noté  $\langle S \rangle_i$ , de même un constituant S d'une solution solide i sera noté  $\langle\langle S \rangle\rangle_i$ . L'eau à l'état de gaz sera notée (H<sub>2</sub>O).

Nous envisagerons deux types de solutions solides.

#### I - SOLUTION SOLIDE D'INSERTION D'EAU DANS LE SOLIDE

Avec nos notations, l'équilibre divariant se formule :



Dans ce cas, il n'existe qu'un seul hydrate défini : S, n H<sub>2</sub>O (n peut être nul).

En général, le groupement S, n H<sub>2</sub>O a des dimensions bien supérieures à celles de la molécule d'eau et il est donc probable que l'eau sera en insertion. Si l'on affecte aux grandeurs relatives à l'eau l'indice 2 (fraction molaire x<sub>2</sub>, coefficient d'activité γ<sub>2</sub>), la loi d'action de masse relative à l'équilibre (II) s'écrit ;

$$K_{II} = \frac{P}{\gamma_2 x_2} \quad (1)$$

Nous désignerons, dans tout ce qui suit, par  $\epsilon$  le nombre total de moles d'eau fixées par mole de solide S anhydre. Il vient donc :

$$x_2 = \frac{\epsilon - n}{1 + \epsilon - n}$$

d'où l'équation de l'isotherme :

$$\epsilon = n + \frac{P}{\gamma_2 K_{II} - P} \quad (2)$$

On peut prendre pour  $K_{II}$  soit la pression de vapeur de l'eau liquide, soit la pression de vapeur d'eau de la glace à la température considérée selon que l'on choisit comme référence l'eau liquide ou la glace.

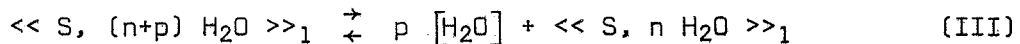
Il n'existe pas de limite "chimique" théorique pour  $\epsilon$ . En effet,  $x_2$  peut varier théoriquement de 0 à 1, mais il existe une limite expérimentale lorsque  $P = K_{II}\gamma_2$ .

Il peut exister une valeur limite  $\epsilon_{lim}$  due à une saturation physique.

Nous verrons dans le paragraphe D, l'allure des isothermes données par la relation (2).

## II - SOLUTION DE SUBSTITUTION D'UN HYDRATE DANS UN AUTRE

L'équilibre étudié se formule de la manière suivante :



Il existe deux hydrates définis à  $n+p$  et à  $n$  molécules d'eau. Si les indices 1 et 2 sont respectivement affectés aux grandeurs relatives à l'hydrate inférieur et à l'hydrate supérieur, la loi d'action de masse s'écrit :

$$K_{III} = \frac{\gamma_2 x_2}{\gamma_1 x_1} p^p$$

D'après la définition de  $\epsilon$ , on a :

$$x_1 = \frac{n + p - \epsilon}{p} \quad \text{et} \quad x_2 = \frac{\epsilon - n}{p}$$

d'où l'équation de l'isotherme :

$$\epsilon = n + \frac{\frac{\gamma_1}{\gamma_2} p \text{ P}^P}{K_{\text{III}} + \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \text{ P}^P} \quad (3)$$

### III - CRITIQUE DU MODELE DES SOLUTIONS

Ce modèle présente un progrès par rapport au précédent du fait qu'il envisage deux cas et que l'eau n'est pas supposée liquide (c'est seulement un état de référence thermodynamique). Mais les deux cas envisagés semblent être des cas limites et on ne voit pas à priori de solution de continuité. Mais le principal inconvénient vient de ce que pour les solutions de substitution, on a dans la pratique souvent des difficultés pour déterminer la nature des deux hydrates définis surtout si le domaine monophasé ne couvre pas toute l'étendue des compositions. Un autre inconvénient apparaît lorsqu'on étudie la cinétique d'une déshydratation, le modèle de solution de substitution qui n'individualise pas les espèces se prête mal à l'écriture de mécanismes.

### D - MODELES QUASI-CHIMIQUES : HYDRATES NON STOECHIOMETRIQUES

Aborder les équilibres divariants entre les hydrates et la vapeur d'eau par l'intermédiaire des défauts ponctuels dans ces hydrates présente quelques difficultés pour la généralité de la formulation de ces défauts pour les éléments de structure. En effet, les hydrates sont des solides relativement complexes avec au moins trois constituants : l'anion, le cation et l'eau. Dans le cas où le sel admet plusieurs hydrates successifs, les molécules d'eau ne sont même pas toutes équivalentes. Pour simplifier le modèle, nous considérerons un hydrate comme un composé binaire dont l'un des constituants est l'eau concernée dans l'équilibre étudié et l'autre, le squelette du sel en y incluant éventuellement les molécules d'eau des hydrates inférieurs non mis en jeu dans l'équilibre étudié.

Nous étudierons les courbes isothermes ou les courbes isobares et isotères dans un faible intervalle de température. Nous pourrons ainsi faire abstraction des défauts ponctuels du squelette qui resteront sensiblement constants en nature et en nombre. Nous n'envisagerons alors que les éléments de structure relatifs à l'eau et nous distinguerons :

- a) Les molécules d'eau en position normale dans le réseau, notées  $\langle \text{H}_2\text{O} \rangle$  ou  $\langle \text{H}_2\text{O} \rangle_q$  si ces éléments sont associés q à q ;
- b) Les molécules d'eau en position interstitielle, notées  $(\text{H}_2\text{O})$  ou  $(\text{H}_2\text{O})_q$  ;
- c) Les lacunes d'eau, notées  $\langle \rangle$  ou  $\langle \rangle_q$  ;
- d) Les positions interstitielles vacantes, notées  $( )$  ou  $( )_q$  ;
- e) Les molécules d'eau non localisées, mobiles dans le solide, notées  $\langle\langle \text{H}_2\text{O} \rangle\rangle$  ;
- f) L'eau à l'état gazeux sera notée  $[\text{H}_2\text{O}]$ .

Remarque :

Des éléments de structure associés n'impliquent pas que ces éléments soient adjacents dans le réseau, mais seulement que les interactions entre eux sont suffisantes (12).

Nous ferons l'hypothèse du défaut prédominant dans un hydrate donné et nous supposerons qu'il ne s'agit jamais de molécules d'eau en position normalement occupées par un élément du squelette.

Nous envisagerons deux cas limites de non stoechiométrie des hydrates, qui dans une certaine mesure se rapprochent des deux modèles de solutions solides précédents.

1 - Les molécules d'eau sont complètement délocalisées dans le solide, c'est-à-dire libres de se mouvoir.

2 - Les molécules d'eau sont localisées dans le solide et occupent des sites précis du réseau et nous aurons alors deux types possibles d'écart à la stoechiométrie. Les hydrates sous-stoechiométriques qui possèdent des lacunes et les hydrates sur-stoechiométriques dans lesquels les molécules d'eau sont en position interstitielle.



I - HYDRATES A MOLECULES D'EAU MOBILES

Les molécules d'eau n'occupent pas des positions cristallographiques précises, nous formulerons le modèle sous forme quasi-chimique par :



On retrouve le même équilibre que le modèle des solutions d'insertion, mais la définition des molécules d'eau est plus précise.

Nous affecterons de l'indice 2 les grandeurs relatives à l'eau dans le solide et 1 les grandeurs relatives au squelette. La variation d'enthalpie libre obéit à l'équation de Gibbs

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$$

Les potentiels chimiques  $\mu_1$  et  $\mu_2$  sont parfaitement définis par les relations :

$$\mu_1 = \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2} \quad \text{et} \quad \mu_2 = \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1}$$

Nous prendrons comme mesure des concentrations le nombre de moles d'eau par mole de squelette anhydre :  $\epsilon$ .

Par conséquent par la réaction III,

$$dn_1 = 0 \quad dn_2 = d\epsilon$$

On a ainsi pour l'eau fixée :

$$d\mu_2 = -\bar{S}_2 dT + \bar{V}_2 dP + \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial \epsilon} \right)_{P, T} d\epsilon$$

Pour l'eau dans la phase gazeuse pure :

$$d\mu_G = -S_G dT + V_G dP$$

A l'équilibre, on a évidemment :  $d\mu_G = d\mu_2$ , soit :

$$(S_G - \bar{S}_2)dT - (V_G - \bar{V}_2)dP + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \epsilon}\right)_{P,T} d\epsilon = 0$$

A partir de cette expression, on peut obtenir les équations des différentes courbes. Pour simplifier les calculs, nous supposerons  $\bar{V}_2 \ll V_G = \frac{RT}{P}$  ce qui est très approximatif pour de la vapeur d'eau.

a) Les isostères sont définies par  $d\epsilon = 0$ , soit, si  $Q_1$  désigne la chaleur isostérique de dissolution

$$\mu_G = H_G - TS_G = \mu_2 = \bar{H}_2 - TS_2'$$

d'où 
$$(S_G - \bar{S}_2) = \frac{H_G - \bar{H}_2}{T} = \frac{Q_1}{T}$$

et 
$$\left(\frac{d \ln P}{dT}\right)_\epsilon = \frac{Q_1}{RT^2}$$

b) Les isobares sont définies par  $dP = 0$

soit 
$$\left(\frac{d\epsilon}{dT}\right)_P = \frac{Q_1}{T \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \epsilon}\right)_{P,T}}$$

c) Les isothermes sont définies par  $dT = 0$

soit 
$$\left(\frac{d \ln P}{d\epsilon}\right)_T = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \epsilon}\right)_{P,T,n=1}$$

Or 
$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln \gamma_2 x_2 \quad \text{avec} \quad x_2 = \frac{\epsilon - n}{1 + \epsilon - n}$$

d'où l'expression de l'isotherme :

$$\epsilon - n = \frac{P}{\gamma_2 K_{IV} - P} \quad (4)$$

On obtient une expression identique à la relation (2).

La courbe (a) de la figure 3 donne l'allure de cette isotherme dans le cas du comportement idéal de l'eau dans le solide ( $\gamma_2 = \rho^{t\theta}$ ). La concavité de cette courbe est constamment tournée vers les  $\epsilon$  positifs (sauf peut-être au voisinage de la saturation où l'expression (4) ne s'applique plus.

On peut maintenant tenir compte des interactions entre les molécules d'eau en considérant les molécules associées  $q$  à  $q$ . L'équilibre s'écrit alors :



L'expression de l'isotherme est :

$$\epsilon - n = \frac{qP^q}{K_V \gamma_2 - P^q} \quad (5)$$

On obtient une courbe de même type que précédemment comme la courbe b de la figure 3, quand  $q$  augmente, la courbe tend vers la droite 3c.

Mais augmenter  $q$  revient à considérer que l'eau est dans une forme condensée dans le solide, ce modèle peut être traité directement de la façon suivante.

On considère un système où l'eau est sous 2 phases, l'eau fixée est assimilée à une phase condensée que l'on pourra donc caractériser par une fonction d'état. Mais le système doit rester divariant ; pour cela appliquons la règle des phases de la façon suivante :

- nombre de constituants indépendants : 1 : l'eau
- nombre de phases : 2 : l'eau gaz et l'eau condensée
- nombre de paramètres extérieurs : 3 : la température, la pression et le champ de force exercés par le solide.

On voit donc que l'on se rapproche du modèle de POLANYI mais sans faire l'hypothèse d'une eau liquide.

La phase condensée peut être caractérisée par son volume  $V_2$ , son nombre de moles  $n_2$  et le volume disponible dans le solide :  $\sigma_2$ .

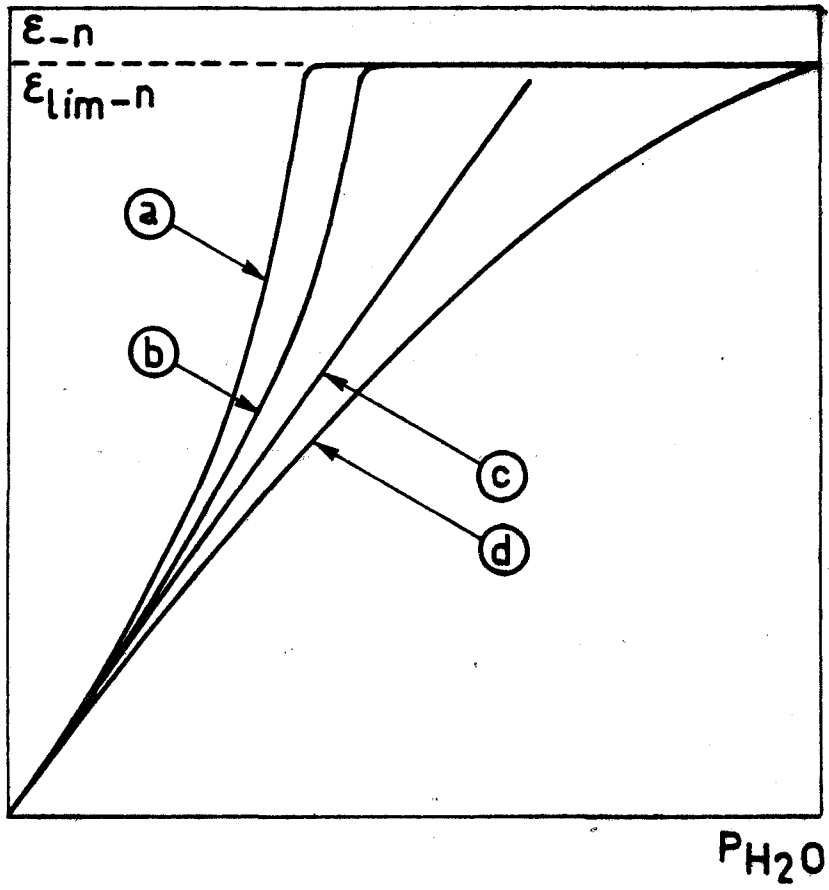


Fig. 3

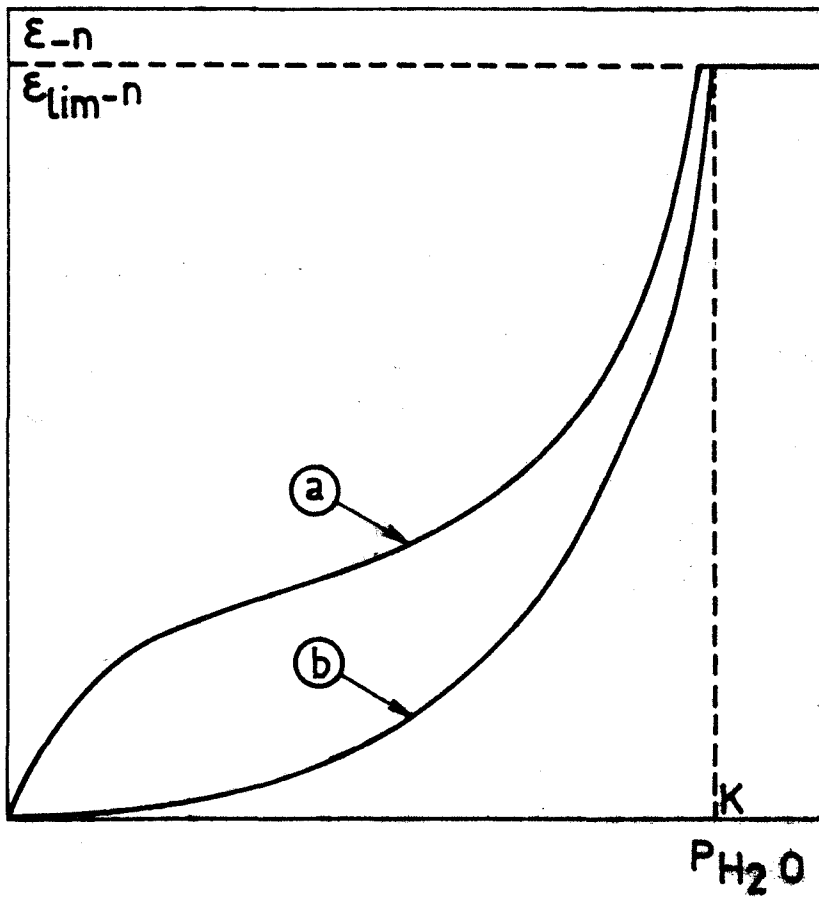


Fig. 4

Par analogie avec la thermodynamique classique, nous écrivons :

$$dU_2 = Tds_2 + Pds_2 - \Pi d\sigma_2 + \mu_2 dn_2$$

$\Pi$  joue le rôle d'une pression interne.

En intégrant à  $T, P, \Pi, \mu_2$  constant, il vient :

$$U_2 = Ts_2 + Pv_2 - \Pi\sigma_2 + \mu_2 n_2$$

On définit une fonction enthalpie libre par :

$$G_2 = n_2 \mu_2$$

d'où  $G_2 = U_2 - Ts_2 + Pv_2 + \Pi\sigma_2$

en différentiant :

$$dG_2 = n_2 d\mu_2 + \mu_2 dn_2 = -s_2 dT + v_2 dP + \sigma_2 d\Pi + \mu_2 dn_2$$

d'où en divisant par  $n_2$

$$d\mu_2 = -S_2 dT + V_2 dP + \Sigma_2 d\Pi$$

$\Sigma_2$  est le volume disponible par mole d'eau fixée.

Désignons encore par  $\epsilon$  le nombre de moles d'eau fixées par mole de solide,  $(\epsilon - n)\Sigma_2$  est le volume disponible par mole de solide qui s'écrit  $\alpha V_1$  si  $V_1$  est le volume molaire de ce solide,

d'où  $\Sigma_2 = \frac{\alpha V_1}{(\epsilon - n)}$

On en déduit ;

$$d\mu_2 = -S_2 dT + V_2 dP + \frac{\alpha V_1}{\epsilon - n} d\Pi$$

Pour la phase gazeuse, on a toujours :

$$d\mu_G = -S_G dT + V_G dP$$

à l'équilibre :

$$\mu_2 = \mu_G \quad \text{et} \quad d\mu_2 = d\mu_G$$

$$\text{d'où} \quad -(S_G - S_2) dT + (V_G - V_2) dP - \frac{\alpha V_1}{\epsilon - n} d\Pi = 0$$

Si nous conservons les mêmes conditions que précédemment (hypothèses toujours critiquables)  $V_2 \ll V_G = \frac{RT}{P}$ , l'isotherme  $dT = 0$  s'écrit :

$$\frac{d \ln P}{d\Pi} = \frac{\alpha V_1}{RT(\epsilon - n)}$$

ou, sous forme intégrale :

$$\Pi = RT \int_0^P \frac{\epsilon - n}{\alpha V_1} dP$$

Adoptons comme équation d'état de la forme condensée

a) la relation des gaz parfaits :  $\Pi \Sigma_2 = RT$

On obtient  $\epsilon - n = K_{VI} P$  de la figure 3 c (6)

b) une relation du type Van der Waals simplifiée :  $\Pi(\Sigma_2 - b) = RT$

b est la valeur de  $\Sigma_2$  quand le remplissage est complet :  $b = \frac{\alpha V_1}{\epsilon_{lim}}$

il vient :

$$P = K_{VII} \frac{\frac{\epsilon/\epsilon_{lim}}{1 - \frac{\epsilon}{\epsilon_{lim}}}}{\frac{\epsilon}{\epsilon_{lim}}} \exp \frac{\epsilon/\epsilon_{lim}}{1 - \frac{\epsilon}{\epsilon_{lim}}}$$

Cette isotherme est représentée sur la figure 3 d. La figure 3 montre donc que notre formulation permet de passer de façon continue des molécules d'eau isolées non localisées à la phase condensée  $H_2O$  dans le solide.

Revenons maintenant à l'isotherme (4), on peut tenir compte des interactions entre l'eau et le solide par l'intermédiaire du coefficient  $\gamma_2$ . Compliquer le modèle de solution, c'est-à-dire l'expression de  $\gamma_2$  en fonction de  $\epsilon$  revient à diminuer la mobilité de l'eau et on doit tendre vers le modèle à molécules d'eau localisées. Nous allons montrer cela sur un exemple en choisissant pour  $\gamma_2$  l'expression des solutions régulières :

$$\gamma_2 = \exp B (1 - x_2)^2$$

On obtient ;

$$P = \frac{K_{VIII}(\epsilon-n)}{1 + \epsilon - n} \exp \frac{B}{(1 + \epsilon - n)^2} \quad (8)$$

Dans le cas  $B < 2$  on obtient les courbes 4a et 4b, on voit que si  $B$  diminue, la concavité de la courbe a tendance à s'inverser par la présence d'un point d'inflexion.

Remarque :

Pour  $B > 2$ , il y a répulsion entre l'eau et le solide et on arrive à la démixion sur laquelle nous reviendrons plus loin.

## II - HYDRATES A MOLECULES D'EAU LOCALISEES

### 1) Hydrates sous-stœchiométriques

Les molécules d'eau occupent des positions cristallographiques précises et certaines de ces positions sont vacantes. L'équilibre quasi-chimique s'écrira dans le cas le plus général d'association  $q$  à  $q$  des défauts :



Certes, le potentiel chimique d'un élément de structure sera virtuel mais la variation d'enthalpie libre de la réaction sera réelle (13).

a) Si  $\epsilon$  garde la même définition que précédemment, et si les indices 1 et 2 sont respectivement affectés aux lacunes et à l'eau normale, le nombre de lacunes sera

$$\frac{n + p - \epsilon}{q} \quad \text{d'où} \quad x_1 = \frac{n + p - \epsilon}{p + q}$$

le nombre de moles d'eau sera :

$$\frac{\epsilon - n}{q} \quad \text{d'où} \quad x_2 = \frac{\epsilon - n}{p + q}$$

L'équilibre se traduit par l'égalité :

$$q\mu_G + \mu_1 = \mu_2$$

ou  $q d\mu_G + d\mu_1 - d\mu_2 = 0$

avec  $d\mu_1 = -\bar{S}_1 dT + \bar{V}_1 dP + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \epsilon}\right) d\epsilon$

$$d\mu_2 = -\bar{S}_2 dT + \bar{V}_2 dP + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \epsilon}\right) d\epsilon$$

$$d\mu_G = -S_G dT + V_G dP$$

d'où la surface d'équilibre avec

$$-q = (-S_G - S_1 + S_2)T \quad : \quad \text{chaleur isostérique d'hydratation}$$

et  $V_G \gg V_1 - V_2$  et  $\frac{RT}{P} = V_G$

donc  $-\frac{q}{T} dT + RT d \ln P^q + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \epsilon} - \frac{\partial \mu_2}{\partial \epsilon}\right) d\epsilon$

en écrivant

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln \gamma_1 x_1$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln \gamma_2 x_2$$

( $\mu_1^0$  et  $\mu_2^0$  virtuels)



$$\frac{\partial \mu_1}{\partial \varepsilon} = RT \frac{d \ln \gamma_1 \left( \frac{n+p-\varepsilon}{p+q} \right)}{d\varepsilon}$$

$$\frac{\partial \mu_2}{\partial \varepsilon} = RT \frac{d \ln \gamma_2 \left( \frac{\varepsilon-n}{p+q} \right)}{d\varepsilon}$$

Les isostères sont définis par  $d\varepsilon = 0$

soit :  $d \ln P^q = \frac{q}{RT^2} dT$

pour les isobares :  $dP = 0$

soit :  $\frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{q}{T \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \varepsilon} - \frac{\partial \mu_2}{\partial \varepsilon} \right)}$

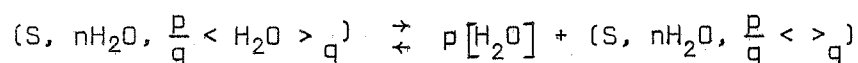
et les isothermes :  $dT = 0$

soit :  $\frac{d \ln P^q}{d\varepsilon} = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \varepsilon} - \frac{\partial \mu_2}{\partial \varepsilon} \right)$

d'où l'expression (9) :

$$\varepsilon = n + \frac{\frac{\gamma_1}{\gamma_2} p \cdot P^q}{K_{IX} + \frac{\gamma_1}{\gamma_2} P^q} \quad (9)$$

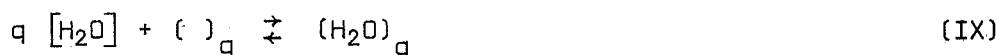
b) L'équilibre IX qui est exprimé à l'aide des éléments de structure peut également être écrit au moyen des unités de construction du cristal, soit :



et on constate que l'équilibre III obtenu à partir du modèle de la solution de substitution est identique à l'équilibre ci-dessus avec  $p = q$  ; il est donc normal que l'isotherme (3) ait la même forme que l'isotherme (9) avec  $p = q$ .

