Polymorphisme de certains halogénures alcalins

Anne-Marie Vernay

▶ **To cite this version:**

Anne-Marie Vernay. Polymorphisme de certains halogénures alcalins. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1972. Français. NNT : . tel-00903431

HAL Id: tel-00903431

https://theses.hal.science/tel-00903431

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.

N° d'ordre 119 Année 1972

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD — LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3me CYCLE)
DE CHIMIE STRUCTURALE

PAR

Anne-Marie VERNAY

POLYMORPHISME DE CERTAINS HALOGÉNURES ALCALINS

Soutenue le 18 Mars 1972, devant la Commission d'Examen

MM. R. COHEN-ADAD.	Président
J. PÂRIS	Examinateur
J. GILBERT	Invités
M. SOUSTELLE . .	

SAINT-ETIENNE
Imprimerie A. MULCEY
14, rue de l'Egalerie
—
1972

N° d'ordre 119 Année 1972

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD — LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3me CYCLE)
DE CHIMIE STRUCTURALE

PAR

Anne-Marie VERNAY

POLYMORPHISME DE CERTAINS HALOGÉNURES ALCALINS

Soutenue le 18 Mars 1972, devant la Commission d'Examen

MM. R. COHEN-ADAD.	Président
J. PÂRIS	Examinateur
J. GILBERT	Invités
M. SOUSTELLE . .	

SAINT-ÉTIENNE
Imprimerie A. MULCEY
14, rue de l'Egalerie
—
1972

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN.

1er Vice-Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé.

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant.

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant.

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES	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-KUHN*
U.E.R. de Biologie humaine	*M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé*
U.E.R. d'Education Physique et Sportive	*M. J. SAPIN, 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. le Professeur R. FONTANGES*
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,

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Cinétique Hétérogène du Département de Chimie de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Qu'il me soit permis d'exprimer toute ma gratitude à Monsieur M. SOUSTELLE, Maître de Recherche, sous la direction duquel j'ai effectué ce travail, ainsi que ma profonde reconnaissance pour les conseils et la sollicitude qu'il n'a cessé de me prodiguer et l'intérêt constant qu'il a porté à mes recherches.

Je remercie très 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.

Que Monsieur le Professeur R. COHEN-ADAD, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du Jury, et Monsieur J. PÂRIS, Maître de Conférences, qui a accepté d'en être membre, trouvent ici l'expression de mes remerciements.

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

Mes remerciements vont également à tous mes camarades du laboratoire, en particulier à Monsieur M. ADAMOWICZ pour son intéressante collaboration.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I

Généralités sur les transformations des solides

CHAPITRE II

Méthodes expérimentales

- Analyse thermique différentielle
- Analyse thermoradiocristallographique
- Analyse thermomécanique

CHAPITRE III

Résultats expérimentaux

CHAPITRE IV

Essai d'interprétation

CONCLUSION

INTRODUCTION

Les transitions de phase dans les solides sont accompagnées de modifications particulières des propriétés thermiques, électriques, magnétiques, etc..., en plus des changements de structure cristalline ; aussi les travaux entrepris à propos de ces phénomènes sont nombreux. Cependant, aucune théorie ne s'est révélée complète et satisfaisante.

Il nous a semblé qu'il serait intéressant d'essayer d'approfondir ce sujet ; nous avons choisi le bromure d'ammonium, les chlorures d'ammonium et de césium de symétrie cubique à basse température et qui conservent cette symétrie lors de la transformation, ceci pouvant simplifier éventuellement certaines études.

Notre exposé est divisé en quatre chapitres :

Dans le premier, nous avons réuni quelques notions thermodynamiques et cristallographiques connues sur les transitions de phase dans les solides.

Le deuxième chapitre comprend la description de l'appareillage que nous avons utilisé, soit trois techniques principales : dilatométrie, thermoradiocristallographie et analyse thermique différentielle.

Dans le troisième chapitre sont consignés nos résultats expérimentaux concernant le bromure d'ammonium, les chlorures d'ammonium et de césium. Nous avons essayé de déterminer leur température de transition et d'étudier leur comportement au moment de leur changement de structure.

Le dernier chapitre est un essai d'interprétation de nos résultats expérimentaux, sous les aspects cinétique, thermodynamique et structural. Certaines explications avancées dans ce chapitre apparaîtront d'ailleurs insuffisantes.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES TRANSFORMATIONS DES SOLIDES

Un même composé chimique peut se présenter sous deux, ou plusieurs formes cristallines. Le nom de polymorphisme est donné à ce phénomène découvert en 1821 par MITSCHERLICH.

Quelques aspects des transformations de phase dans les solides ont été passés en revue par de nombreux auteurs notamment par STAVELEY (1), UBBELOHDE (2), RAO (3), lors de ces dernières années.

Dans ce qui suit, nous excluons un certain nombre de transformations particulières (transformations des métaux et alliages, transformations ferroélectriques), et les transitions seront étudiées sous la pression normale.

I - CLASSIFICATION THERMODYNAMIQUE DES TRANSITIONS DE PHASE

En thermodynamique, les transformations allotropiques sont classées d'après leur ordre. Une transformation est dite du $n^{ième}$ ordre si elle correspond à une discontinuité de l'une