## 2) Hydrates sur-stoechiométriques

Les molécules d'eau se trouvent soit en position normale, soit en position interstitielle. L'équilibre quasi-chimique est :



Le calcul montre que cet équilibre conduit également à l'isotherme (9) précédente. Ceci signifie qu'une zone de divariançe à molécules d'eau localisées peut se concevoir soit comme une sous-stoechiométrie par rapport à un hydrate supérieur, soit comme une sur-stoechiométrie par rapport à un hydrate supérieur. Ce résultat était prévisible, en effet si la zone de divariançe recouvre tout l'intervalle de composition entre deux hydrates définis, une composition donnée de cette zone doit pouvoir être traitée par les deux modèles,

L'application la plus simple de l'isotherme (9) est le cas où le rapport  $\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$  est constant. Les figures 5 a et 5 b représentent respectivement cette isotherme pour  $q < 1$  et  $q > 1$ . On remarque que dans le cas de la figure 5 b, si on connaît  $q$ , la position du point d'inflexion permet de calculer  $K$ .

On peut affiner le modèle en introduisant des variations de  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  avec la composition. Ceci revient à augmenter les interactions avec le solide donc à la limite, on doit passer progressivement de l'isotherme  $q = 1$  à une isotherme  $q \neq 1$ . Un cas (avec  $q = 1$ ) a été étudié par plusieurs auteurs (14) (15) (16), pour des gaz autres que la vapeur d'eau et en particulier pour les hydrures métalliques, en exprimant le coefficient d'activité au moyen des interactions avec les plus proches voisins suivant le modèle préconisé par FOWLER (17) dans l'adsorption localisée.

LIBOWITZ (16) a montré que ce traitement revenait à prendre le premier terme du développement de MARGULES (18), soit :

$$\ln \gamma_1 = B x_2^2 \quad \text{et} \quad \ln \gamma_2 = B x_1^2$$

On aboutit à l'isotherme :

$$P = K_X \frac{\epsilon - n}{n + p - \epsilon} \exp B \left( 1 - 2 \frac{(\epsilon - n)}{p} \right) \quad (10)$$

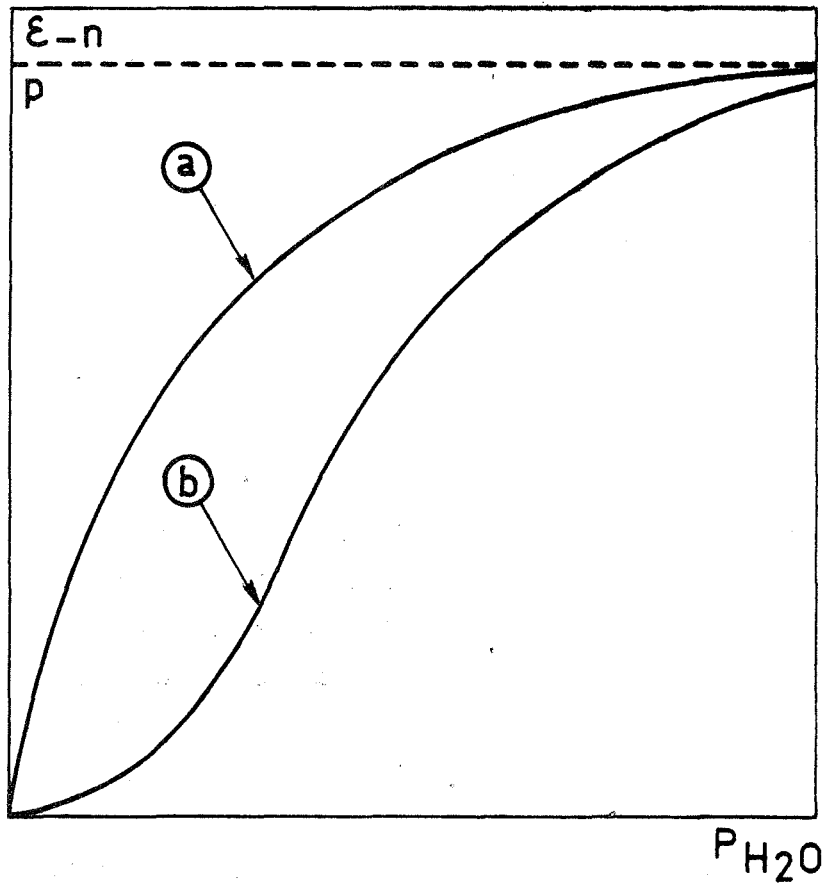


Fig. 5

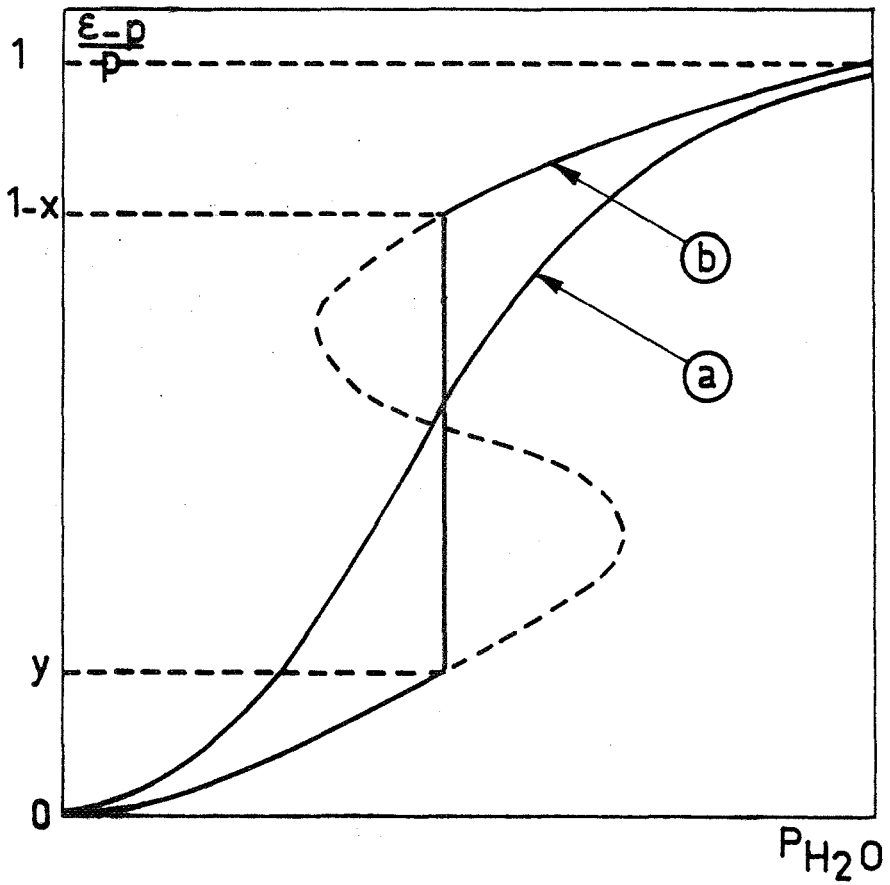


Fig. 6

Les courbes 6 a et 6 b représentent cette isotherme dans les cas suivants :

6 a :  $B < 2$

6 b :  $B > 2$  : possibilité de démixion

On remarque que la courbe 5 b a une forme voisine de la courbe 6 a , ce que nous avons prévu plus haut.

=====



ETUDE DES LIMITES DES DOMAINES DE DIVARIANCE
--

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que pour des solutions non idéales, il était possible de rendre compte de cas de démixion, c'est-à-dire de limite du domaine de divariance dans le diagramme Pression-Température.

Si toutes les caractéristiques de la solution étaient exprimées dans les coefficients d'activité, les limites de divariance seraient obtenues directement dans chaque cas par le tracé des isothermes. Malheureusement, on est très souvent obligé de se contenter d'expressions approchées pour les coefficients d'activité. Dans ce cas, on peut cependant étudier les propriétés des limites de divariance en superposant à l'équilibre étudié, une réaction quasi-chimique qui sera le plus souvent la précipitation d'une nouvelle phase, stoechiométrique ou non, ou quelquefois une réaction de décomposition de la matrice de l'hydrate.

Il est alors possible d'étudier dans le diagramme Pression-Température l'allure de la courbe limite et de son intersection avec les isostères.

Les réactions qui limitent les domaines de divariance peuvent se diviser en deux catégories, suivant qu'elles font intervenir ou non la vapeur d'eau.

Dans ce qui suit, nous allons examiner plusieurs cas de limites de divariance. Nous désignerons toujours, par limite inférieure, le lieu des points du plan (P,T) bornant l'espace divariant dans le domaine des hautes températures ce qui correspond aux faibles valeurs de  $\epsilon$  et par limite supérieure la borne de l'espace divariant correspondant aux basses températures, c'est-à-dire aux fortes valeurs de  $\epsilon$ .

A - LIMITES INFÉRIEURES DE L'ESPACE DIVARIANTI - CAS OU LES MOLECULES D'EAU NE SONT PAS LOCALISEES

Nous avons vu que le domaine de divariance était représenté par l'équilibre (IV).

L'équation de l'isotherme s'écrit :

$$\varepsilon = n + \frac{P}{\gamma K_{IV} - P} \quad (IV)$$

1) L'espace divariant n'est limité par aucun phénomène

La courbe limite inférieure a donc pour équation

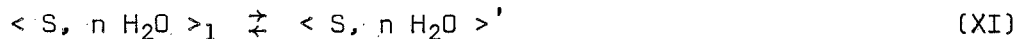
$$n = n + \frac{P}{\gamma_2 K_{IV} - P}$$

c'est-à-dire  $P = 0$

c'est l'axe des températures dans le diagramme  $P(T)$ .

2) L'espace divariant est limité par la précipitation de l'hydrate inférieur

La réaction de précipitation de l'hydrate inférieur s'écrit en élément de structure :



Cette réaction ne fait pas intervenir explicitement la vapeur d'eau. Afin de simplifier les calculs, nous supposons que la phase  $\langle \rangle'$  est stoechiométrique.

Désignons par  $\Delta G_{IV}^0$  et  $\Delta G_{XI}^0$ , les enthalpies libres standards des équilibres IV et XI, à la température T, concernées par cette limite de divariance. Dans la phase sur-stoechiométrique, les grandeurs relatives à la matrice  $\langle S, n H_2O \rangle$  sont affectées de l'indice 1.

A la limite de divariance, on doit satisfaire simultanément aux deux équations suivantes :

$$\frac{P}{\gamma_2 x_2} = e^{-\frac{\Delta G_{IV}^0}{RT}}$$

et 
$$\frac{1}{\gamma_1 x_1} = e^{-\frac{\Delta G_{XI}^0}{RT}}$$

d'où l'équation P(T)

$$P = \gamma_2 \exp\left(-\frac{\Delta G_{IV}^{\circ}}{RT}\right) \left(1 - \frac{1}{\gamma_1} \exp\frac{\Delta G_{XI}^{\circ}}{RT}\right) \quad (11)$$

Étudions le cas particulier où l'eau de la solution obéit à la loi de Henry, c'est-à-dire  $\gamma_2 = \text{constante}$  d'où  $\gamma_1 = 1$ .

L'équation (11) devient :

$$P = \gamma_2 \exp\left(-\frac{\Delta G_{IV}^{\circ}}{RT}\right) \left(1 - \exp\frac{\Delta G_{XI}^{\circ}}{RT}\right) \quad (12)$$

Comme P est nécessairement positif,  $\Delta G_{XI}^{\circ}$  est négatif.

Pour les ordres de grandeurs habituels des enthalpies libres standards (quelques kilocalories par mole), l'expression (12) peut s'écrire de façon approchée :

$$\ln P \approx \ln \gamma_2 - \frac{\Delta G_{IV}^{\circ}}{RT} \quad (12)$$

Cette droite dans l'espace  $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$  est parallèle à la transformée des isostères.

En fait, si l'on reprend l'équation (12), la condition pour qu'une isostère quelconque coupe la courbe limite, s'écrit :

$$\gamma_2 \times_2 e^{-\frac{\Delta G_{IV}^{\circ}}{RT}} = \gamma_2 e^{-\frac{\Delta G_{IV}^{\circ}}{RT}} \left(1 - e^{+\frac{\Delta G_{XI}^{\circ}}{RT}}\right)$$

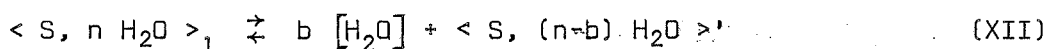
$$RT \ln (1 + \epsilon - n) = -\Delta G_{XI}^{\circ} \quad (13)$$

Comme nous l'avons vu  $\Delta G_{XI}^{\circ}$  est négatif et  $\epsilon > n$  l'intersection existe donc toujours.



3) L'espace divariant est limité par une réaction faisant intervenir la vapeur d'eau. Exemple : la déshydratation monovariante de l'hydrate à n H<sub>2</sub>O

L'espace divariant est limité par l'équilibre



Désignons par  $\Delta G_{XII}^0$  l'enthalpie libre standard de l'équilibre (XII) à la température T.

La courbe limite a donc pour équation :

$$P = \gamma_2 e^{-\frac{\Delta G_{IV}^0}{RT}} \left( 1 - \frac{P^b}{\gamma_1} e^{\frac{\Delta G_{XII}^0}{RT}} \right) \quad (14)$$

Etudions, comme précédemment, le cas particulier où l'eau en solution obéit à la loi de Henry.

L'équation (14) devient :

$$P = \gamma_2 e^{-\frac{\Delta G_{IV}^0}{RT}} \left( 1 - P^b e^{\frac{\Delta G_{XII}^0}{RT}} \right) \quad (15)$$

On remarque que la transformée logarithmique  $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$  de cette expression n'est pas linéaire, sauf dans la condition de l'approximation précédente, où la relation s'écrit :

$$P \approx \gamma_2 e^{-\frac{\Delta G_{IV}^0}{RT}} \quad (16)$$

- Intersection des isostères avec la courbe limite inférieure

La condition pour qu'une isostère quelconque coupe la courbe limite s'écrit :

$$\left( e^{-\frac{\Delta G_{IV}^0}{RT}} \cdot \gamma_2 \cdot \left( \frac{\varepsilon - n}{1 + \varepsilon - n} \right) \right)^b = \frac{e^{-\frac{\Delta G_{IV}^0}{RT}} \cdot e^{-\frac{\Delta G_{IV}^0}{RT} \left( \frac{\varepsilon - n}{1 + \varepsilon - n} \right)}}{e^{\frac{\Delta G_{XII}^0 - \Delta G_{IV}^0}{RT}}}$$

En prenant le logarithme des deux membres, il vient :

$$b \left( -\frac{\Delta G_{IV}^0}{RT} + \ln \gamma_2 + \ln \frac{\varepsilon - n}{1 + \varepsilon - n} \right) = -\frac{\Delta G_{XII}^0}{RT} + \ln \frac{1}{1 + \varepsilon - n}$$

En remarquant que

$$\frac{d \ln \gamma_2}{dT} = \frac{\overline{\Delta H_2}}{RT^2}$$

c'est-à-dire  $\gamma_2 = e^{\frac{A}{RT}}$

la condition pour que les isostères coupent la courbe limite s'écrit :

$$RT \ln \frac{(1 + \varepsilon - n)^{b-1}}{(\varepsilon - n)^b} = \Delta G_{XII}^0 + b (A - \Delta G_{IV}^0)$$

(17)

Deux cas sont à envisager :

1er - si  $\Delta G_{XII}^0 + b (A - \Delta G_{IV}^0) > 0$  l'intersection existe si

$$\frac{(1 + \varepsilon - n)^{b-1}}{(\varepsilon - n)^b} > 1$$

2e - si  $\Delta G_{XII}^0 + b (A - \Delta G_{IV}^0) < 0$  l'intersection existe si

$$\frac{(1 + \varepsilon - n)^{b-1}}{(\varepsilon - n)^b} < 1$$

II - CAS OÙ LES MOLECULES D'EAU SONT LOCALISEES

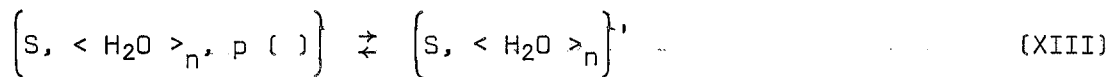
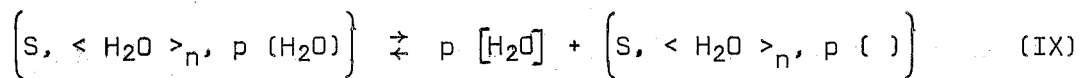
Lorsque les molécules d'eau sont localisées, soit dans des positions interstitielles, soit dans des positions normales, l'équation de l'isotherme s'écrit, si l'on suppose la solution idéale :

$$\varepsilon = \frac{n + K_V p P}{1 + K_V P}$$

1) L'espace divariant n'est limité par aucun phénomène

Comme précédemment (I-1), on montre facilement à partir de l'isotherme que le diagramme Pression-Température est limité par l'axe des températures.

2) L'espace divariant est limité par une précipitation



ou encore plus simplement :



la loi d'action de masse relative à l'équilibre XIII s'écrit :

$$K_{XIII} = \frac{1}{x_1} = \frac{p + 1 + n}{p - \varepsilon + n} = e^{-\frac{\Delta G_{XIII}^0}{RT}}$$

d'autre part :

$$K_1 = \frac{x_1}{x_2} P$$

compte tenu que

$$x_1 + x_2 = \frac{p}{p + 1 + n} = A < 1$$

l'expression de la courbe limite s'écrit :

$$P = e^{-\frac{\Delta G_{IX}^{\circ}}{RT}} \left( A e^{-\frac{\Delta G_{XIII}^{\circ}}{RT}} - 1 \right)$$

P étant toujours positif, on en déduit que  $e^{-\frac{\Delta G_{XIII}^{\circ}}{RT}} > \frac{1}{A}$ , c'est-à-dire  $\Delta G_{XIII}^{\circ} < 0$

La condition pour qu'une isostère quelconque et la courbe limite soient sécantes, s'écrit :

$$A e^{-\frac{\Delta G_{XIII}^{\circ}}{RT}} = \frac{p}{p - \epsilon + n}$$

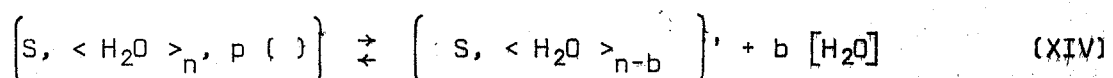
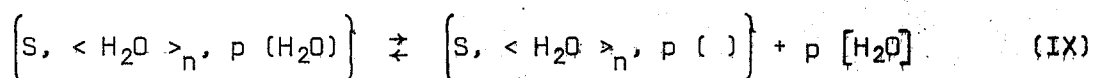
l'abscisse  $T_i$  du point d'intersection est donnée par la relation

$$T_i = -\frac{\Delta G_{XIII}^{\circ}}{R \ln \frac{p + 1 + n}{p - \epsilon + n}}$$

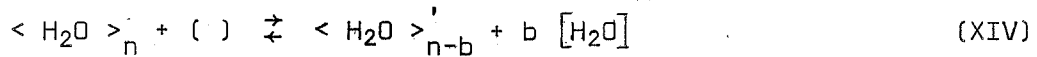
Comme  $\Delta G_{XIII}^{\circ}$  est négatif et que  $p + 1 + n > p - \epsilon + n$  l'abscisse  $T_i$  du point d'intersection sera toujours définie. On en déduit que toutes les isostères coupent la courbe limite inférieure.

3) L'espace divariant est limité par une déshydratation monovariante

Ecriture du modèle :



ou encore :



l'élément  $\langle H_2O \rangle_{n-b}$  appartient à une autre phase que nous supposons stoechiométrique. Sa fraction molaire est donc constante.

La fraction molaire de  $\langle H_2O \rangle_n$ ,  $x_3$  est donnée par la relation

$$x_3 = 1 - x_1 - x_2 = \frac{1 + n}{p + 1 + n}$$

$x_3$  est donc une constante.

La loi d'action de masse relative à l'équilibre XIV s'écrit :

$$K_{XIV} = \frac{p^b}{\gamma_3 (\gamma_1 x_1)}$$

Traisons à titre d'exemple le cas particulier où  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  et  $\gamma_3$  sont constants.

Les constantes d'équilibres  $K_1$  et  $K_2$  s'écrivent :

$$K_{XIV} = \frac{p^b}{x_1} = e^{-\frac{\Delta G_{XIV}^0}{RT}} \quad \text{et} \quad K_{IX} = \frac{x_1}{x_2} p = e^{-\frac{\Delta G_{IX}^0}{RT}}$$

d'où l'équation de la courbe limite :

$$p^{b+1} = (A e^{-\frac{\Delta G_{XIV}^0}{RT}} - p^b) e^{-\frac{\Delta G_{IX}^0}{RT}}$$

L'intersection des isostères avec la courbe limite donne :

$$\frac{b \Delta G_{IX}^{\circ} - \Delta G_{XIV}^{\circ}}{RT} = \text{Ln} \frac{(\epsilon - n)^b}{(p - \epsilon + n)^{b+1}}$$

d'où l'expression  $T_i$  du point d'intersection :

$$T_i = \frac{b \Delta G_{IX}^{\circ} - \Delta G_{XIV}^{\circ}}{R \text{Ln} \left[ \frac{(\epsilon_i - n)^b}{(p - \epsilon_i + n)^{b+1}} \right]}$$

suivant le signe du numérateur de cette expression, deux cas sont à envisager pour que  $T_i$  puisse prendre des valeurs positives.

$$1) \quad \underline{- b \Delta G_{IX}^{\circ} - \Delta G_{XIV}^{\circ} > 0}$$

$$T_i \text{ est positif si } \frac{(\epsilon_i - n)^b}{(p - \epsilon_i + n)^{b+1}} > 1$$

$$2) \quad \underline{- b \Delta G_{IX}^{\circ} - \Delta G_{XIV}^{\circ} < 0}$$

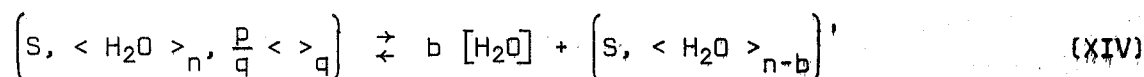
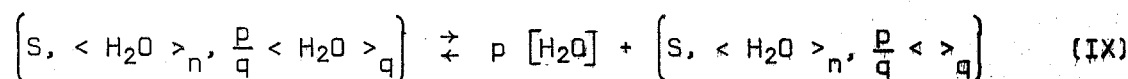
Il y aura intersection si :

$$\frac{(\epsilon_i - n)^b}{(p - \epsilon_i + n)^{b+1}} < 1$$

### III - CAS OU LES MOLECULES D'EAU SONT LOCALISEES ET ASSOCIEES

A titre d'exemple, nous traiterons le cas où l'espace divariant, à molécules d'eau localisées et associées, est limité par une déshydratation monovariante.

Le modèle s'écrit :



ou encore

$$\langle \text{H}_2\text{O} \rangle_q \rightleftharpoons q [\text{H}_2\text{O}] + \langle \rangle_q \quad (\text{IX})$$

$$\langle \text{H}_2\text{O} \rangle_n + p/q \langle \rangle_q \rightleftharpoons b [\text{H}_2\text{O}] + \langle \text{H}_2\text{O} \rangle'_{n-b} \quad (\text{XIV})$$

L'élément  $\langle \text{H}_2\text{O} \rangle'_{n-b}$  appartient à une autre phase que nous supposons stoechiométrique, donc sa fraction molaire est constante.

Les fractions molaires,  $x_1$  et  $x_2$ , des lacunes et des molécules d'eau en positions normales sont respectivement :

$$x_1 = \frac{n + q - \epsilon}{p + q} \quad x_2 = \frac{\epsilon - n}{p + q}$$

La fraction molaire  $x_3$  de l'élément  $\langle \text{H}_2\text{O} \rangle_n$  est :

$$x_3 = 1 - x_2 - x_1 = \frac{q}{p + q} = A$$

La loi d'action de masse relative aux équilibres 1 et 2 s'écrit :

$$K_{\text{IX}} = \frac{\gamma_1 x_1}{\gamma_2 x_2} p^q \quad \text{et} \quad K_{\text{XIV}} = \frac{p^b}{\gamma_3 (\gamma_1 x_1)^{p/q}}$$

Traisons le cas particulier où  $p = q$  et  $\gamma_3 = \gamma_2 = \gamma_1 = 1$ .

Les constantes d'équilibre relatives aux équilibres 1 et 2 s'écrivent alors

$$K_{\text{IX}} = \frac{x_1}{x_2} p^q = e^{-\frac{\Delta G_{\text{IX}}^0}{RT}} \quad \text{et} \quad K_{\text{XIV}} = \frac{p^b}{x_1} = e^{-\frac{\Delta G_{\text{XIV}}^0}{RT}}$$

d'où l'équation de la courbe limite

$$p^{b+q} = K_1 (AK_2 - p^b) = e^{-\frac{\Delta G_{\text{IX}}^0}{RT}} (A e^{-\frac{\Delta G_{\text{XIV}}^0}{RT}} - p^b)$$

L'intersection des isostères avec la courbe limite donne

$$\frac{b/q \Delta G_{IX}^{\circ} - \Delta G_{XIV}^{\circ}}{RT} = \frac{\ln(\epsilon - n)^{b/q} \times 2q}{(n + q - \epsilon) \frac{b+q}{q}}$$

Discutons l'existence des intersections :

a) si  $b/q \Delta G_{IX}^{\circ} - \Delta G_{XIV}^{\circ} > 0$

l'intersection existe si :

$$\frac{(\epsilon - n)^{b/q} \times 2q}{(n + q - \epsilon) \frac{b+q}{q}} > 1$$

b) si  $b/q \Delta G_{IX}^{\circ} - \Delta G_{XIV}^{\circ} < 0$

l'intersection existe si :

$$\frac{(\epsilon - n)^{b/q} \times 2q}{(n + q - \epsilon) \frac{b+q}{q}} < 1$$

## B - LIMITES SUPERIEURES DE L'ESPACE DIVARIANT

Nous appellerons courbe limite supérieure le lieu des points du plan (P,T) bornant l'espace divariant dans le domaine des basses températures.

### I - CAS DES MOLECULES D'EAU NON LOCALISEES

L'équilibre s'écrit  $\ll H_2O \gg \rightleftharpoons [H_2O]$

La loi d'action de masse relative à cet équilibre s'écrit :

$$K_1 = \frac{P}{\gamma_2 x_2} \quad (IV)$$



1) L'espace divariant est limité par la courbe de liquéfaction de l'eau

L'équation de la courbe limite est donc :

$$K_2 = P = e^{-\frac{\Delta G_V^0}{RT}} \quad (2)$$

l'intersection de cette courbe avec l'isostère  $\epsilon_1$  existe si :

$$\gamma_{21} \frac{\epsilon_1 - n}{1 + \epsilon_1 - n} = 1 \quad \Rightarrow \quad \gamma_{21} > 1$$

Il faut remarquer que dans cette région de l'espace divariant, le coefficient d'activité de l'eau  $\gamma_2$  dépend le plus souvent de  $\epsilon$  car la teneur en eau de la solution est trop importante pour suivre la loi de Henry.

2) L'espace divariant est limité par une saturation stérique

Lorsque la teneur en eau de la solution atteint la valeur  $\epsilon_s$ , les molécules d'eau ne peuvent s'introduire dans l'hydrate salin.

La courbe limite supérieure a donc comme équation

$$P = \gamma_2 e^{-\frac{\Delta G_{IV}^0}{RT} \left( \frac{\epsilon_s - n}{1 + \epsilon_s - n} \right)}$$

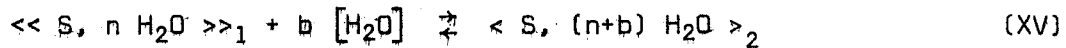
La limite est évidemment l'isostère correspondant à  $\epsilon_s$  et la transformée logarithmique  $\ln P = f \left( \frac{1}{T} \right)$  de cette expression est évidemment une droite.

En fait, cette courbe limite n'apparaît que si elle est située au-dessous de la courbe de vaporisation de l'eau, c'est-à-dire si :

$$e^{-\frac{\Delta G_V^0 + \Delta G_{IV}^0}{RT}} > \gamma_2 \frac{\epsilon_s - n}{1 + \epsilon_s - n}$$

3) L'espace divariant est limité par l'existence d'un hydrate de degré  $n + b$  à déshydratation monovariante

L'espace divariant est limité par l'équilibre :



Désignons par  $K_{XV}$  et  $\Delta G_{XV}^0$  la constante et l'enthalpie libre standard de cet équilibre.

La courbe limite a pour équation :

$$P = \gamma_2 e^{-\frac{\Delta G_{IV}^0}{RT}} \left( 1 - \frac{1}{\gamma_1} \frac{e^{+\frac{\Delta G_{XV}^0}{RT}}}{P^b} \right)$$

Si nous supposons que  $\gamma_2$  suit la loi de Henry,  $\gamma_1 = 1$ .

$$P = \gamma_2 e^{-\frac{\Delta G_{IV}^0}{RT}} \left( 1 - P^{-b} e^{+\frac{\Delta G_{XV}^0}{RT}} \right)$$

Pour que cette expression conduise à des valeurs positives de  $P$ , il faut :

$$1 > P^{-b} e^{+\frac{\Delta G_{XV}^0}{RT}} \quad \text{c'est-à-dire} \quad \ln P > \frac{1}{b} \frac{\Delta G_{XV}^0}{RT}$$

Intersection des isostères avec la courbe limite supérieure

L'abscisse  $T_i$  du point d'intersection est donnée par l'équation :

$$T_i = \frac{\Delta G_{XV}^0 + b \Delta G_{IV}^0}{R \ln \left( \frac{\gamma_2 (\varepsilon-n)^b}{(1+\varepsilon-n)^{1+b}} \right)}$$

en remarquant que  $\frac{d \ln \gamma_2}{dT} = \frac{\Delta H_2}{RT^2}$  c'est à dire  $\gamma_2 = e^{\frac{A}{RT}}$

Deux cas sont à envisager

$$a) \text{ si } \Delta G_{XV}^0 + b \left( A - \Delta G_{IV}^0 \right) > 0$$

l'intersection existe si

$$\frac{(\epsilon - n)^b}{(1 + \epsilon - n)^{b+1}} > 1$$

$$b) \text{ si } \Delta G_{XV}^0 + b \left( A - \Delta G_{IV}^0 \right) < 0$$

l'intersection existe si

$$\frac{(\epsilon - n)^b}{(1 + \epsilon - n)^{b+1}} < 1$$

## II - CAS DES MOLECULES D'EAU LOCALISEES

Nous pouvons conserver l'hypothèse  $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$  car dans cette zone de  $\epsilon$ , la solution reste diluée.

### 1) L'espace divariant est limité par la courbe de liquéfaction de l'eau

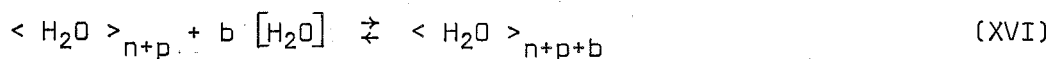
On montre facilement que l'isostère coupe la courbe limite pour

$$e^{-\frac{\Delta G_{IX}^0}{RT}} = \frac{n + p - \epsilon}{\epsilon - n} e^{-\frac{p \Delta G_V^0}{RT}}$$

Donc si  $p \Delta G_V^0 > \Delta G_{IX}^0$  l'intersection existe si  $\epsilon < n + \frac{p}{2}$ .  
 Au contraire, si  $p \Delta G_V^0 < \Delta G_{IX}^0$  il faut que  $\epsilon > n + \frac{p}{2}$ .

### 2) L'espace divariant est limité par une hydratation monovariante

L'équilibre qui limite le domaine divariant s'écrit :



de constante  $K_{XVI} = e^{-\frac{\Delta G_{XVI}^0}{RT}}$

l'équation de la courbe limite est :

$$p^p = \frac{e^{-\frac{\Delta G_{IX}^0}{RT}} \cdot e^{-\frac{\Delta G_{XVI}^0}{RT}}}{p^b \cdot e^{-\frac{\Delta G_{XVI}^0}{RT}}}$$

L'intersection de cette courbe avec les isostères s'écrit :

$$T_i = \frac{\Delta G_{XVI}^0 + \frac{b}{p} \Delta G_{IX}^0}{R \ln \left( \frac{(\epsilon-n)^{b/q+1}}{(n+p-\epsilon)^{b/q}} \right)}$$

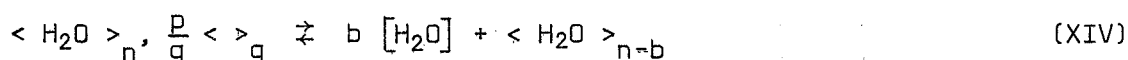
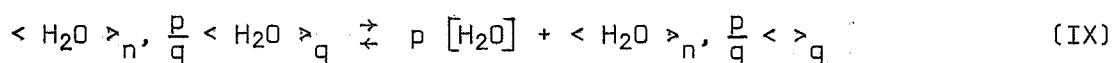
d'où on déduit facilement l'existence des intersections.

### C - EXEMPLE D'APPLICATION DES LIMITES DES DOMAINES DE DIVARIANCE

#### Application à l'oxalate de calcium à trois molécules d'eau

Les résultats expérimentaux obtenus par Mme WATELLE et ses collaborateurs (3) sur les hydrates de l'oxalate de calcium montrent que les molécules d'eau sont localisées et que le domaine de divariance est limité par le composé à une molécule d'eau.

Nous appliquerons le modèle A-III qui s'écrit :



Dans le cas de l'oxalate de calcium, nous avons les valeurs suivantes :

$$n = 2 \quad p = 0,5 \quad q = 1 \quad b = 1 \quad (19)$$

La condition d'intersection s'écrit :

$$R = \frac{2(2,5 - \epsilon)^3}{(\epsilon - 2)^2} > 1$$

ou encore

$$y = -2\epsilon^3 + 14\epsilon^2 - 33,5\epsilon + 27,25 > 0$$

L'étude de cette fonction conduit finalement aux résultats suivants :

- pour  $\epsilon < 2,22$  : les isostères sont interrompus par une courbe limite
- pour  $\epsilon > 2,22$  : il n'y a plus d'intersection entre les isostères et la courbe limite.

Les résultats expérimentaux sont parfaitement en accord avec ces calculs puisqu'ils montrent effectivement que l'isostère  $\epsilon = 2,2$  coupe la limite alors que l'isostère  $\epsilon = 2,4$  ne présente pas d'intersection avec elle. Notons de plus, que l'on tire du modèle envisagé  $\Delta G_{XIV}^0 > \Delta G_{IX}^0$ .

On peut considérer bien d'autres exemples de limitation des domaines de divariance tant du côté des faibles valeurs de  $\epsilon$  que du côté des fortes valeurs. Un cas intervenant très souvent est la limitation par la courbe de liquéfaction de l'eau.

CHAPITRE III

APPAREILLAGE

Nous avons étudié les différentes formes hydratées du sulfate de calcium et de l'oxalate de manganèse au moyen de trois techniques expérimentales différentes :

- la thermogravimétrie,
- l'analyse thermique différentielle,
- la radiocristallographie.

Afin de préciser certains résultats, nous avons accessoirement utilisé la microcalorimétrie et la spectrographie infrarouge.

A - THERMOGRAVIMETRIE

I - UTILISATION D'UNE BALANCE A HELICE DE QUARTZ TYPE "MAC BAIN"

L'étude thermogravimétrique, pour des pressions de vapeur d'eau supérieures à la pression de vapeur saturante à la température ambiante a été réalisée avec une balance à hélice de quartz du type "Mac Bain".

Ce montage est représenté sur la figure 7. La balance comporte un dispositif suiveur automatique construit par "SETARAM" (20).

Le ressort porte à sa partie inférieure un équipage mobile constitué par un aimant A et un noyau de matériau magnétique doux N solidaires l'un de l'autre, filiformes, de très faibles masses et enrobés de quartz. La nacelle est suspendue à l'extrémité inférieure.

Au niveau de l'équipage et à l'extérieur du tube enveloppe, un ensemble constitué par un transformateur différentiel T et un solénoïde S solidaires l'un de l'autre et placés de façon qu'à l'équilibre le fer doux soit symétrique par

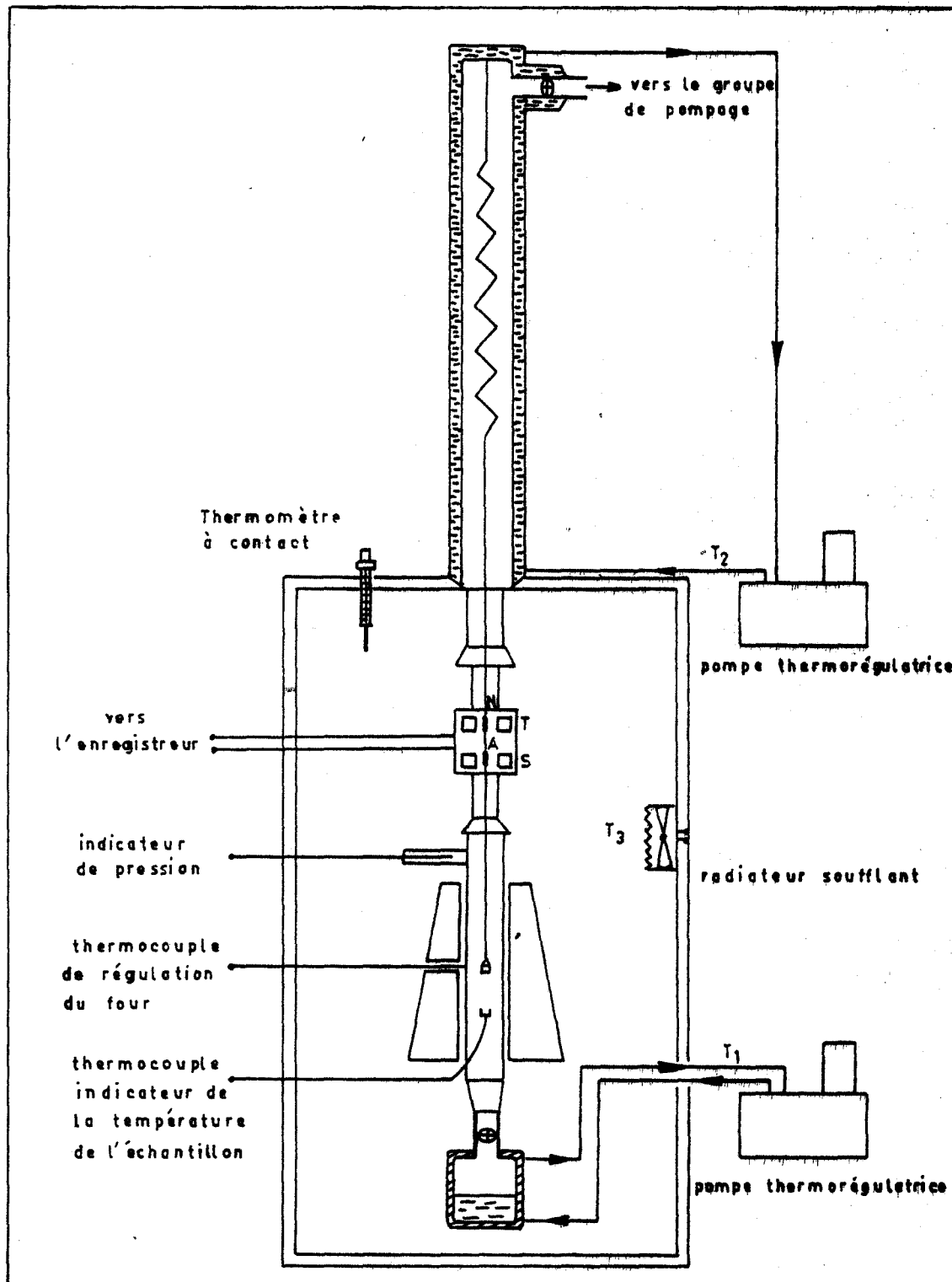


Fig. 7 Thermobalance Mac Bain permettant de travailler sous pression de vapeur d'eau contrôlée

rapport au centre de symétrie du transformateur différentiel et qu'un pôle de l'aimant soit au centre de symétrie du solénoïde.

Le transformateur différentiel donne un signal proportionnel à l'écart de position du noyau par rapport à son centre de symétrie.

Ce signal convenablement amplifié, transformé et redressé donne un courant continu qui, parcourant le solénoïde, produit un champ magnétique dont l'action sur l'aimant tend à s'opposer à tout déplacement du noyau. Ce courant continu proportionnel à la variation de masse de l'échantillon, est enregistré sur un appareil potentiométrique "SEFRAM".

Ce système a l'avantage de donner une position fixe à la nacelle quelle que soit la variation de masse. Cette propriété est importante : si la nacelle est placée dans un four, elle reste ainsi toujours dans la même zone du four. De plus, il amortit les oscillations du ressort lors de l'introduction d'un gaz par exemple. L'élongation étant constamment nulle, la sensibilité est maximale.

La charge maximale et la sensibilité de la balance dépendent du ressort utilisé. Le système magnétique décèle un déplacement de 1/100 de mm. Nous avons utilisé un ressort fabriqué par "QUARTZ et SILICE" de charge maximale 3 g et d'allongement 18 cm par g de surcharge ; d'où une sensibilité de la balance de  $5,5 \cdot 10^{-5}$  g.

Le ressort est thermorégulé par une circulation d'eau à une température  $T_1$  dans une jaquette à double paroi J.

La partie inférieure de la balance est placée à l'intérieur d'une enceinte thermorégulée à la même température.

Le tube laboratoire situé dans le four est terminé par un ballon qui permet d'établir dans l'appareil des pressions constantes de vapeur d'eau.

La double paroi de la jaquette joue le rôle de paroi anticondensation en même temps qu'elle assure la thermorégulation du ressort à hélice de quartz, le coefficient d'élasticité du ressort étant variable avec la température.



L'échantillon d'environ 50 mg est chauffé dans un four tubulaire d'axe vertical refroidi par une jaquette d'eau à la température  $T_1$ . La température du four est programmée par l'intermédiaire d'un thermocouple Fer-Constantan relié à un programmeur-régulateur "SETARAM P.R.T. 3 000" à actions proportionnelle, intégrale et dérivée. Le repérage de la température de l'échantillon a fait l'objet d'une étude préalable qui avait pour but de délimiter la zone du four homogène en température. Le creuset porte-échantillon est placé dans cette zone au-dessus d'un autre creuset de même nature et solidaire du tube laboratoire. Ce dernier creuset est rempli du solide à analyser dans lequel plonge la soudure chaude d'un thermocouple Fer-Constantan. L'enregistrement de la température apparaît ainsi comme une véritable courbe d'analyse thermique directe.

## II - UTILISATION D'UNE ELECTROBALANCE "SETARAM M.T.B. 10-8" (21)

La microbalance est équipée d'un enregistreur potentiométrique "LEEDS AND NORTHRUP" à deux voies permettant le tracé simultané de la température et de la masse de l'échantillon en fonction du temps.

Le chauffage de l'échantillon s'effectue à l'aide d'un four symétrique "SETARAM 1 000°C", associé à un régulateur-programmeur "SETARAM P.R.T. 3 000".

Le contrôle de la température s'effectue par l'intermédiaire d'un thermocouple Fer-Constantan, équipé d'un dispositif de compensation automatique de soudure froide. Ce thermocouple plonge dans une nacelle, contenant le produit à étudier, située à proximité de la nacelle de mesure de la thermobalance, dans la zone homogène du four.

## B - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Nous avons utilisé un appareil d'analyse thermique différentielle "SETARAM, version 1 000°C séparée" (22).

Nous disposons de deux têtes de mesure différentes, caractérisées toutes deux par une symétrie ternaire, c'est-à-dire comportant trois coupelles ; l'une contient l'échantillon à étudier, la seconde l'échantillon de référence

(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La troisième contient encore l'échantillon de référence et permet le repérage de la température. Les thermocouples sont en Platine - Platine rhodié à 10 % de Rhodium.

La plupart de nos résultats ont été obtenus avec une tête à micro-creusets en forme de calotte sphérique. Dans ce cas, le creuset en platine constitue l'un des éléments du thermocouple. Le produit est étalé en une mince couche qui favorise les interactions avec la phase gazeuse et sa quantité est d'environ 2,5 mg.

Le four utilisé et le programmeur de température sont identiques à ceux déjà utilisés en thermogravimétrie.

Les résultats sont consignés sur un enregistreur galvanométrique à deux plumes "GRAPHIRAC" ; une plume donne les variations de température, l'autre enregistre la différence de température  $\Delta T$  entre le creuset contenant l'échantillon à étudier et le creuset contenant l'échantillon de référence. La sensibilité la plus couramment utilisée pour la voie  $\Delta T$  est de 50  $\mu V$ .

### C - RADIOCRISTALLOGRAPHIE

Nous avons utilisé un diffractomètre "C.G.R. Thêta 60" équipé d'un compteur proportionnel. La raie  $K_{\alpha_1}$  du cuivre ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) est sélectionnée par un monochromateur à cristal courbe.

Le goniomètre est équipé d'un four à résistance de kanthal (Licence C.N.R.S., invention Barret-Gérard) permettant de travailler jusqu'à 900°C.

La résistance du four est alimentée par une tension réglable stabilisée. La régulation de température est assurée par un dispositif "tout ou peu", commandé par un thermocouple placé à l'intérieur du four (23).

Un second thermocouple situé à l'intérieur de l'échantillon permet d'en déterminer la température. Il est relié pour cela à un indicateur de température "CORECI".

Le diffractomètre est en outre équipé d'un dispositif dit "de balayage" qui permet d'imprimer au compteur proportionnel un mouvement de va-et-vient dans une zone choisie (24).

L'enregistrement simultané de la température et du "diffractogramme-balayage" permet de suivre l'évolution de la structure en fonction de la température et du temps.

Un groupe de pompage permet de réaliser un vide de  $10^{-3}$  torr dans le four.

#### D - AUTRES TECHNIQUES

##### - Microcalorimétrie

Nous avons utilisé un microcalorimètre "CALVET" modèle "Haute température" qui permet de travailler jusqu'à 800°C (25).

##### - Spectrographie Infrarouge

L'appareil utilisé est un spectrographe "Perkin-Elmer 451" qui permet de balayer le spectre entre 250 et 4 000  $\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur des poudres finement broyées et humectées de nujol.

Suivant les échantillons, les cellules d'absorption avaient une épaisseur qui variait de 0,2 à 30 mm.

#### E - DISPOSITIF PERMETTANT DE TRAVAILLER SOUS PRESSION CONSTANTE DE VAPEUR D'EAU

Pour opérer sous pression contrôlée de vapeur d'eau pure, nos installations sont reliées à un ballon à double paroi dans laquelle circule un liquide dont la température est rigoureusement réglée, soit par un cryostat, soit par une pompe thermorégulatrice "LAUDA".

L'enceinte interne du ballon contient de l'eau bidistillée. La température de l'eau fixe la pression de vapeur d'eau dans l'enceinte de mesure.

Aux pressions de vapeur d'eau supérieures à la pression saturante à la température ambiante, il convient d'éviter tout point froid susceptible de modifier la pression fixée par le ballon. Ceci a été réalisé en plaçant l'ensemble de l'appareillage dans une enceinte chauffée par un radiateur électrique associé à un ventilateur. La température interne de l'enceinte est réglée par un thermomètre à contact, à une valeur légèrement supérieure à celle de l'eau du ballon.

Pour faire le vide dans l'enceinte de mesure avant d'introduire la vapeur d'eau, on utilise :

- une pompe à palettes à deux étages,
- une pompe à diffusion de vapeur d'huile refroidie par une circulation d'eau et un piège à azote liquide.

La pression est contrôlée dans l'enceinte à l'aide d'une jauge "Pirani".



CHAPITRE IV

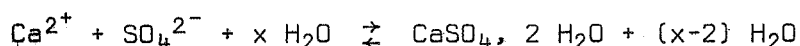
ETUDE DES FORMES HYDRATEES DU SULFATE DE CALCIUM

A - ETUDE DU SULFATE DE CALCIUM A DEUX MOLECULES D'EAU

I - OBTENTION DU SULFATE DE CALCIUM DIHYDRATE

L'analyse aux rayons X du sulfate de calcium à deux molécules d'eau "Prolabo" ayant mis en évidence des raies étrangères, que l'on retrouve dans le cliché de poudre d'une forme sous-hydratée, nous avons donc préparé le produit de départ au laboratoire.

Selon PASCAL (26), la préparation du sulfate de calcium à deux molécules d'eau s'opère en faisant agir des ions sulfate provenant de l'acide sulfurique ou d'un sulfate sur une solution concentrée chaude d'un sel de calcium. On obtient ainsi un précipité de sulfate de calcium que l'on sèche à l'air et à une température suffisamment basse (40°C environ) pour éviter la deshydratation du produit préparé. Nous avons donc fait agir, en solution, du chlorure de calcium sur du sulfate de potassium, ce qui conduit à la réaction :



L'étude aux rayons X du produit ainsi préparé a permis de constater la disparition des raies étrangères observées dans le diffractogramme du produit "Prolabo" et la concordance des autres raies du cliché avec celles de la fiche A.S.T.M. du sulfate de calcium à deux molécules d'eau.

Nous avons pu vérifier d'autre part l'exactitude de la formule  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  par dosage du calcium au spectrophotomètre de flammes.

Le solide obtenu a été tamisé, et notre étude a porté sur la fraction qui a passé à travers le tamis de 35 microns.

## II - ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DU SULFATE DE CALCIUM A DEUX MOLECULES D'EAU

L'étude radiocristallographique du sulfate de calcium à deux molécules d'eau a été effectuée sous air au moyen du dispositif décrit dans le chapitre précédent.

En adoptant l'indexation proposée par GILLERY (27), puis en affinant par la méthode des moindres carrés à l'aide d'un programme en FORTRAN IV, nous avons calculé les valeurs de la maille monoclinique.

Les résultats suivants ont été obtenus :

$$\begin{array}{ll} a = 5,677 \pm 0,002 \text{ \AA} & b = 15,192 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ c = 6,534 \pm 0,002 \text{ \AA} & \beta = 118^{\circ}27' \pm 4' \end{array}$$

A 25°C, la densité du sulfate de calcium à deux molécules d'eau est de 2,32 (28), on peut ainsi calculer le nombre de groupements formulaires par maille :

$$n = 4,02$$

La maille monoclinique du sulfate de calcium contient donc quatre groupements formulaires.

Le volume occupé par un groupement formulaire est à 25°C de  $123,9 \text{ \AA}^3$ .

## III - EFFETS THERMIQUES ASSOCIES A LA DESHYDRATATION DU GYPSE

A notre connaissance, tous les auteurs (29, 30), ayant entrepris l'étude de la deshydratation du sulfate de calcium à deux molécules d'eau par Analyse Thermique Différentielle, sont unanimes à signaler la présence de deux pics endothermiques à des températures d'ailleurs controversées. GRIM et ROWLAND (31) ont obtenu le double pic entre 130 et 180°C alors que pour WEST et SUTTON (32) les deux pics endothermiques apparaissent respectivement à 180° et 215°C ; ces résultats semblent d'ailleurs confirmés par HOLDRIGE et WALKER (33) aussi bien sur le gypse que sur le sulfate synthétique. D'autres auteurs (34, 35) signalent la présence de deux pics dans l'intervalle de température 100 - 250°C.

Un certain nombre d'études a porté sur l'influence de la vitesse de chauffage sur la position et la forme des pics. Il a été remarqué (36) que plus la vitesse de chauffage diminue, plus les pics s'élargissent et s'éloignent l'un de l'autre. Ainsi, à très grande vitesse de chauffage, les deux pics sont pratiquement confondus, alors qu'ils sont séparés à plus faible vitesse (120°C/heure) (37, 38).

Tous ces résultats ont été obtenus sous air à la pression atmosphérique. Il n'y a pas eu à notre connaissance d'étude, sur la deshydratation du sulfate de calcium, entreprise par analyse thermique différentielle et effectuée sous pression contrôlée de vapeur d'eau pure.

#### 1) Etude de la deshydratation sous pression de vapeur d'eau

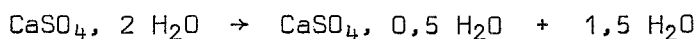
Les expériences effectuées avec la tête à microcreusets sous un vide dynamique de  $10^{-2}$  torr (soit une pression résiduelle de vapeur d'eau d'environ  $10^{-4}$  torr) ont mis en évidence la présence d'un seul pic quelle que soit la vitesse de chauffage.

Sous une pression de vapeur d'eau de 3,5 torrs, il n'apparaît qu'un seul pic endothermique. Au contraire, sous une pression plus élevée de 70 torrs, il apparaît deux pics endothermiques complètement résolus. Les figures 8a et 8b traduisant ces résultats ont été obtenues avec des vitesses de chauffage de 67°C/heure.

Les aires des deux pics désignées respectivement par  $A_1$  et  $A_2$  sont dans le rapport :

$$\frac{A_1}{A_2} \approx 3,34$$

Comme nous le montrerons par ailleurs, dans l'étude thermogravimétrique sous 70 torrs, le premier pic correspond sensiblement au départ de 1,5 moles d'eau par mole de sulfate de calcium, c'est-à-dire la réaction :



Le deuxième est le résultat du départ de 0,5 mole d'eau, c'est-à-dire :





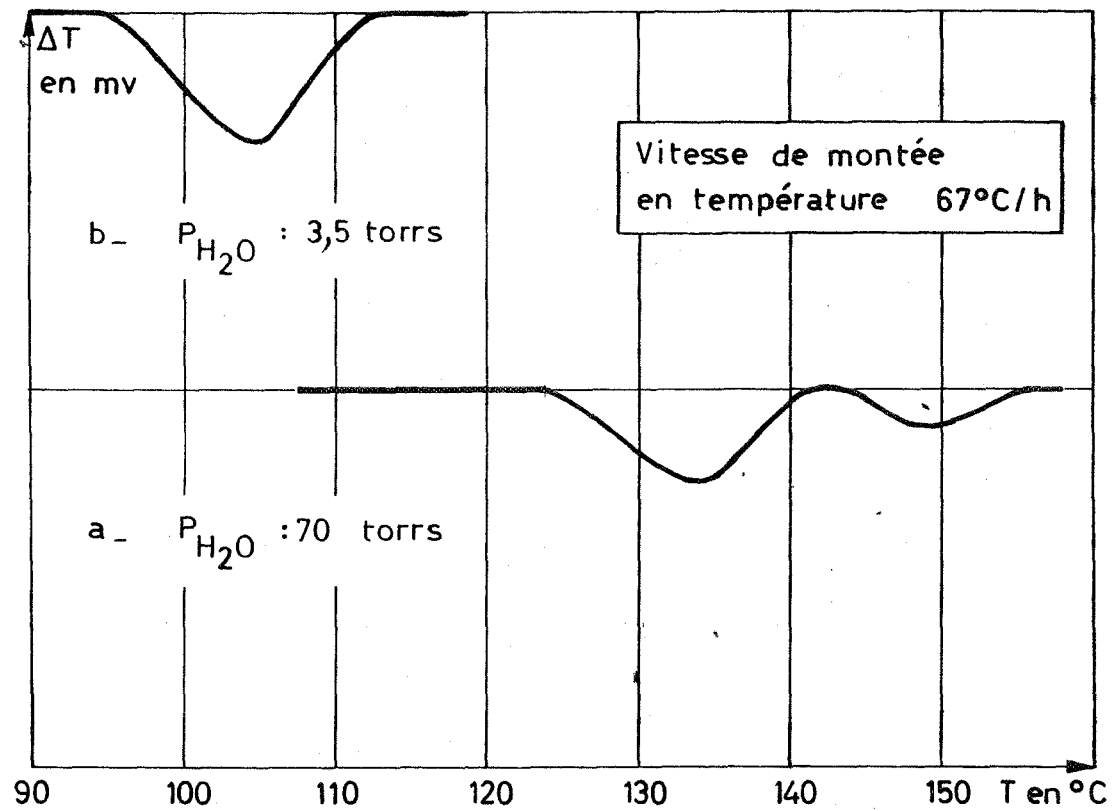


Fig. 8a et 8b

Déshydratation du sulfate de calcium dihydraté  
 sous pression de vapeur d'eau par A.T.D.

Désignons par  $\Delta H_1$  et  $\Delta H_2$  les enthalpies correspondantes.

D'après SPEIL et ses collaborateurs (39), l'aire d'un pic d'analyse thermique différentielle est reliée à l'effet thermique par la relation :

$$H = \frac{gK}{m} A$$

dans laquelle  $g$  est une constante qui ne dépend que de la géométrie des coupelles,  $K$  la conductivité thermique de l'échantillon et  $m$  sa masse. En appliquant cette relation aux deux pics observés, affectés des indices 1 et 2, il vient :

$$\frac{\Delta H_1}{\Delta H_2} = \frac{K_1 m_2 A_1}{K_2 m_1 A_2}$$

$K_1$  et  $K_2$  ont sensiblement la même valeur (40) ;  $m_1$  et  $m_2$  ne sont pas indépendants et on montre facilement que :

$$\frac{m_2}{m_1} = 1 - \frac{18 \times 1,5}{172} = 0,85$$

On aboutit finalement à :

$$\frac{\Delta H_1}{\Delta H_2} \neq 2,84 \quad (1)$$

Au refroidissement, on observe dans tous les cas un seul pic dont l'aire est proche de  $A_2$ .

Par microcalorimétrie, MICHEL (41) a mesuré l'effet thermique qui accompagne, à 90°C et sous une pression de 1 torr, la deshydratation de 1 g de gypse naturel.

Les compositions, de la phase gazeuse et du solide obtenu, ne sont pas précisées. Ramenée aux conditions normales de température et de pression, l'enthalpie obtenue est de 25,7 Kcal/mole de sulfate. KELLEY et ses collaborateurs (42) obtiennent, à partir d'expériences de tonométrie 28,21 Kcal/mole.

SCHEDLING et WEIN (43) opérant sous pression atmosphérique par analyse thermique différentielle, donnent une valeur comprise entre 27,4 et 29,6 Kcal/mole.

Nous avons effectué des mesures au microcalorimètre "CALVET" sur 3 g d'échantillon à 98°C. La cellule laboratoire est ouverte à l'air. A cette température, la deshydratation est très lente et on peut affirmer que la pression de vapeur d'eau est inférieure à 30 torrs, ce qui explique le fait que l'on obtienne un signal ne comportant qu'un seul pic (fig. 9). Après étalonnage par effet JOULE, l'aire de ce pic permet d'évaluer une variation d'enthalpie à 98°C égale à 26,7 Kcal/mole de sulfate.

Parallèlement, une expérience de thermogravimétrie portant sur le même type d'échantillon montre que dans les mêmes conditions (3 g à 98°C sous 1 atm.), le produit final correspond à la composition  $\text{CaSO}_4, 0,18 \text{ H}_2\text{O}$ . L'effet thermique mesuré correspond donc au départ de 1,82 moles par mole de sulfate de calcium.

Désignons par  $\Delta H$  l'enthalpie de la réaction :



Compte tenu des notations utilisées dans le paragraphe précédent, on peut écrire :

$$\Delta H_1 + \frac{0,32}{0,5} \Delta H_2 = 26,7 \text{ Kcal/mole} \quad (2)$$

et 
$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 \quad (3)$$

En combinant les relations (1) (du paragraphe III), (2) et (3), il vient à la température de 98°C :

$$\Delta H = 29,5 \text{ Kcal/mole de sulfate}$$

$$\Delta H_1 = 21,8 \text{ Kcal/mole de sulfate}$$

$$\Delta H_2 = 7,7 \text{ Kcal/mole de sulfate.}$$

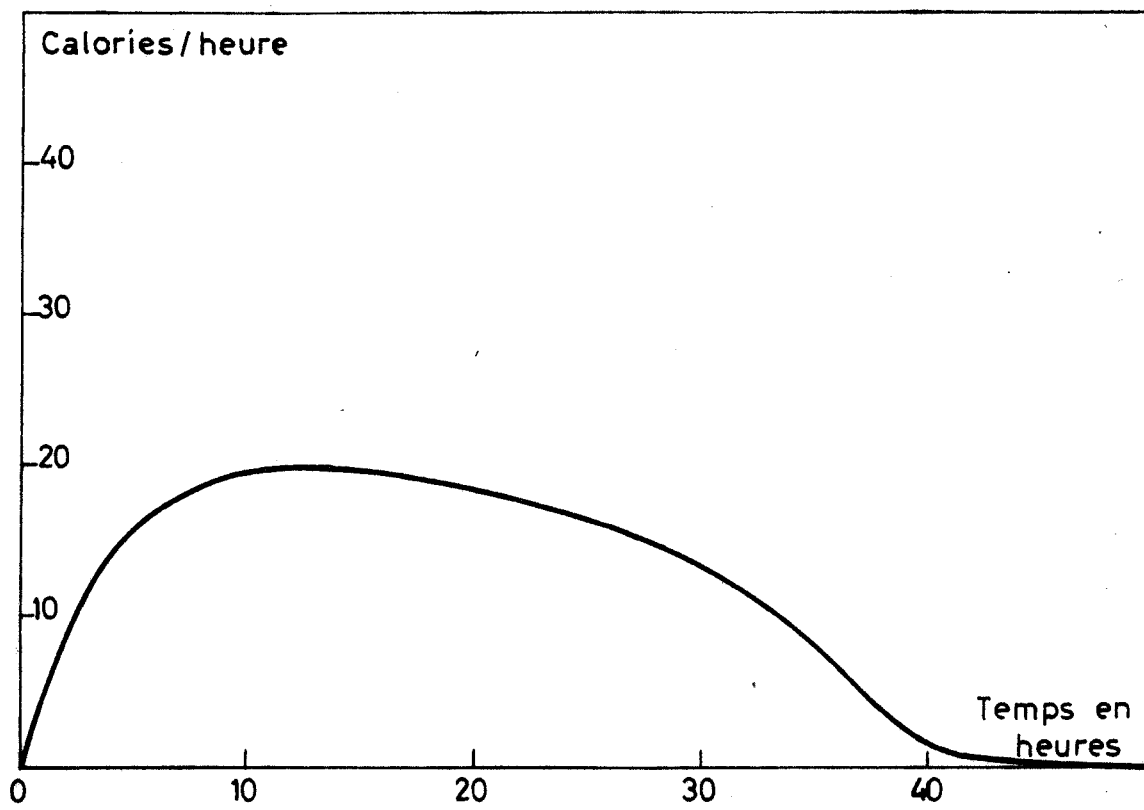


Fig. 9

Effet thermique de la déshydratation du sulfate de calcium dihydraté sous air

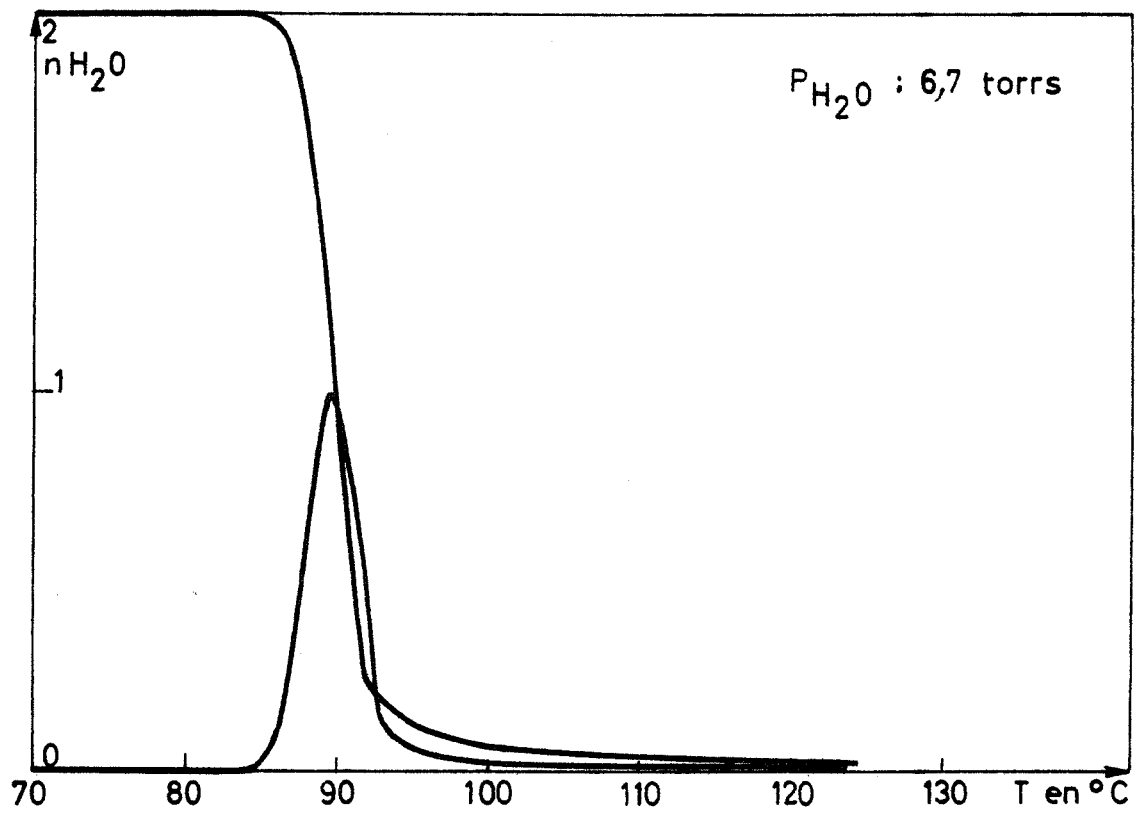


Fig. 10 a

Déshydratation du sulfate de calcium dihydraté sous pression de vapeur d'eau.

IV - ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE DE LA DESHYDRATATION SOUS PRESSION DE VAPEUR  
DU SULFATE DE CALCIUM A DEUX MOLECULES D'EAU

Sous air, à la pression atmosphérique, LE CHATELIER (44) et LACHENY (45) obtiennent par chauffage du sulfate de calcium à deux molécules d'eau, la forme à une demi-molécule d'eau. Alors que JOLIBOIS (46) et GAY (47) dans les mêmes conditions aboutissent uniquement à une forme anhydre, BLANDENET et ses collaborateurs (48) obtiennent bien cette forme, sous un balayage d'air sec et en utilisant un dérivateur, mais les courbes semblent mettre en évidence un composé intermédiaire instable. Nous remarquons toutefois que ces auteurs utilisent une grande vitesse de chauffage de l'ordre de 200°C/heure. KINSER (49) a étudié l'influence de la vitesse de chauffage sur la déshydratation d'un sulfate de calcium synthétique. Ses courbes présentent un accident attestant l'existence intermédiaire de la forme à une demi-molécule d'eau pour des vitesses de chauffage comprises entre 30 et 60°C/heure, mais l'auteur ne donne aucune précision sur l'atmosphère qui règne au-dessus du solide et sur la pureté du produit de départ.

SAITO (50) et Mac CONNELL (51) obtiennent tous les deux sous vide la forme anhydre. Le premier auteur situe à environ 70°C la température de début de décomposition.

LEBAILLY (52) a étudié la déshydratation à température constante (80°C) et sous pression contrôlée de vapeur d'eau pure. Pour des pressions de vapeur d'eau inférieures ou égales à 3 torrs, cet auteur constate que la déshydratation conduit à un solide hydraté de formule  $\text{CaSO}_4, \epsilon \text{H}_2\text{O}$  (avec  $\epsilon$  compris entre 0,068 et 0,182), par contre pour des pressions supérieures ou égales à 3 torrs, le composé final obtenu correspond à la forme à une demi-molécule d'eau.

BALL et NORWOOD (53) opérant sous des pressions partielles de vapeur d'eau comprises entre  $10^{-5}$  et 45 torrs constatent que les produits finaux de la réaction de déshydratation dépendent à la fois de la température et de la pression partielle de vapeur d'eau.

Sous pression de vapeur d'eau, nous avons observé trois types de courbes expérimentales :

a) Pour les pressions inférieures à 27 torrs, la courbe intégrale ne possède ni pseudopalier, ni variation brusque de pente, tandis que la courbe dérivée ne présente qu'un seul pic. La figure 10 a a été obtenue sous une pression de 6,7 torrs.

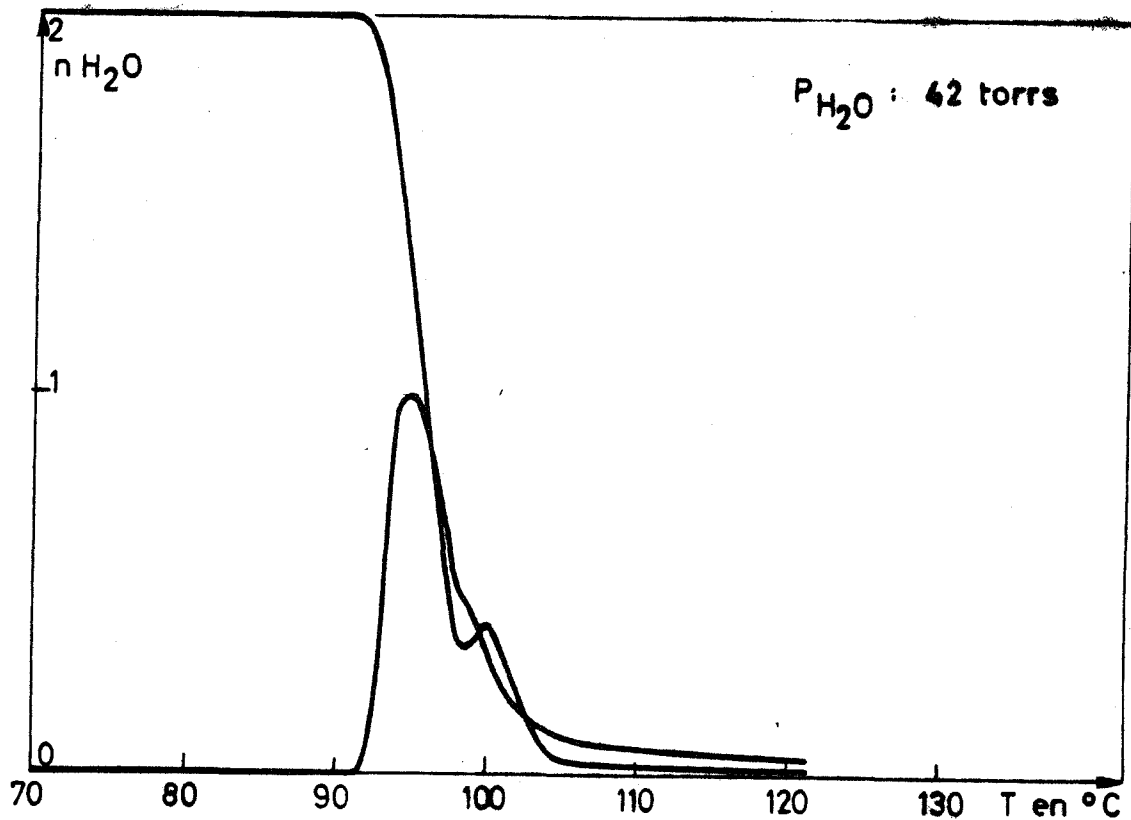


Fig. 10 b

Déshydratation du sulfate de calcium dihydraté  
sous pression de vapeur d'eau.

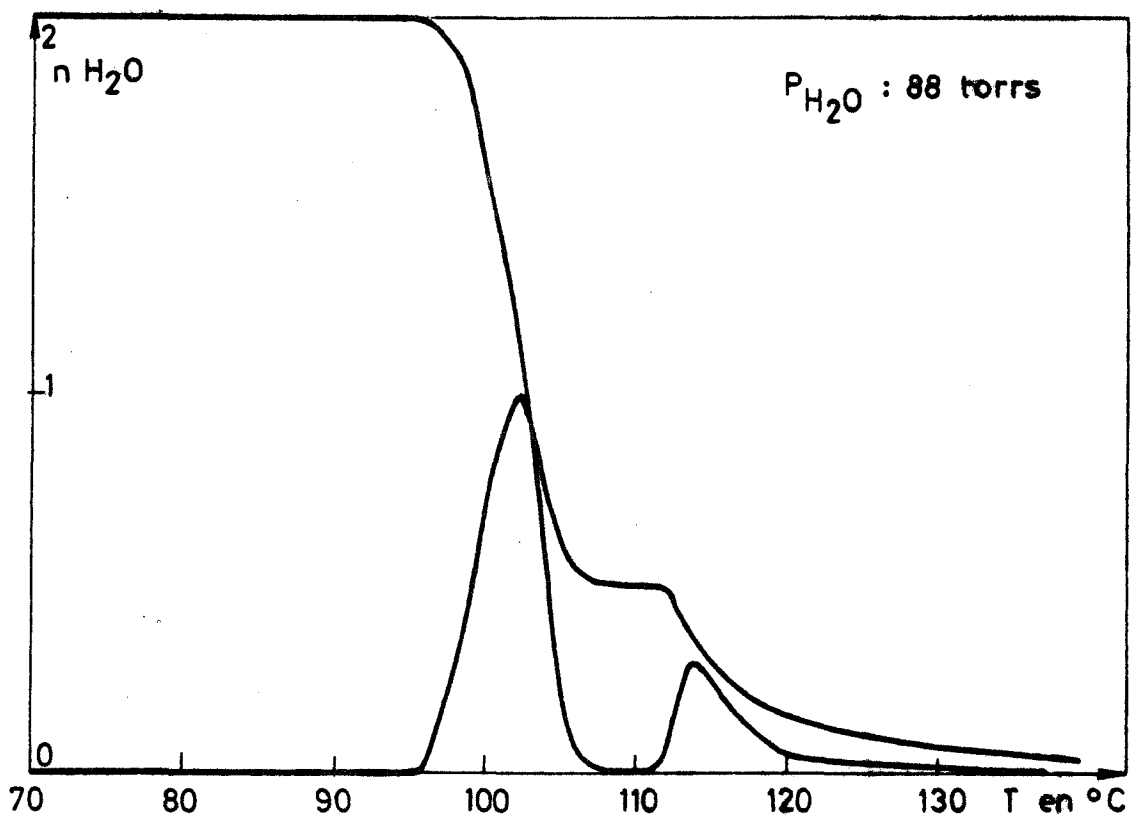


Fig. 10 c

Déshydratation du sulfate de calcium dihydraté  
sous pression de vapeur d'eau

b) Pour les pressions comprises entre 27 et 50 torrs, la courbe intégrale présente un brusque changement de pente et la courbe dérivée fait apparaître deux pics non entièrement résolus (figure 10 b).

c) Pour les pressions supérieures à 50 torrs, la courbe intégrale présente un pseudopalier et la courbe dérivée, deux pics qui apparaissent bien séparés comme le montre la figure 10c. Au niveau du pseudopalier, le solide a une composition voisine de celle de l'hydrate à une demi-molécule d'eau :  $\text{CaSO}_4, 1/2 \text{H}_2\text{O}$ .

Les résultats observés en thermogravimétrie sont en accord avec ceux de l'analyse thermique différentielle.

## B - EQUILIBRE ENTRE LA VAPEUR D'EAU ET LES PRODUITS DE DESHYDRATATION DU SULFATE DE CALCIUM A DEUX MOLECULES D'EAU

Dans le paragraphe A, nous avons établi que le sulfate de calcium à deux molécules d'eau se décompose en une forme sous-hydratée dont la teneur en eau varie avec la pression et la température.

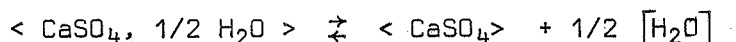
Si, sous pression de vapeur d'eau pure constante, le produit obtenu est ramené à la température ordinaire, on constate une réhydratation partielle et on obtient un solide de formule brute  $\text{CaSO}_4, \epsilon \text{H}_2\text{O}$ . La valeur de  $\epsilon$  varie avec la pression et la température. La valeur la plus élevée que nous ayons obtenue est de l'ordre 0,67.

Pour expliquer ces résultats, nous avons entrepris une étude systématique par thermogravimétrie et radiocristallographie de l'équilibre entre la vapeur d'eau et les formes sous-hydratées du sulfate de calcium.

### I - ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE

WEISER et ses collaborateurs (54) ont montré que la réhydratation des produits de la décomposition du gypse conduisent à une forme hydratée stable de teneur en eau comprise entre 0,55 et 0,63 mole d'eau par mole de sulfate. Ils ont souligné le caractère immédiat et réversible de cette transformation.

En admettant l'existence d'un hydrate à une demi-molécule d'eau définie, Mac CONNELL (51) a étudié l'équilibre :



pour des températures comprises entre 20 et 100°C sous des pressions de vapeur d'eau pure variant entre 1 et 25 torrs. Ses conclusions tendent également à prouver l'établissement immédiat et le caractère réversible de cet équilibre.

Notre étude thermogravimétrique a été réalisée entre 70 et 130°C dans un domaine de pression de vapeur d'eau pure allant de 1 à 100 torrs. Les figures 11 et 12 montrent respectivement la cinétique très rapide et le caractère de l'équilibre ainsi que la divariance du système. La première de ces constatations nous a permis de tracer les isobares en opérant à des températures linéairement croissantes (8°C/heure). Il n'est pas possible de réaliser expérimentalement de fortes pressions de vapeur d'eau à la température ordinaire. Aussi la valeur maximale obtenue pour  $\epsilon$  ( $\epsilon = 0,67$ ) l'a été à la température ordinaire sous une pression de 18 torrs.

## II - ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Il existe dans la littérature, deux courants de pensée en ce qui concerne la nature du produit obtenu au cours de la réhydratation de l'anhydrite soluble. D'après GALLITELLI (55) et FLÖRKE (56), le produit obtenu possède une structure cristalline distincte de celle du produit anhydre. Ils admettent l'existence d'un composé à une demi-molécule d'eau.

Au contraire, JUNG (57) et ONORATO (58) admettent l'identité cristallographique du composé saturé en eau et de l'anhydrite soluble. BUNN (59) confirme ce point de vue et montre que la teneur en eau peut varier de 0 à 2/3 de mole d'eau par mole de sulfate sans modification de la structure. D'après CANO et CHATELAIN (60), la teneur en eau pourrait même atteindre 1 mole par mole de sulfate. Ces auteurs ne constatent aucune variation notable tant sur la position des raies de diffraction que sur leur intensité lorsque la teneur en eau passe de 0,04 à 1.



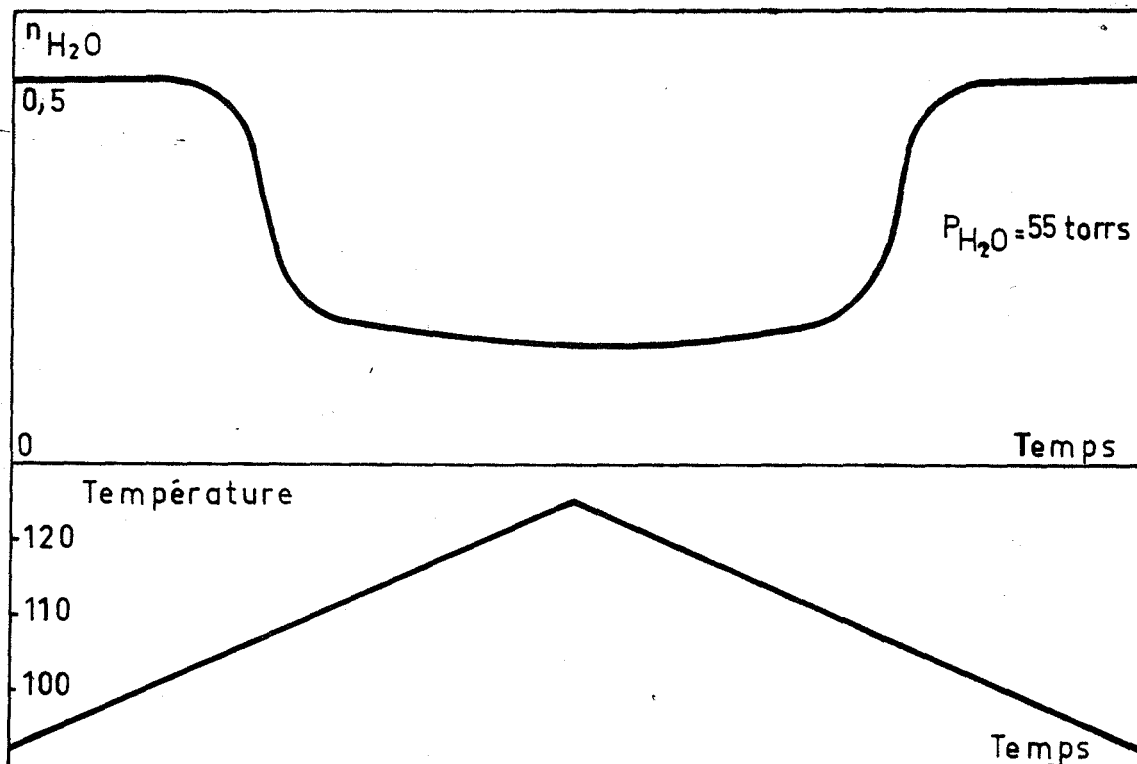


Fig. 11 Déshydratation et réhydratation du sulfate de calcium: courbe isobare  $P_{H_2O} = 55$  torrs et programme de température.

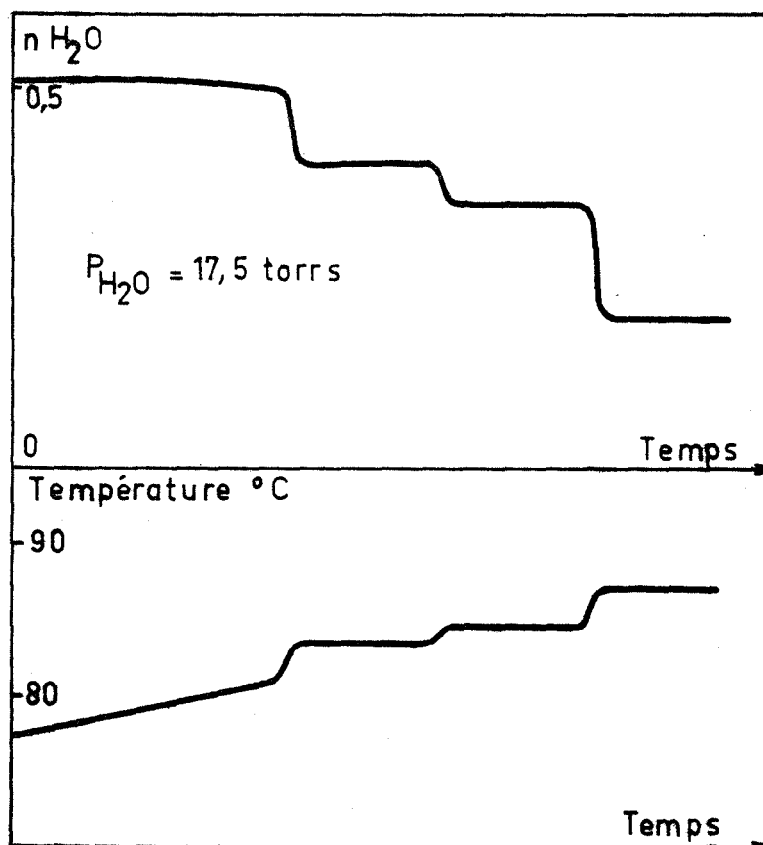


Fig. 12 Equilibre entre le sulfate de calcium et la vapeur d'eau: courbe isobare et programme de température.

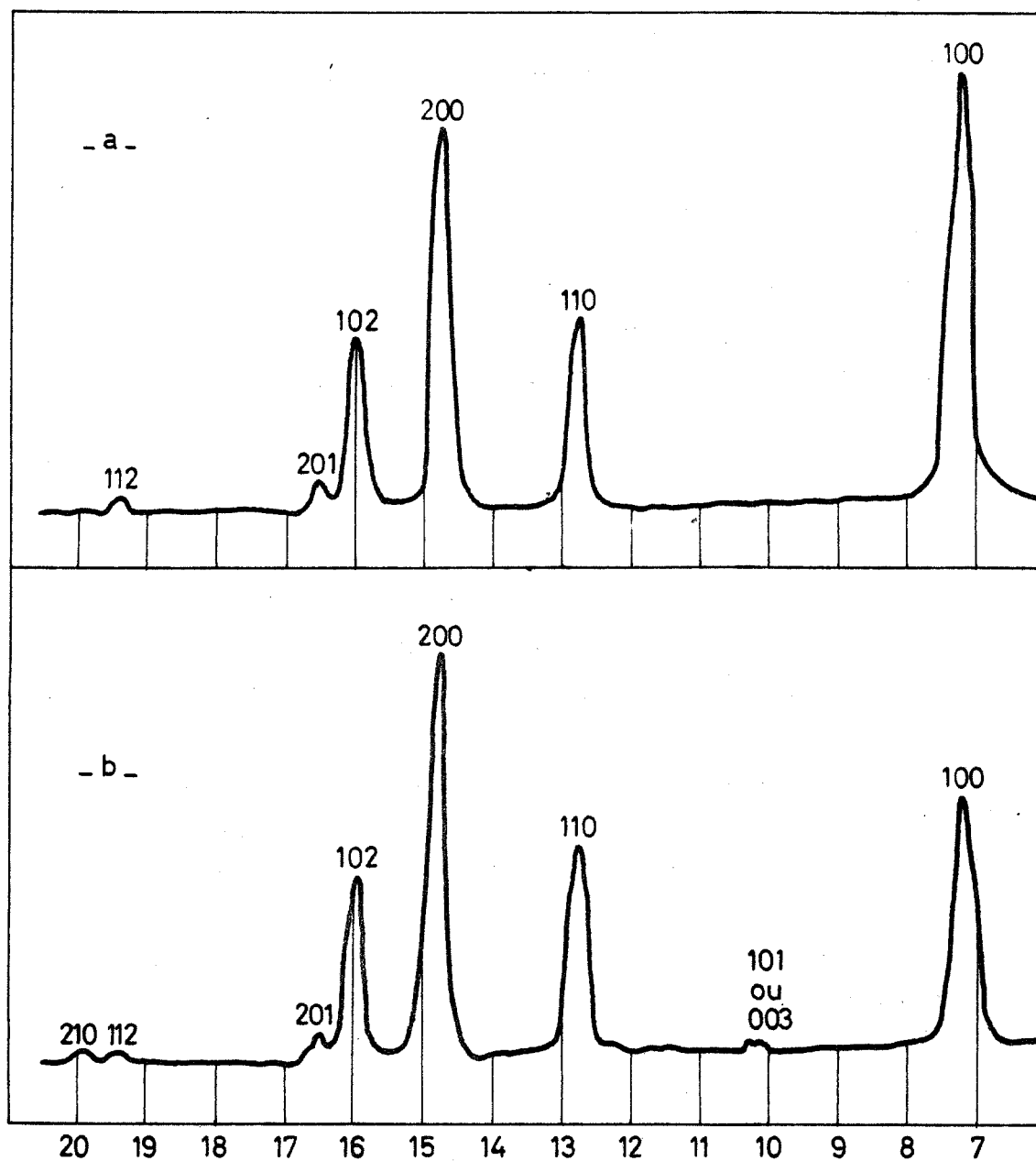


Fig. 13

- a - Diffractogramme du composé peu hydraté ( $\epsilon \approx 0,15$ )

- b - Diffractogramme du composé à forte teneur en eau ( $\epsilon \approx 0,5$ )

La déshydratation sous vide du sulfate de calcium à deux molécules d'eau, effectuée en thermobalance, montre que le produit final obtenu est un solide non anhydre dont nous avons essayé de préciser la structure cristalline. Le sulfate étudié a été préparé directement dans le four du diffractomètre par chauffage à 100°C pendant 12 heures sous un vide de  $10^{-2}$  torr.

Une mesure thermogravimétrique préalable nous avait montré que dans ces conditions, le produit obtenu avait pour formule  $\text{CaSO}_4, 0,15 \text{ H}_2\text{O}$ .

Le cliché de poudre, effectué sous vide à 25°C conduit aux résultats rassemblés dans le tableau III. A l'aide d'un programme en FORTRAN IV, nous avons indexé les raies et affiné les paramètres de la maille hexagonale. Nous avons trouvé :

$$\begin{aligned} a &= 6,978 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ c &= 6,277 \pm 0,004 \text{ \AA} \end{aligned}$$

En admettant que la maille du produit étudié renferme trois groupements formulaires, on aboutit à une densité théorique de 2,608.

La comparaison des clichés de poudre, à la même température, de ce produit et de l'hydrate tel que  $\epsilon = 0,5$ , obtenu par réhydratation sous air (figure 13) a montré une évolution qui se manifeste de deux manières.

1 - Une légère variation des paramètres de la maille. Pour  $\epsilon = 0,5$ , les paramètres sont :

$$\begin{aligned} a &= 6,936 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ c &= 6,337 \pm 0,004 \text{ \AA} \end{aligned}$$

2 - Une augmentation de l'intensité de la raie 100 et l'apparition des raies 210 ( $d_{\text{experimental}} = 2,273 \text{ \AA}$  ;  $d_{\text{théorique}} = 2,270 \text{ \AA}$ ) et 101 ( $d_{\text{exp}}$  compris entre 4,18 et 4,39  $\text{\AA}$  et  $d_{\text{th}} = 4,359 \text{ \AA}$ ).

Ce dernier résultat montre que les molécules d'eau se placent vraisemblablement à l'intersection des plans (100, 210 et 101), ce qui conduit à une maille contenant trois groupements formulaires  $\text{CaSO}_4$  et deux molécules d'eau ; d'où une saturation pour  $\epsilon = 0,66$ .

D'autre part FLÖRKE attribue à la phase à une demi-molécule d'eau, une maille hexagonale de paramètres  $a = 6,83 \text{ \AA}$  et  $c = 12,70 \text{ \AA}$ , la maille renfermant six groupements  $\text{CaSO}_4$  et trois molécules d'eau.

Nous avons vérifié qu'il était possible d'indexer dans le système de FLÖRKE les clichés que nous avons obtenus pour  $\epsilon = 0,5$  et  $\epsilon = 0,15$  ; les trois raies dont l'intensité varie sont alors : 100, 210 et 003. La valeur théorique de la distance entre les plans 003, qui est de  $4,224 \text{ \AA}$  reste compatible avec notre valeur expérimentale car la raie observée est très large (d compris entre  $4,18$  et  $4,39 \text{ \AA}$ ). Il ne nous est donc pas possible de lever l'ambiguïté et de choisir entre les deux modes d'indexation. Nous admettrons donc que les molécules d'eau, empilées suivant une direction parallèle à l'axe  $c$  du cristal sont séparées les unes des autres par une distance variable (d'où la raie très large), la limite stérique correspondant à  $\epsilon = 0,66$ .

C - ETUDE PAR SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE DE L'EAU DANS LES FORMES HYDRATEES DU SULFATE DE CALCIUM

La spectrographie infrarouge est une méthode physique susceptible de permettre d'élucider le comportement de l'eau contenue dans les hydrates salins.

La position des bandes d'absorption de l'eau est en effet modifiée lorsque l'on passe d'un état physique à un autre.

Le spectre d'un hydrate salin permet donc par comparaison des positions des bandes d'absorption avec celle de l'eau, de déterminer la force des liaisons des molécules d'eau entre elles et avec d'autres groupements du réseau cristallin.

L'eau liquide présente à la température ambiante une large bande d'absorption entre  $3\ 700$  et  $3\ 100 \text{ cm}^{-1}$ , ainsi que deux bandes un peu moins larges ( $2\ 300 - 1\ 900 \text{ cm}^{-1}$ ) et ( $1\ 750 - 1\ 550 \text{ cm}^{-1}$ ).

De nombreux auteurs ont observé, lors de la dissolution de l'eau dans un solvant organique, non polaire, tel que le tétrachlorure de carbone (61) ou dans un solide chimiquement inerte tel que le krypton solide à 4°K (62), l'apparition de deux maximums distincts vers 3 700 et 3 600  $\text{cm}^{-1}$ .

Les deux fréquences observées  $\nu_1$  et  $\nu_3$  correspondent aux deux modes de vibrations de valence d'une molécule triatomique. Certains auteurs comme GREINACHER et ses collaborateurs (63) ont étudié l'abaissement relatif des fréquences  $\nu_1$  et  $\nu_3$  en fonction de la constante diélectrique du solvant.

La fréquence  $\nu_2$  appelée fréquence de déformation est située vers 1 600  $\text{cm}^{-1}$ . Il est à noter que cette fréquence n'existe pas dans les spectres infrarouges de solides contenant uniquement de l'eau sous forme hydroxylique.

## I - RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'examen des spectres des différentes formes hydratées montre deux régions intéressantes :

### 1) Région comprise entre 4 000 et 3 000 $\text{cm}^{-1}$ (2,5 à 3,2 $\mu$ )

Sur la figure 14, on constate que le sulfate à deux molécules d'eau (courbe a) présente une large bande qui s'étend de 3 800 à 3 100  $\text{cm}^{-1}$  avec quatre maximums à 3 540, 3 490, 3 400 et 3 240  $\text{cm}^{-1}$ . Ce spectre est semblable à celui fourni par le sulfate de cuivre à cinq molécules d'eau (64).

Seul un léger déplacement de la bande vers les nombres d'ondes élevés indique que la liaison OH est plus forte dans le sulfate de calcium à deux molécules d'eau.

Au contraire, les spectres de la solution solide d'eau dans le sulfate de calcium  $\gamma$  :  $\text{CaSO}_4 \cdot \epsilon \text{H}_2\text{O}$  (courbes a, b, c de la figure 14) présentent une bande beaucoup plus étroite avec deux maximums à 3 600 et 3 550  $\text{cm}^{-1}$  et un léger épaulement vers 3 400  $\text{cm}^{-1}$ . On constate que lorsque la teneur en eau diminue, l'intensité des bandes diminue, mais la position des maximums reste inchangée. On note tout de suite une grande analogie entre ce spectre et celui que donne l'eau dissoute dans le tétrachlorure de carbone et dans le dioxane.

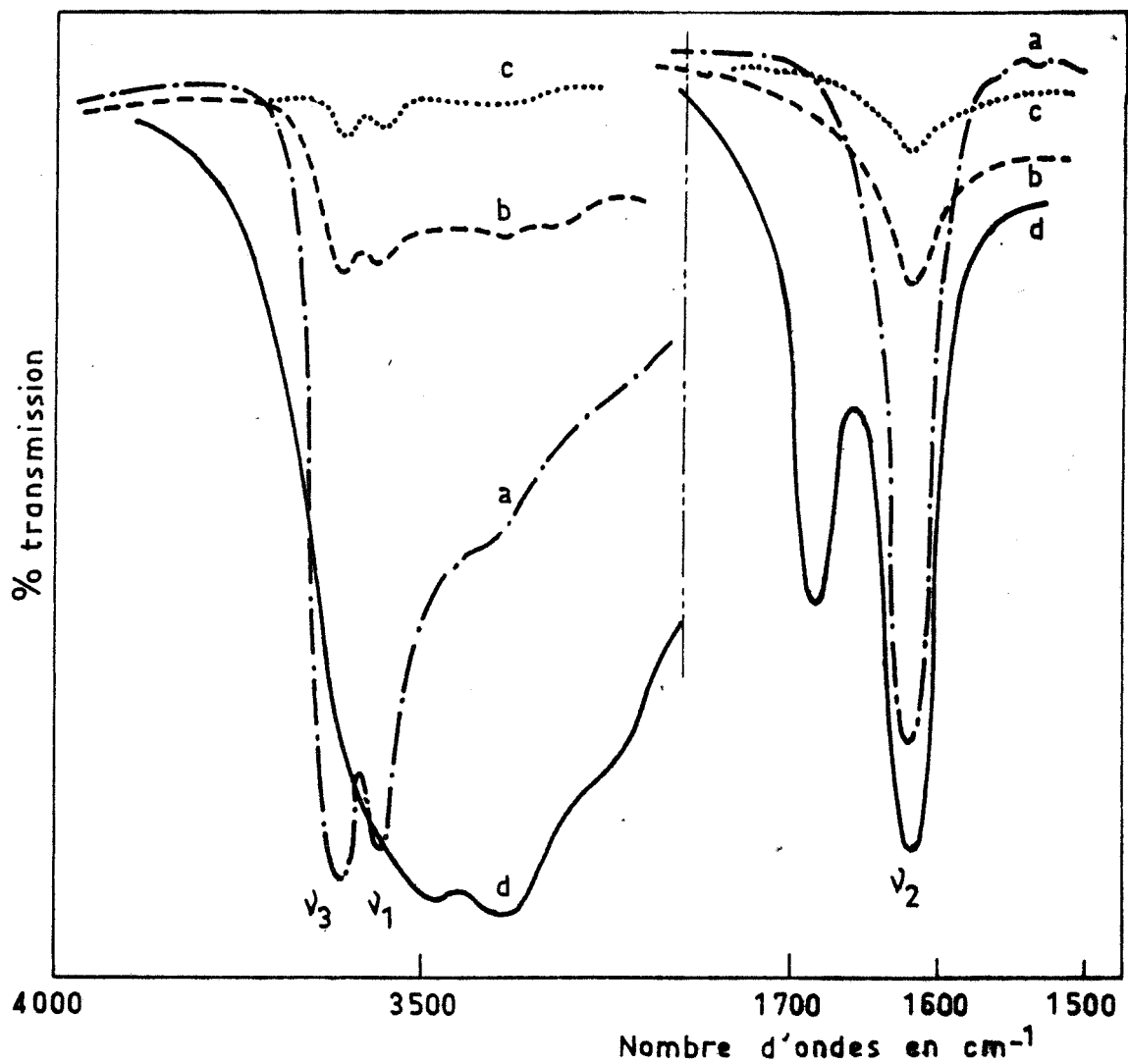


Fig. 14 Spectres infrarouges de  $\text{CaSO}_4, \epsilon \text{H}_2\text{O}$  (a,b,c) et  $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$  (d).

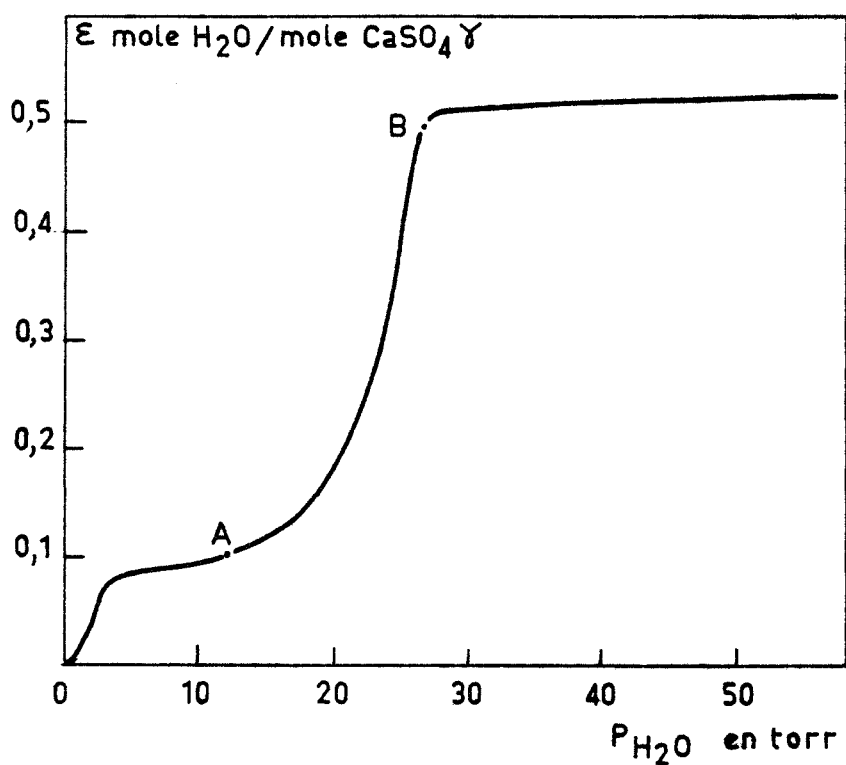


Fig. 15 Isotherme: 85°C

2) Région comprise entre 1 800 et 1 500  $\text{cm}^{-1}$  (5,5 à 6,6  $\mu$ )

Nous avons reproduit sur la figure 14, la région 6  $\mu$  des spectres, domaine de la fréquence  $\nu_2$  appelée aussi vibration de déformation de l'eau  $\nu_8$ . Le sulfate de calcium à deux molécules d'eau présente une bande dédoublée. Le maximum à 1 620  $\text{cm}^{-1}$  a été attribué à de l'eau de cristallisation (65). Le sulfate de calcium à  $\epsilon$  molécule d'eau présente seulement la bande à 1 620  $\text{cm}^{-1}$  dont l'intensité varie avec la teneur en eau. Cette bande correspond au deuxième maximum observé sur le sulfate à deux molécules d'eau.

Dans tout le reste du domaine balayé, les spectres des différentes formes hydratées sont semblables. En particulier, on relève la bande comprise entre 1 300 et 950  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique du groupement sulfate. Tout au plus, note-t-on une légère modification de cette bande lorsque la teneur en eau dans  $\text{CaSO}_4, \epsilon \text{H}_2\text{O}$  diminue, qui se traduit par la disparition d'une raie fine à 1 000  $\text{cm}^{-1}$ .

II - INTERPRETATION DES RESULTATS

La comparaison des spectres infrarouges de l'eau dans le sulfate de calcium  $\gamma$  avec ceux de l'eau dissoute dans différents solvants organiques (tétrachlorure de carbone, sulfure de carbone et dioxane), montre que l'eau est libre ou faiblement liée au solide et qu'elle est monomère, c'est-à-dire que les distances entre les molécules d'eau dans le sulfate de calcium  $\gamma$  sont trop grandes pour permettre l'établissement de liaison hydrogène. Ce fait provient de la position des molécules d'eau dans le cristal, la radiocristallographie nous a permis de localiser les molécules d'eau dans des canaux étroits où seules des molécules d'un diamètre inférieur à 2,9 Å peuvent pénétrer. L'ammoniac et le méthanol ne peuvent pas pénétrer dans ces canaux.

Les spectres I.R. de tamis moléculaires du type 4 A, obtenus par RAY-COQUAIS et ses collaborateurs (66) présentent une large bande d'absorption aux alentours de 3 500  $\text{cm}^{-1}$ . L'étalement de cette bande peut être attribué à une polymérisation de l'eau puisque le tamis moléculaire présente des cavités de grands diamètres (11,4 Å et 6,6 Å) susceptibles d'accueillir un nombre important de molécules d'eau.

Si l'on compare le spectre I.R. de l'eau dans  $\text{CaSO}_4 \gamma$  à celui de l'eau dans le krypton solide à très basse température, on remarque un déplacement vers les valeurs élevées des nombres d'ondes des maximums de vibration de valence  $\nu_1$  et  $\nu_3$ . Ce fait traduit une attraction croissante entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène.

Nous avons rassemblé dans le tableau ci-dessous les valeurs des maximums d'absorption de l'eau dans différents solvants.

ETAT	$\nu_1$	$\Delta\nu_1$	$\nu_2$	$\Delta\nu_2$	$\nu_3$	$\Delta\nu_3$	en $\text{cm}^{-1}$
Gaz	3 652	0	1 595	0	3 756	0	
Krypton	3 659	+ 7	1 575	- 20	3 750	- 6	
Dioxane	3 510	- 142	1 625	+ 30	3 570	- 186	
$\text{CaSO}_4 \gamma$	3 550	- 102	1 620	+ 25	3 600	- 156	

- Calcul de la déformation de la molécule d'eau dans les solvants

Dans l'hypothèse des forces de valence, l'énergie potentielle d'une molécule triatomique non linéaire  $\text{XY}_2$  peut être représentée en première approximation, par l'expression suivante (67) (formule de Bjerrum).

$$2 W = k_l (Q_1^2 + Q_2^2) + k_\delta \delta^2$$

dans laquelle  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $\delta$  représentent respectivement les variations des longueurs des liaisons X-Y et les variations de l'angle  $\widehat{\text{Y-X-Y}}$ ;  $k_l$  et  $k_\delta$  sont les constantes de forces.

A partir des expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle, on détermine par la mécanique classique l'équation du mouvement; les trois racines de l'équation sont liées aux fréquences fondamentales de vibrations par les relations suivantes :



$$\lambda_3 = 4 \Pi^2 v_3^2 = \left(1 + \frac{2 m_y}{m_x} \sin^2 \alpha\right) \frac{k_1}{m_y}$$

$$\lambda_1 + \lambda_2 = 4 \Pi^2 (v_1^2 + v_2^2) = \left(1 + \frac{2 m_y}{m_x} \cos^2 \alpha\right) \frac{k_1}{m_y} + \frac{2}{m_y} \left(1 + \frac{2 m_y}{m_x} \sin^2 \alpha\right) \frac{k_\delta}{12}$$

$$\lambda_1 \lambda_2 = 16 \Pi^4 v_1^2 v_2^2 = 2 \left(1 + \frac{2 m_y}{m_x}\right) \frac{k_1}{m_y^2} \frac{k_\delta}{12}$$

$m_y$  et  $m_x$  désignent respectivement les masses de Y et X qui sont dans notre cas H et O.

$2 \alpha$  est l'angle de la molécule.  $v_1$ ,  $v_2$  et  $v_3$  sont les fréquences de vibrations.

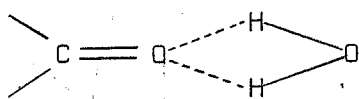
A l'aide d'un programme en FORTRAN IV, nous avons calculé les constantes de forces  $k_1$  et  $\frac{k_\delta}{12}$  ainsi que l'angle  $\widehat{H-O-H}$  de la molécule d'eau dans différents solvants.

Nous avons rassemblé ces résultats dans le tableau II.

ETAT	$k_1$ (dyne/cm) $\times 10^{-5}$	$\Delta k_1$	$\frac{k_\delta}{12}$ (dyne/cm) $\times 10^{-5}$	$\Delta \frac{k_\delta}{12}$	$2 \alpha$	$\Delta 2 \alpha$
Gaz	7,67	0	0,69	0	118°,62	0
Krypton	7,67	0	0,68	- 0,01	114°,83	- 3°,79
Dioxane	7,00	- 0,67	0,73	+ 0,04	107°,06	- 11°,56
CaSO <sub>4</sub> γ	7,145	- 0,525	0,73	+ 0,04	104°,08	- 14°,64

De ces valeurs, on déduit l'analogie des constantes de forces et de l'angle de la liaison  $\widehat{H-O-H}$  de l'eau (gazeuse) et de l'eau dissoute dans le krypton solide d'une part, et celle de l'eau dissoute dans le dioxane avec l'eau zéolithique du sulfate de calcium  $\gamma$  d'autre part.

ERRERA, GASPART et SACK (68) ont émis l'hypothèse de l'association de la molécule d'eau avec une seule molécule de dioxane suivant le schéma :



La diminution de  $11^\circ$  de l'angle  $\widehat{H-O-H}$  semble confirmer cette hypothèse.

La même diminution existe dans le sulfate de calcium  $\gamma$ , ceci indique que la résultante des forces qui agissent sur la molécule d'eau réduit la distance H-H. Ces forces ont deux origines, d'une part les interactions entre molécules d'eau, mais la faible amplitude de l'épaulement à  $3400\text{ cm}^{-1}$  montre qu'elles sont minimes, d'autre part le champ cristallin du sulfate qui semble être prépondérant.

Ces résultats ont été obtenus pour des composés de teneur en eau inférieure ou égale à 0,5 mole d'eau par mole de sulfate. Il est probable que pour des valeurs supérieures voisines de la saturation ( $\epsilon = 0,66$ ), on doit assister à un net rapprochement des molécules d'eau et donc à une augmentation de la teneur en eau polymérisée, c'est-à-dire des forces qui agissent sur une molécule.

Malheureusement, il n'est pas possible de stabiliser de tels composés en dehors de très fortes pressions de vapeur d'eau, afin de permettre leur examen spectrographique.

L'examen des spectres infrarouges des formes hydratées du sulfate de calcium montrent :

1 - L'analogie entre le sulfate de calcium à deux molécules d'eau et le sulfate de cuivre à cinq molécules d'eau ; en particulier l'absence d'eau hydroxylique dans ce composé.

2 - La différence entre le sulfate à deux molécules d'eau et l'eau dissoute dans le sulfate de calcium  $\gamma$  ; en particulier, dans ce cas, les molécules d'eau sont individualisées et soumises à des forces assez faibles, ce qui implique une mauvaise localisation.

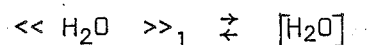
#### D - INTERPRETATION DES RESULTATS

Nous avons proposé dans le chapitre I des modèles thermodynamiques pour les équilibres divariants entre la vapeur et les sels hydratés solides.

D'autre part, nous avons montré dans les paragraphes précédents, que l'équilibre entre la vapeur d'eau et les produits de déshydratation du sulfate de calcium à deux molécules d'eau était divariant. L'étude infrarouge a montré aussi que l'eau dissoute dans le sulfate de calcium  $\gamma$  est mobile et donc mal localisée.

Ces considérations nous suggèrent un modèle de solution où les molécules d'eau sont mobiles et non associées.

L'équilibre entre la vapeur d'eau et l'eau en solution dans le sulfate de calcium s'écrit donc :



Ecrivons la loi d'action de masse relative à cet équilibre :

$$K(T) = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_2 x_2}$$

$P_{\text{H}_2\text{O}}$  est la pression de vapeur d'eau,  $\gamma_2$  et  $x_2$  désignent respectivement le coefficient d'activité et la fraction molaire de l'eau dans le solide.

D'après la définition de  $\epsilon$  il vient :

$$x_2 = \frac{\epsilon}{1 + \epsilon}$$

d'où l'expression de l'isotherme :

$$\epsilon = \frac{P}{\gamma_2 K - P}$$

La figure 15 montre que la courbe expérimentale  $\epsilon(P)$  est du type de la figure 3 (courbe a), tout au moins dans un large domaine. Certes, on serait tenté de l'assimiler à la figure 5 (courbe b), mais dans le cas du sulfate de calcium, on a toujours  $\epsilon < 1$ , donc il est impossible d'avoir  $p > 1$  car  $n = 0$  et  $\epsilon < n + p$ .

Le palier obtenu pour les fortes valeurs de  $\epsilon$  est dû à un empêchement stérique. En effet, il semble qu'à partir d'une certaine teneur en eau ( $\epsilon = 0,5$ ), les molécules d'eau pour pénétrer dans le cristal doivent se rapprocher les unes des autres, en établissant ainsi des liaisons hydrogène qui nuisent à leur mobilité dans le cristal et modifient ainsi la nature de la solution.

Pour les faibles valeurs de  $\epsilon$ , le changement de courbe observé semble indiquer une localisation des molécules d'eau, pour les faibles teneurs en eau. Nous retrouverons ce phénomène dans l'oxalate de manganèse et dans d'autres solutions solides. Nous examinerons dans le prochain chapitre différentes hypothèses qui permettent de l'expliquer. En fait, l'eau obéit à la loi de HENRY seulement dans la portion AB de la courbe et on obtient bien l'allure de la figure 3 (courbe a).



CHAPITRE V

ETUDE DE LA DESHYDRATATION DE L'OXALATE DE MANGANESE  
A DEUX MOLECULES D'EAU

I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'étude de la décomposition thermique des oxalates métalliques a déjà fait l'objet de nombreux travaux (69 à 75). Cet intérêt est dû principalement aux propriétés catalytiques des oxydes issus de cette décomposition.

Nous avons plus spécialement étudié la décomposition de l'oxalate de manganèse à deux molécules d'eau, car il présente, en outre, du point de vue cinétique, une particularité intéressante :

Lorsque l'on trace la vitesse de déshydratation de ce composé en fonction de la pression de vapeur d'eau pure, on constate que la courbe obtenue passe par un minimum, puis par un maximum. Habituellement, la courbe est monotone et décroissante (76). Ce phénomène particulier est connu sous le nom d'effet "SMITH-TOPLEY".

Il nous a paru intéressant, avant d'entreprendre l'étude cinétique (77) de cette déshydratation, d'en connaître la thermodynamique.

Selon ROBIN (69), la déshydratation de l'oxalate de manganèse à deux molécules d'eau débute sous air ou sous atmosphère d'azote à 115°C. Cette déshydratation s'effectue en deux étapes : d'abord une perte de masse importante et rapide, puis un ralentissement de la réaction jusqu'à 228°C, température à laquelle l'oxalate se décompose.

ROBIN compare cette difficulté à éliminer les dernières traces d'eau dans l'oxalate de manganèse avec celle observée pour le départ de la dernière fraction de l'eau de certains composés, notamment du sulfate de calcium.

DAVID (70) n'observe pas la déshydratation en deux étapes, mais obtient, entre 150 et 315°C, un palier horizontal correspondant à l'oxalate anhydre. D'autres auteurs (78) obtiennent l'anhydre par chauffage à 125°C sous atmosphère d'azote.

## II - OBTENTION DE L'OXALATE DE MANGANESE A DEUX MOLECULES D'EAU

Notre étude a porté sur l'oxalate de manganèse Prolabo. Nous avons vérifié l'exactitude de la formule  $MnC_2O_4 \cdot 2 H_2O$  par dosage du manganèse par spectrométrie d'absorption atomique. Nous n'avons pas détecté de traces de métaux susceptibles d'être associés au manganèse, tels que le fer, le cobalt, le nickel, le magnésium, le cuivre et le zinc.

Les diffractogrammes X de certains oxalates métalliques à deux molécules d'eau, notamment l'oxalate de cobalt (II) (79), présentent de légères différences suivant leurs modes d'obtention. Nous avons donc préparé, l'oxalate de manganèse à deux molécules d'eau, suivant la méthode préconisée par ROBIN.

Cette préparation s'opère en faisant agir des ions oxalates, provenant de l'oxalate d'ammonium, sur une solution concentrée de chlorure de manganèse. On obtient ainsi un précipité sablonneux, qui décante bien, et qu'il est possible de laver facilement d'abord par décantation avec de l'eau chaude puis sur filtre. Ce précipité est ensuite séché à une température suffisamment basse (40 à 50°C) pour éviter la déshydratation du produit préparé.

L'examen aux rayons X, l'étude thermogravimétrique et l'analyse chimique, n'ont pas permis de déceler les différences entre l'oxalate de manganèse préparé au laboratoire et le produit commercial.

## III - ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE

A notre connaissance, de tous les auteurs qui ont étudié la déshydratation de l'oxalate de manganèse à deux molécules d'eau, seuls TOPLEY (73) et VOLMER (80) ont travaillé sous pression de vapeur d'eau pure. Ces auteurs se sont penchés essentiellement sur l'aspect cinétique de ce phénomène et n'ont pas abordé l'aspect thermodynamique.

L'étude thermogravimétrique a été réalisée avec une thermobalance M.T.B. 10-8 équipée d'un dispositif permettant de travailler sous pression de vapeur d'eau pure.

La figure 16 donne l'allure de la courbe qui représente en fonction de la température, les variations du nombre de molécules d'eau par molécule d'oxalate de manganèse lors d'un chauffage sous une pression de vapeur d'eau de 12 torrs.

On constate que la déshydratation est décelable à partir de 93°C. Il n'apparaît aucun palier ou pseudopalier intermédiaire et en fin d'expérience, vers 130°C, la composition globale du produit obtenu correspond à  $\text{MnC}_2\text{O}_4, 0,09 \text{H}_2\text{O}$ .

Si sous cette même pression de vapeur d'eau, le produit obtenu est ramené à 25°C, on constate une réhydratation partielle et l'on obtient un solide de formule brute  $\text{MnC}_2\text{O}_4, 0,55 \text{H}_2\text{O}$ .

Comme le montre la figure 17, la teneur en eau de l'oxalate de manganèse, pour une pression de vapeur d'eau constante, est fonction de la température. A chaque température  $T_1, T_2, \dots, T_n$  correspond une teneur en eau du solide  $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n$ . Si l'on maintient la température constante, et que l'on fasse varier la pression de vapeur d'eau, à chaque pression  $P_1 \dots P_n$  correspond une valeur de  $\epsilon$ . L'équilibre entre la vapeur d'eau et l'eau du solide est donc bien divariant.

Cet équilibre est parfaitement réversible (fig. 18) à condition toutefois d'afficher un programme de température lent (inférieur à 10°C/heure). Donc contrairement à certains équilibres divariants (81), il n'y a pas d'hystérèse.

Si, comme précédemment, mais sous une pression de vapeur d'eau plus élevée (40 torrs), on ramène à la température ambiante  $\text{MnC}_2\text{O}_4, \epsilon \text{H}_2\text{O}$ , on note une réhydratation complète, avec une cinétique très lente, en oxalate de manganèse à deux molécules d'eau.

L'ensemble des résultats d'analyse thermogravimétrique nous a permis de tracer le diagramme Pression-Température (fig. 19).

Nous avons représenté sur cette même figure, d'une part les courbes AA' et BB' qui représentent respectivement la température de déshydratation et de réhydratation de l'oxalate de manganèse à deux molécules d'eau en fonction de la pression de vapeur d'eau. Ces courbes ne sont pas des lignes d'équilibre,



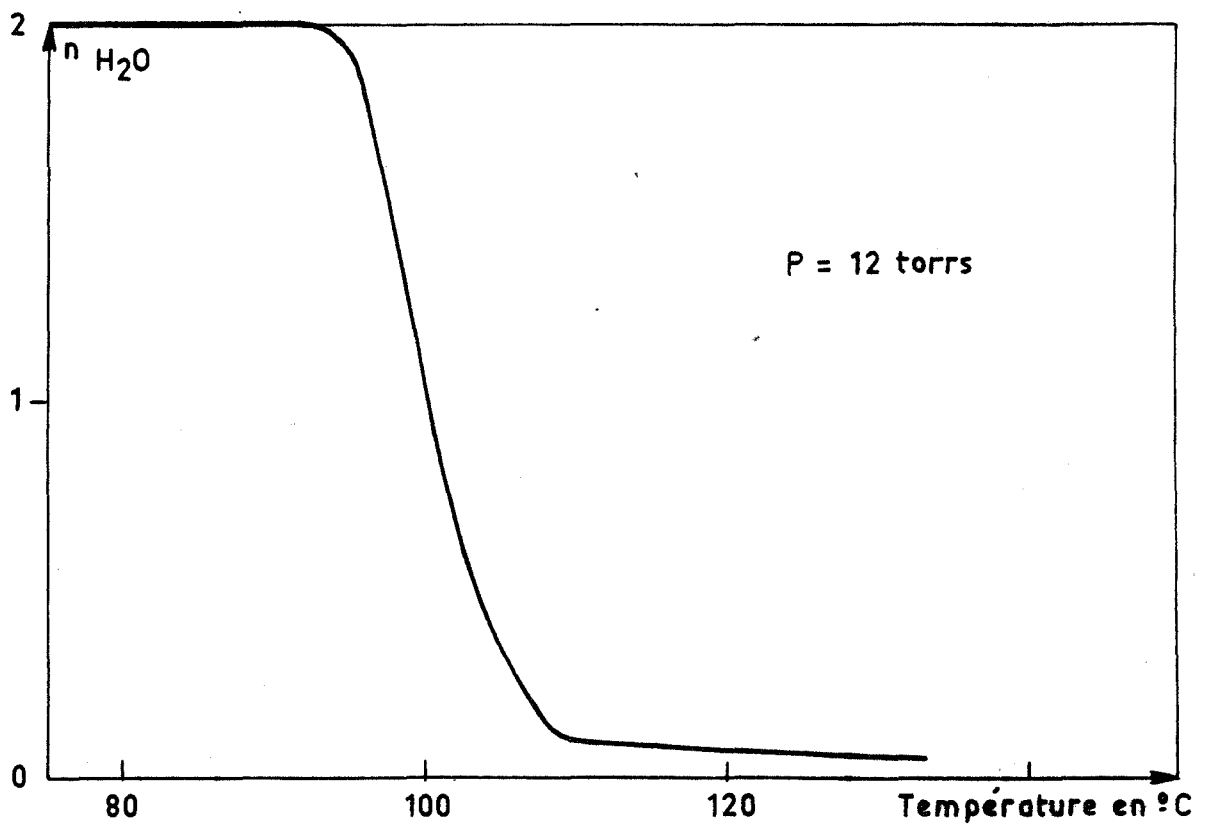
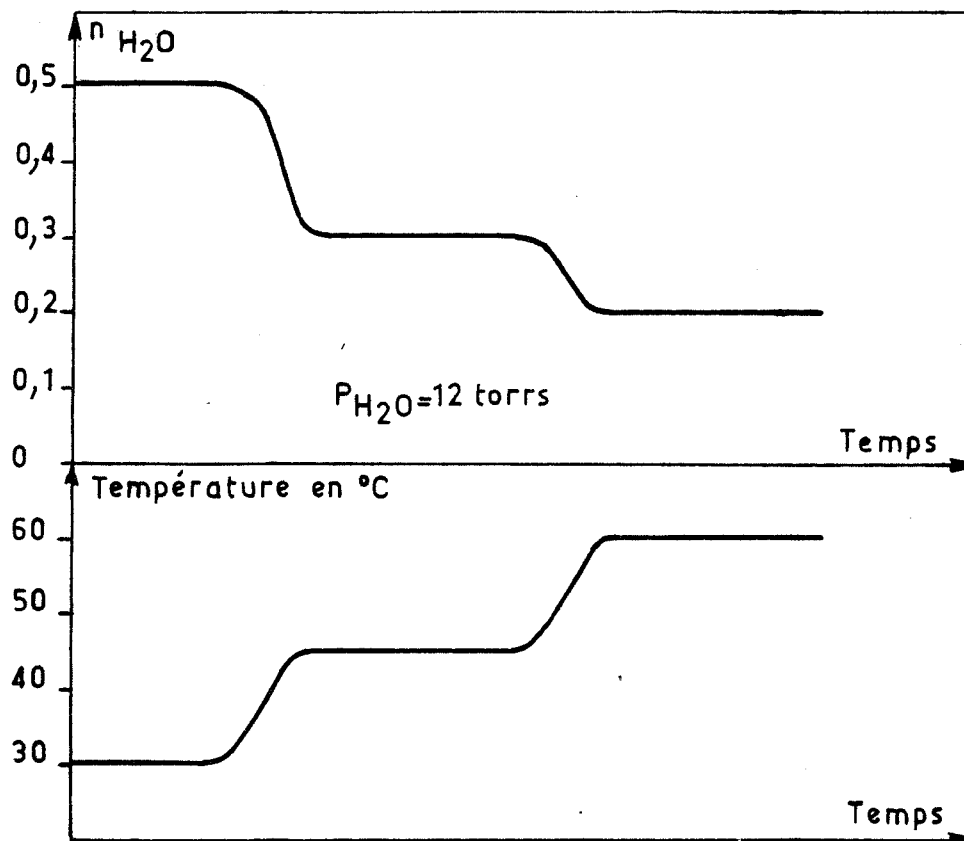
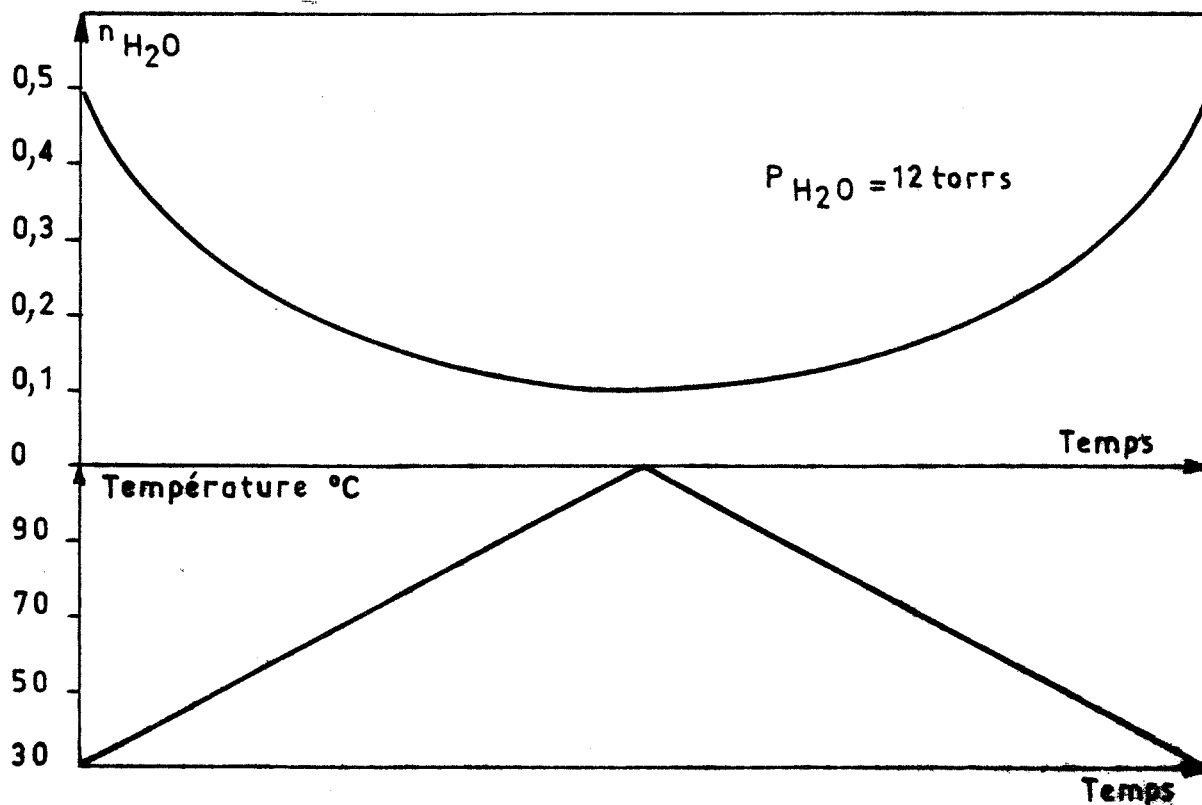


Fig. 16 Déshydratation de l'oxalate de manganèse dihydraté sous pression de vapeur d'eau



**Fig. 17** Equilibre entre l'oxalate de manganèse et la vapeur d'eau: courbe isobare et programme de température.



**Fig. 18** Déshydratation et réhydratation de l'oxalate de manganèse: courbe isobare et programme de température

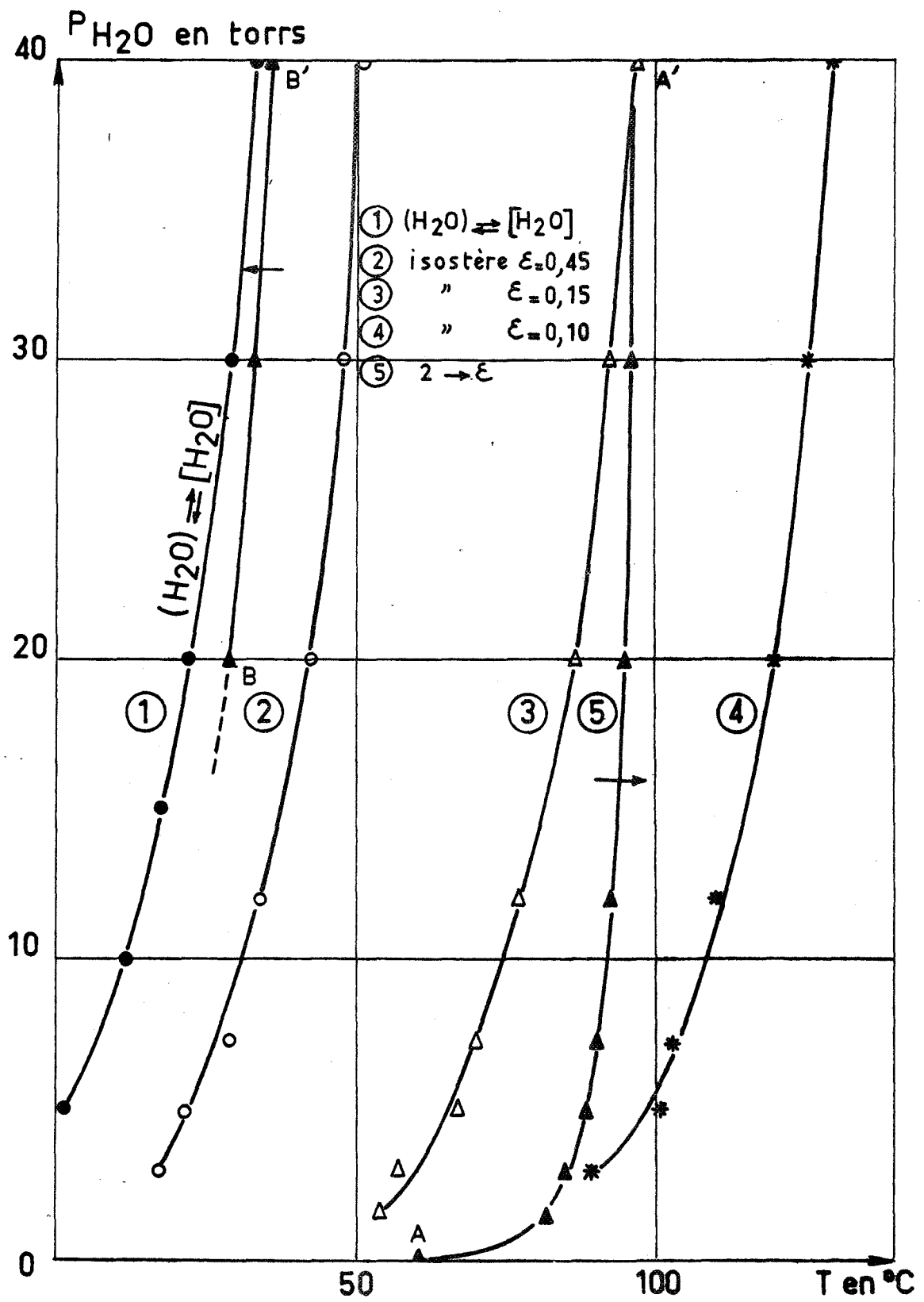


Fig. 19\_ Diagramme Pression-Température

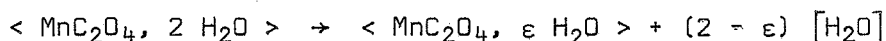
et de ce fait dépendent évidemment de la vitesse de montée et de descente en température. Afin d'éviter de gros écarts de température, nous avons choisi une vitesse de chauffage de 5°C/heure.

Nous avons tracé, d'autre part, quelques unes des isostères correspondant à l'équilibre entre l'oxalate de manganèse "pseudoanhydre" et la vapeur d'eau.

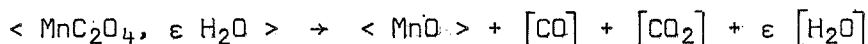
#### IV - ETUDE PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

La décomposition de l'oxalate de manganèse à deux molécules d'eau, présente deux étapes bien définies.

D'abord un pic endothermique qui provient de la déshydratation de l'oxalate de manganèse :



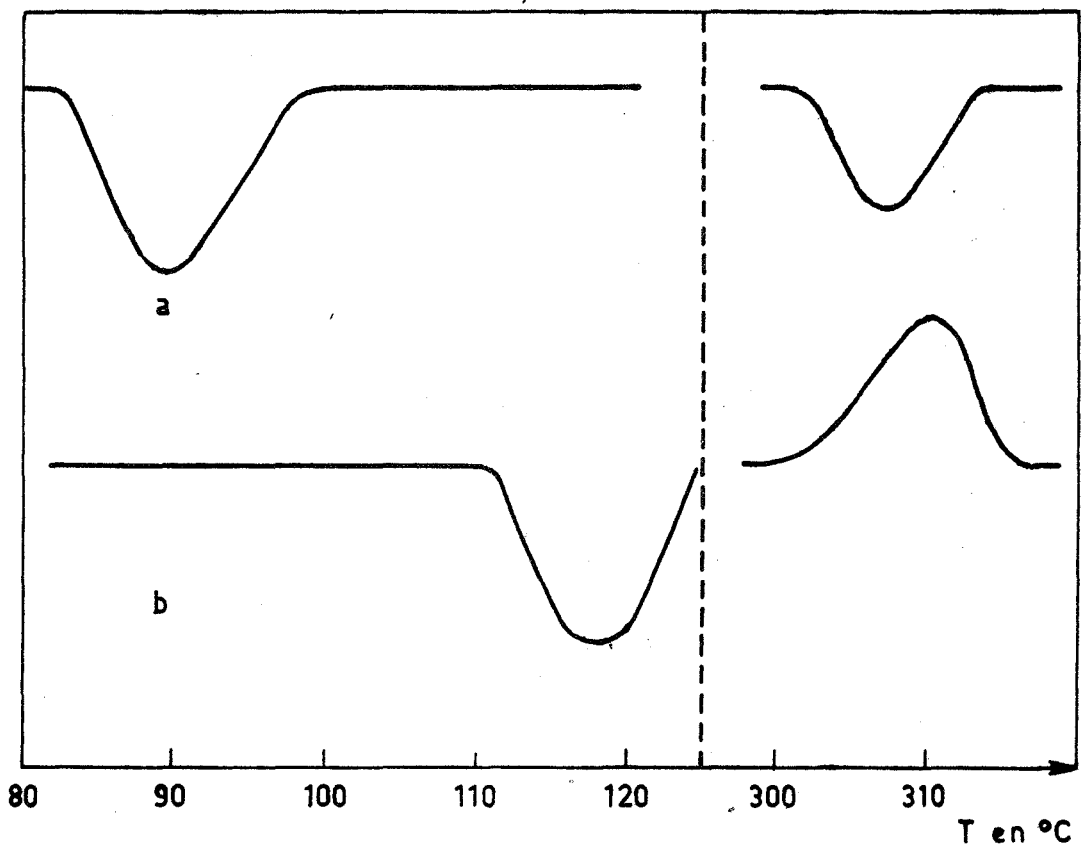
La valeur de  $\epsilon$  étant inférieure à 0,1, on ne décèle, par analyse thermique différentielle, aucun départ d'eau jusqu'à la décomposition de l'oxalate. Celle-ci se traduit, lorsque l'on opère sous vide ou sous pression de vapeur d'eau pure, par un signal endothermique qui correspond à la réaction suivante :



Sous air, ce signal devient exothermique. DJEGA-MARIADASSOU (82) a déjà observé un phénomène analogue lors de la décomposition de l'oxalate de zinc.

L'interprétation qu'il en donne est la suivante :

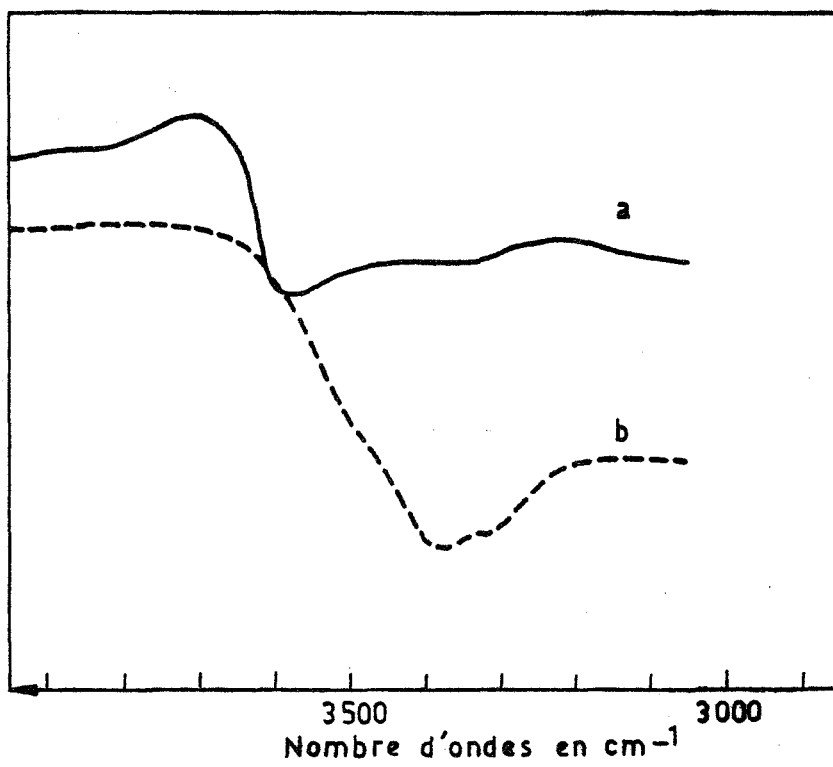
L'oxyde de carbone, produit lors de la décomposition, s'adsorbe sur l'oxyde formé et s'oxyde en gaz carbonique avec un dégagement de chaleur important d'où le pic exothermique observé par analyse thermique différentielle. Cette hypothèse a été vérifiée, en envoyant un mélange (CO + O<sub>2</sub>) à la température relativement basse de formation de l'oxyde (350°C). Ce mélange conduit à un dégagement important de CO<sub>2</sub>. La figure 20 présente respectivement les thermogrammes obtenus sous vide (a) et sous air (b).



**Fig. 20** Décomposition de  $\text{Mn C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

a - sous vide

b - sous air



**Fig. 21** Spectres infrarouges de :

-  $\text{Mn C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (a)

-  $\text{Mn C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (b)

## V - ETUDE PAR SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE

Le spectre infrarouge de l'oxalate de manganèse à deux molécules d'eau, représenté sur la figure 21a, montre dans la région des bandes de valence du vibrateur OH, une bande relativement large (3 600 à 3 200  $\text{cm}^{-1}$ ) avec deux maximums à 3 380 et 3 320  $\text{cm}^{-1}$ . Ce spectre est semblable à celui fourni par le sulfate de calcium à deux molécules d'eau, ce qui semble confirmer que l'eau contenue dans l'oxalate de manganèse à deux molécules d'eau est de l'eau dite de "cristallisation".

La bande de déformation  $\nu_2$  de l'eau située vers 1 600  $\text{cm}^{-1}$ , n'a pas pu être mise en évidence, l'ion oxalique présentant entre 1 700 et 1 500  $\text{cm}^{-1}$  une très large bande qui correspond d'après DOUVILLE (87) à la vibration  $\nu_5$  de  $\text{C}_2\text{O}_4$ .

Le spectre de  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot \epsilon \text{H}_2\text{O}$  (fig. 21b) possède une bande relativement étroite vers 3 600  $\text{cm}^{-1}$ , le maximum se situant à 3 590  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande n'est pas dédoublée, comme nous l'avons déjà observé pour le sulfate de calcium  $\gamma$  ( $\text{CaSO}_4 \cdot \epsilon \text{H}_2\text{O}$ ). Cependant, la bande d'absorption étant située vers les nombres d'onde élevés, indique que la liaison O-H est forte, d'où une nette individualisation des molécules d'eau.

## VI - ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

L'étude radiocristallographique des oxalates métalliques à deux molécules d'eau a fait l'objet d'un certain nombre de travaux (83, 84). Nous retiendrons, tout particulièrement, ceux de LAGIER et de ses collaborateurs (79, 85, 86) qui ont déterminé la structure de ces différents oxalates dont l'oxalate de manganèse à deux molécules d'eau.

Ces oxalates sont isostructuraux et cristallisent dans le système monoclinique dans le groupe  $\text{C}_{2/c}$ .

Avec ce groupe d'espace et la valeur des paramètres de la maille déterminés par LAGIER ( $a = 11,98 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,64 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,97 \text{ \AA}$  et  $\beta = 128^\circ 20'$ ), nous avons pu indexer toutes les raies du diffractogramme de l'oxalate de manganèse à deux molécules d'eau effectué sous air.

LAGIER a obtenu deux formes d'oxalate de cobalt à deux molécules d'eau, suivant son mode de préparation. Pour l'oxalate de manganèse, nous n'avons pas pu mettre en évidence de différence notable entre le dihydrate préparé directement et celui obtenu par déshydratation du trihydrate.

Nous pensons toutefois, bien que difficilement décelable, qu'il existe dans l'oxalate de manganèse des "fautes de cristallisation", comme dans l'oxalate de cobalt. Ces "fautes de cristallisation" évoluent avec l'humidité de l'air et de la température.

La mesure de la conductivité électrique d'une pastille d'oxalate de manganèse à deux molécules d'eau, permet de mettre en évidence vers 50°C une variation de conductivité, que l'on pourrait interpréter comme étant une transformation ordre-désordre (77).

A notre connaissance, la structure cristalline de  $MnC_2O_4 \cdot \epsilon H_2O$  ( $0 < \epsilon \leq 0,5$ ) n'est pas connue. Nous avons donc effectué une étude qualitative de l'évolution du diffractogramme en fonction de la teneur en eau du solide, ce qui nous a permis de faire les constatations suivantes :

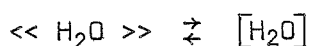
- le produit est toujours cristallisé quel que soit le mode d'obtention,
- le diffractogramme n'évolue pas lorsque la teneur en eau varie dans le solide : apparition d'aucune raie nouvelle, aucune variation notable de l'intensité des raies de diffraction.

## VII - INTERPRETATION DES RESULTATS

L'étude thermogravimétrique a montré que l'équilibre entre la vapeur d'eau et l'eau contenue dans l'oxalate de manganèse est divariant.

Des différents modèles de solution solide, que nous avons proposés dans le chapitre I, nous avons retenu le modèle I-VIII.

L'équilibre entre la vapeur d'eau et l'eau en solution dans l'oxalate de manganèse s'écrit :



la loi d'action de masse relative à cet équilibre s'écrit :

$$K = \frac{P_{H_2O}}{\gamma_2 x_2}$$

$\gamma_2$  et  $x_2$  désignant respectivement le coefficient d'activité et la fraction molaire de l'eau en solution solide.

Pour une solution strictement régulière, le coefficient d'activité est lié à la fraction molaire par la relation :

$$KT \ln \gamma_2 = (1 - x_2)^2 W$$

W étant l'énergie d'interaction.

Désignons par B le rapport  $\frac{W}{KT}$ .

En explicitant  $\gamma_2$  la loi d'action de masse s'écrit :

$$K = \frac{P_{H_2O}}{x_2 \cdot e^{B(1-x_2)^2}}$$

Cette relation peut aussi s'écrire :

$$\ln \frac{P}{x_2} = \ln K + B (1 - x_2)^2$$

Si la solution envisagée obéit à une loi de solution strictement régulière,  $\ln \frac{P}{x_2} = f (1 - x_2)^2$  doit être une droite.

L'étude thermogravimétrique a permis de tracer l'isotherme  $\epsilon(P)$ , fig. 22, représentant le nombre de moles d'eau par mole d'oxalate de manganèse en fonction de la pression de vapeur d'eau.

En utilisant la relation qui lie  $x_2$  à  $\epsilon$  :  $x = \frac{\epsilon}{\epsilon+1}$ , nous avons tracé  $\ln \frac{P}{x_2}$  en fonction de  $(1 - x_2)^2$  pour différentes températures (fig. 23). La courbe obtenue est une droite dont la pente a pour valeur B et l'ordonnée à l'origine K.



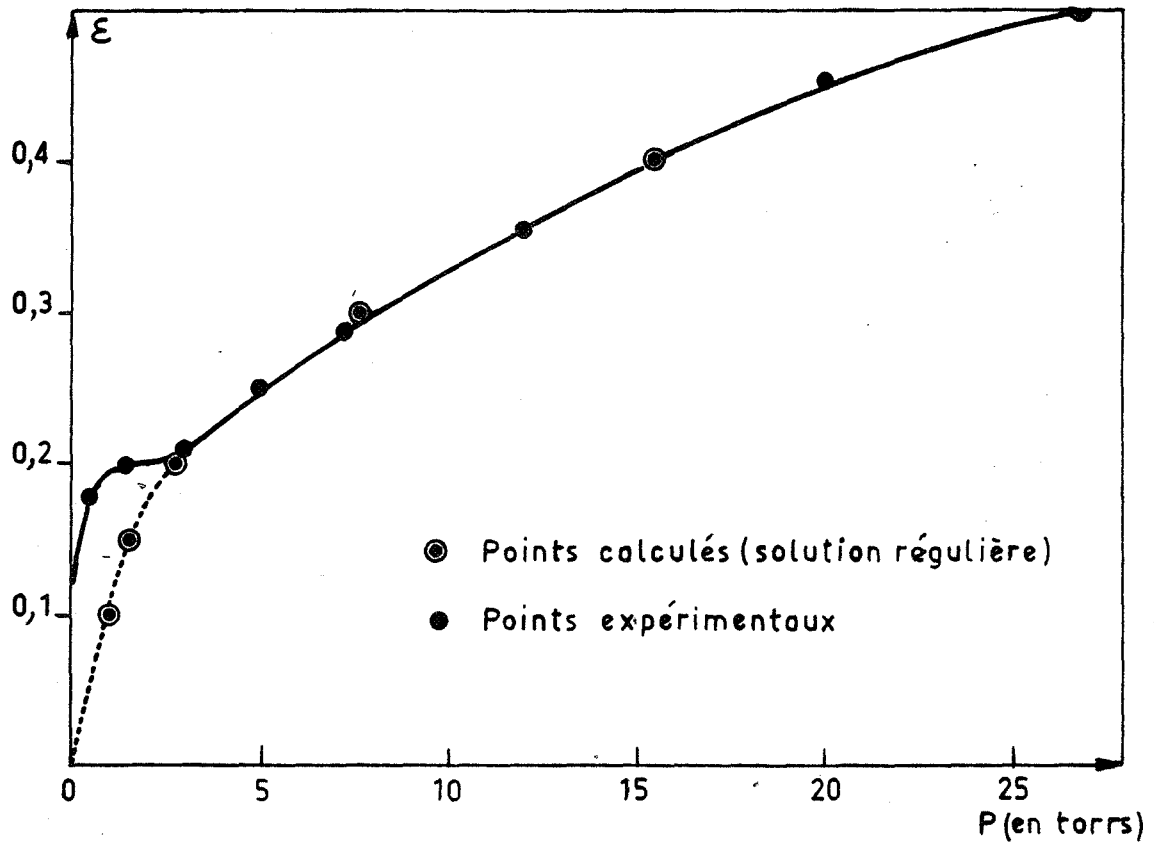


Fig. 22 Isotherme 42 °C

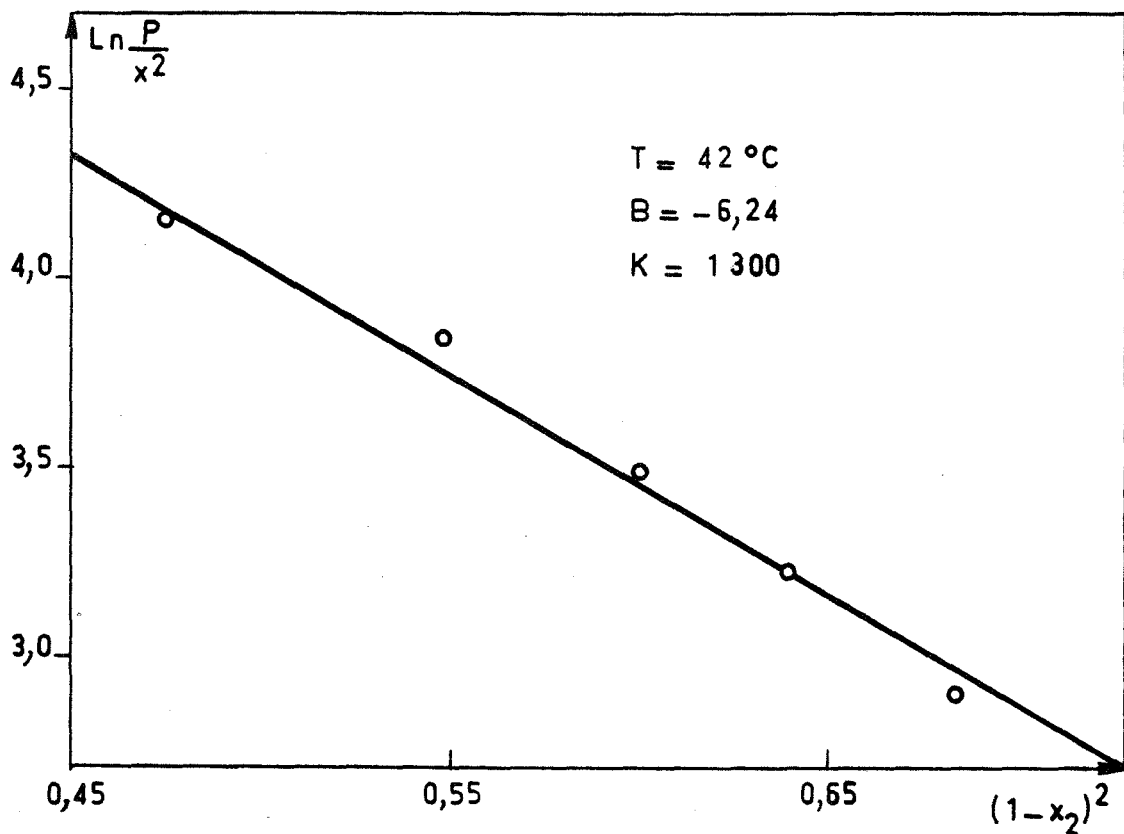


Fig. 23 Transformée linéaire de  $\ln \frac{P}{x^2} = \ln K + B(1-x_2)^2$

Pour l'isotherme 42°C, nous avons obtenu les résultats suivants :

$$B = - 6,24 \quad \text{et} \quad K = 1\,300 \text{ torrs.}$$

Connaissant la valeur des constantes B et K, nous avons recalculé les valeurs de  $\epsilon$ , que nous avons réparties sur la figure 22.

Dans un large domaine, la concordance entre les deux courbes est excellente (pour  $0,2 \leq \epsilon \leq 0,5$ ) ; toutefois aux faibles pressions, il apparaît un phénomène que nous avons déjà constaté pour le sulfate de calcium  $\gamma$ , la solution n'obéit plus à une loi de solution strictement régulière.

On peut donner à ce phénomène plusieurs interprétations :

- aux faibles valeurs de  $\epsilon$ , l'eau qui stabilise le composé est maintenue plus fortement au solide par une légère contraction du réseau, ce qui modifie les interactions soluté-solvant ;
- une deuxième hypothèse peut être émise ; il existerait dans le solide des points particuliers, par exemple des dislocations, où les interactions eau-solide seraient différentes.

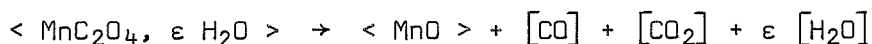
A la lumière des expériences que nous avons réalisées, il nous semble que la première hypothèse soit la plus vraisemblable. En effet, si l'on suppose que ce sont des dislocations qui localisent les dernières traces d'eau, la granulométrie et le mode d'obtention du produit devraient influencer sur ce phénomène ; or l'expérience ne le confirme pas.

Nous avons donc ici une eau qui quitte le cristal à une température assez élevée (250°C), bien qu'elle soit faiblement liée comme le montrent les expériences d'infrarouge.

L'étude thermogravimétrique nous a permis de montrer que le départ de l'eau s'effectuait d'une façon continue, lorsque l'on élevait la température, sous une pression de vapeur d'eau constante, jusqu'à la décomposition de l'oxalate. Donc, contrairement à certaines hypothèses émises (82, 88) sur un phénomène analogue observé sur l'oxalate de zinc, les molécules d'eau ne sont pas "prisonnières" et ne peuvent s'échapper qu'en détruisant le réseau de l'oxalate anhydre. Nous nous trouvons devant un phénomène semblable à celui de la transformation  $\gamma \rightarrow \beta$  du sulfate de calcium, c'est-à-dire à une limite du domaine de divariance.

### VIII - ETUDE DE LA LIMITE DU DOMAINE DE DIVARIANCE

L'étude précédente a montré que l'oxalate de manganèse se décomposait sous vide ou sous pression de vapeur d'eau suivant la réaction :



Nous avons donc entrepris l'étude systématique de la décomposition de l'oxalate de manganèse sous pression de vapeur d'eau. Cette réaction, qui s'effectue avec une variation de masse importante due au départ des molécules de monoxyde et de dioxyde de carbone, a été étudiée avec la technique la plus appropriée pour ce type de réaction : l'analyse thermogravimétrique.

Afin d'avoir une bonne précision sur la température de début de décomposition, nous avons opéré avec une vitesse de chauffage de 5°C/heure.

Pour des pressions inférieures à 3 torrs, on note sur les enregistrements de la masse de l'échantillon en fonction de la température, l'existence d'un pseudoplatau, au niveau duquel l'analyse de la perte de masse permet de conclure à la présence de carbonate de manganèse. Ce fait a été observé lors de la thermolyse de l'oxalate de calcium à une molécule d'eau (89,90).

Ces résultats nous ont permis de tracer la courbe (fig. 24) représentant la température de début de décomposition de l'oxalate en fonction de la pression de vapeur d'eau.

L'examen de cette courbe nous permet de constater que dans un domaine de pression ( $3 < P < 5$  torrs) la température de début de décomposition décroît lorsque la pression augmente, alors que pour des pressions supérieures ou inférieures, pression et température varient dans le même sens.

L'interprétation de cette anomalie obtenue à basses pressions est assez délicate. Nous pensons toutefois que celle-ci est due à un phénomène cinétique. En effet, il a été montré (77) que la vitesse de décomposition présentait un minimum puis un maximum en fonction de la pression. Si on admet que le décalage de température entre la courbe (P-T) théorique d'équilibre et la courbe expérimentale obtenue en programmation de température est d'autant plus important que

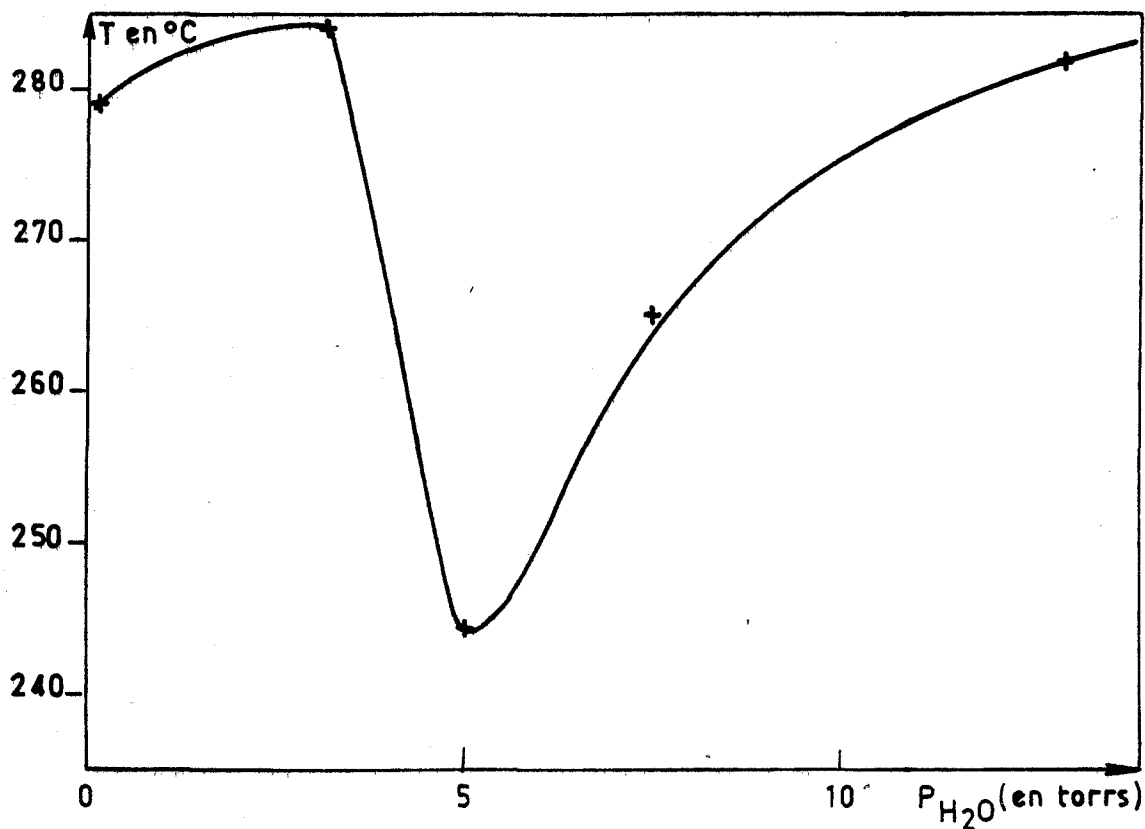


Fig. 24 Température de début de décomposition de  $Mn C_2O_4 \cdot xH_2O$

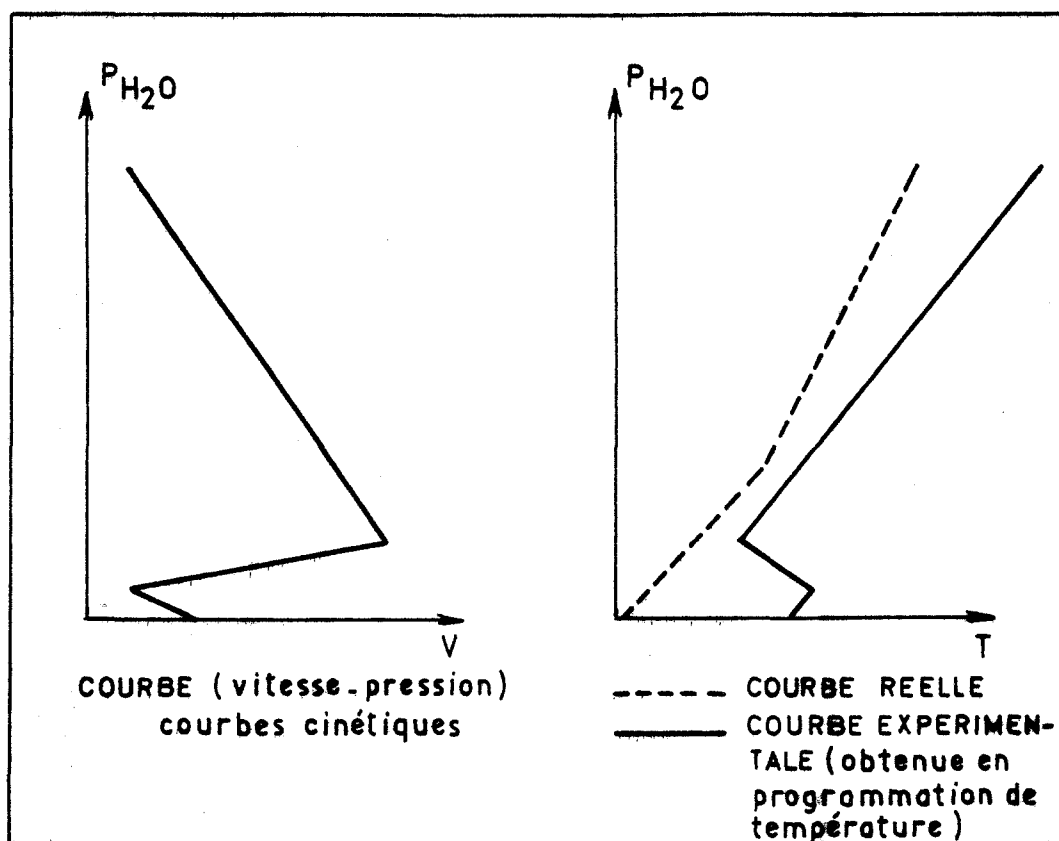


Fig. 25

la réaction est plus lente, il est possible, comme le montre la figure 25, d'interpréter les trois zones de la courbe expérimentale.

Remarque :

Si on compare les vitesses de deux expériences, l'une obtenue sous vide, l'autre sous une pression de 5 torrs de vapeur d'eau avec des vitesses de programmations de température identiques, la vitesse obtenue sous 5 torrs est vingt fois plus rapide que celle obtenue sous vide, pour des degrés d'avancement inférieurs à 0,1.

## CONCLUSION

La méthode quasi-chimique des éléments de structure permet une étude thermodynamique complète des équilibres divariants entre un solide et la vapeur d'eau. Cette méthode inclue comme cas particuliers les modèles déjà existants. Une continuité apparaît entre les différents modes de formulation des équilibres. La principale difficulté pour l'application pratique des relations obtenues est d'exprimer les coefficients d'activité, c'est-à-dire de disposer de modèles de solutions suffisamment complets. Même compte tenu de certaines approximations, la forme des isothermes est reliée à la plus ou moins grande mobilité des molécules d'eau dans le solide.

L'expression des coefficients d'activité étant très souvent approchée, nous avons introduit, pour étudier les limites des domaines de divariance, des équilibres limites faisant intervenir ou non la vapeur d'eau.

Ces modèles ont été appliqués à l'étude des systèmes divariants : vapeur d'eau - sulfate de calcium anhydre et vapeur d'eau - oxalate de manganèse anhydre.

Nous avons montré que dans ces deux cas les molécules d'eau dissoutes étaient non localisées et donc mobiles dans le solide, sauf toutefois pour les faibles teneurs en eau.

Des différences, cependant, existent entre ces deux équilibres : pour le sulfate de calcium, la solution obéit dans un large domaine à la loi de Henry et sa limite inférieure du domaine divariant est la précipitation d'une nouvelle phase, alors que l'équilibre eau - oxalate de manganèse suit une loi de solution strictement régulière et que le domaine divariant est limité par la décomposition de l'oxalate.



## BIBLIOGRAPHIE

- (1) M.H. SIMONOT : Contribution à l'étude des systèmes divariants zéolithe-eau. Cas de la heulandite et de la stilbite. Thèse, Dijon 1970.
- (2) J.C. MUTIN, G. WATELLE-MARION : C. R. Acad. Sci., 1968, 266 C, 315.
- (3) N. GERARD, G. WATELLE-MARION et A. THRIERR-SOREL : Bull. Soc. Chim., 1968, 11, 4 367.
- (4) G.I. NOVKOV, L.A. MARINOVA et V.N. YAGLOV : Zh. Fiz. Khim., 1971, 45 (2), 479.
- (5) M. POLANYI : Verh. Dtsch. Phys. Ges., 1914, 16, 1 012 et 1916, 18, 55.
- (6) M. DUBININ et D.P. TIMOFFEEV : C. R. Acad. Sci. U.R.S.S., 1946, 54, 701.
- (7) M. SOUSTELLE, J.J. GARDET et B. GUILHOT : C. R. Acad. Sci., 1970, 270 C, 212.
- (8) J.J. GARDET, B. GUILHOT et M. SOUSTELLE : Bull. Soc. Chim., 1970, 10, 3 377.
- (9) B. GUILHOT : Etude des formes hydratées du sulfate de calcium (gypse - plâtres), Grenoble, 1970.
- (10) T.L. HILL : Advanc. Catalys., 1952, 4, 212.
- (11) M. SOUSTELLE, J.J. GARDET et B. GUILHOT : Journées de Thermochimie de la Société Chimique de France, Nice, Octobre 1971.
- (12) F.A. KRÖGER : The Chemistry of imperfect Crystals, North Holland Publishing Co., Amsterdam 1964, p. 257.
- (13) F.A. KRÖGER : The Chemistry of imperfect Crystals, North Holland Publishing Co., Amsterdam 1964, p. 207.
- (14) J.S. ANDERSON : Proc. Roy. Soc. (London), 1946, A 185, 69.
- (15) A.L.G. REES : Trans. Faraday Soc., 1954, 50, 335.
- (16) G.G. LIBOWITZ : J. Appl. Phys., 1962, 335, 399.
- (17) R. FOWLER et E.A. GUGGENHEIM : Statistical thermodynamics, Cambridge University Press, New-York, 1952, p. 431.
- (18) G. EMSCHWILLER : Chimie-Physique P.U.F., 1951, Tome 2, page 491.
- (19) M. SOUSTELLE, B. GUILHOT, J.J. GARDET, G. WATELLE-MARION et J.C. MUTIN : Bull. Soc. Chim., 1972, (à paraître).
- (20) M. COIGNAT : Mesures, 1966, 31, 77.



- (21) G. THOMAS : Thèse, Grenoble 1972.
- (22) J. PIOT : D.E.A., Grenoble, Juin 1969.
- (23) B. BESSET et M. SOUSTELLE : Bull. Soc. Chim., 1969, 5, 1 448.
- (24) B. BESSET et M. SOUSTELLE : Colloque radiocristallographique "C.G.R.", Montpellier, Mai 1969.
- (25) A. MARTINEZ-FORTUN : D.E.A., Grenoble, Juin 1969.
- (26) P. PASCAL : Nouveau traité de Chimie Minérale, 2e édition, Masson, Paris, 1956, T. IV, p. 421.
- (27) F.H. GILLERY : X Ray Powder data, Fiche A.S.T.M., 6-0046.
- (28) HANDBOOK of Chemistry and Physics, 37e édition, 1955-1956, p. 495.
- (29) R. PIECE : Helv. Chem. Acta., 1956, 34 (5), 1427.
- (30) P. BARRIAC : Thèse, Lyon, 1968.
- (31) R.E. GRIM et R.A. ROWLAND : J. Amer. Soc., 1944, 27, 65.
- (32) R.R. WEST et W.J. SUTTON : J. Amer. Ceram. Soc., 1954, 37, 221.
- (33) D.A. HOLDRIGE et E.C. WALKER : Trans. Brit. Ceram. Soc., 1967, 66 (10), 485.
- (34) T. WIEDMAN : Zement Kalk. Gips. Otsch., n° 17, 1960, 293-302.
- (35) M. SEKIYA, K. SETOYAMA : Koyo Kagaku Zasshi, 1966, 69 (9), 1 833-5.
- (36) P.A.D. GARN : Thermoanalytical methods of investigation, Academic Press, New-York, 1965, p. 58.
- (37) N.L. DILAKTORSKII, L.S. ARKHANGEL SKAJA : Acad. Sci., U.S.S.R., 1958, Moscou, p. 88-96.
- (38) M. HIDETOSCHI : Koyo Kagaku Zasshi, 1967, 70 (3), 261-263.
- (39) S. SPEIL, L.H. BERKELHAMER, J.A. PASK, B. DAVIS : U.S. Bur. Mines, Tech. papers, 1945, 664, d'après P.D. GARN (36).
- (40) HANDBOOK of Chemistry and Physics : 37e édition, 1955-1956, p. 22-55.
- (41) M. MICHEL : C. R. Acad. Sci., 1955, 241, 1 462.
- (42) K.J. KELLEY, J.C. SOUTHARD, C.T. ANDERSON : Technical Paper, 1941, 625.
- (43) J.A. SCHEDLING, J. WEIN : Osterr. Akad. Wiss. Mathnaturw. Kl. Sitber, Abt II, 1955, 164, 175-87.
- (44) H. LE CHATELIER : Z. Phys. Chem., 1887, 1, 396.
- (45) P. LACHENY : Bull. Soc. Ceram., 1963, n° 76, 21.

- (46) P. JOLIBOIS : C. R. Acad. Sci., 1923, 176, 1 317.
- (47) P. GAY : Min. Mag., 1965, 35 (270), 354.
- (48) G. BLANDINET, J.L. DETHEVE, J.P. PERON : Chim. Anal., 1968, 50, 385.
- (49) C.A. KINSER : Geol. Prof. Paper, U.S.A., 1960, 400 B, 438.
- (50) TATSHO-SAITO : Bull. Chem. Soc. Japan, 1961, 34, 1 454.
- (51) J.D.C. Mac CONNELL : Min., Mag., 1965, 34, 327.
- (52) M. LEBAILLY : Rev. Mater. Constr. Trav. Publ., 1966, 615, 496.
- (53) M.C. BALL et L.S. NORWOOD : J. Chem. Soc. A, 1969, 11, 1 633.
- (54) H.B. WEISER, W.O. MILLIGAN, W.C. ELKHOLM : J. Am. Chem. Soc., 1936, 94, 375.
- (55) P. GALLITELLI : Periodical Mineral. Ital., 1933, 4, 132.
- (56) Ö.W. FLÖRKE : N. Jb. Mineral. Abb., 1952, 84 (5), 189-240.
- (57) H. JUNG : Z. Anorg. Chem., 1925, 142, 73.
- (58) E. ONORATO : Periodical Mineral, 1932, 3, 135.
- (59) C.W. BUNN : J. Sci. Instr., 1941, 18, 72.
- (60) R. CANO et P. CHATELAIN : Bull. Soc. Fr. Min. Crist., 1968, 81, 10.
- (61) P. SAUMAGNE et M.L. JOSIEN : Bull. Soc. Chim., 1958, 5, 813.
- (62) E. CATALANO et D. MILLIGAN : J. Chem. Phys., 1959, 30, 45.
- (63) E. GREINACHER, W. LÜTTKE et R. MECKE : Z. Elektrochem, 1955, 59, 23.
- (64) C. DUVAL et J. LECOMTE : C. R. Acad. Sci., 1959, 248, 1977.
- (65) J.M. BREGEAULT : Thèse, Paris, 1970.
- (66) J.M. VERGNAUD, M. MANGE, M. GUYOT de la HARDROYERE et B. RAY-COQUAIS : Bull. Soc. Chim., 1964, 5, 1 279.
- (67) G. HERZBERG : Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules, Van Nostrand, Princeton, 1954, p. 169.
- (68) J. ERRERA, R. GASPARI et H. SACK : J. Chem. Phys., 1940, 8, 63.
- (69) J. ROBIN : Bull. Soc. Chim., 1953, 1 078.
- (70) R. DAVID : Bull. Soc. Chim., 1960, 719.
- (71) A. BOULLÉ et J.L. DOREMIEUX : C. R. Acad. Sci., 1960, 250, 3 184.
- (72) D. DOLLIMORE et D. NICHOLSON : J. Chem. Soc., 1964, 908.

- (73) B. TOPLEY et M.L. SMITH : J. Chem. Soc., 1935, 321.
- (74) G. PANNETIER et G. DJEGA-MARIADASSOU : Bull. Soc. Chim., 1965, 2 089.
- (75) B. VISWANATHAN, J. GAPALAKRISHNAN, V. SRINIVASAN et M.V.C. SASTRI : J. Thermal Anal., 1971, 3, 429.
- (76) G. THOMAS, J.J. GARDET, J.J. GRUFFAT, B. GUILHOT et M. SOUSTELLE : J. Chim. Phys., 1972, 69, 375.
- (77) J.J. GARDET : Thèse, Grenoble, 1972 (à paraître).
- (78) J. COLLMAN : Ind. Eng. Chem., 1924, 16, 606.
- (79) G. AVOND, H. PEZERAT, J.P. LAGIER et J. DUBERNAT : Revue de Chimie Minérale, 1969, 6, 1 081.
- (80) M. VOLMER et S. SEYDEL : Z. Phys. Chem., 1937, 179, 153.
- (81) J.C. MUTIN, G. WATELLE-MARION, Y. DUSAUSOY et J. PROTAS : Bull. Soc. Chim., 1972 (à paraître).
- (82) G. DJEGA-MARIADASSOU : Thèse, Paris, 1971.
- (83) S. CARIC : Bull. Soc. Franc. Mine. Crist., 1959, 82, 50.
- (84) F. MAZZI et G. GARAVELLI : Periodico di Mineralogia, 1957, 2, 269.
- (85) J.P. LAGIER, H. PEZERAT et J. DUBERNAT : Revue de Chimie Minérale, 1969, 6, 1 081.
- (86) H. PEZERAT, J. DUBERNAT et J.P. LAGIER : C. R. Acad. Sci., 1968, 266, 1 357.
- (87) F. DOUVILLE, C. DUVAL et J. LECOMTE : Bull. Soc. Chim., 1942, 548.
- (88) R. GIOVANOLI : J. de Microscopie, 1967, 6, 261.
- (89) M. BERENYI et G. LIPTAY : J. Thermal Anal., 1971, 3, 437.
- (90) E. SIMONS et A. NEWKIRK : Talanta, 1964, 11, 549.

Vu,  
Les membres du jury :

R. COHEN-ADAD

J. BOUSQUET

J. GILBERT

M. SOUSTELLE

G. WATELLE

Vu et approuvé,  
Le Directeur de l'U.E.R.  
de Chimie-Biochimie

D. GAUTHERON

Vu et accordé le permis d'imprimer,  
Lyon, le 1972

Le Président de l'Université  
Claude Bernard

J. BOIDIN





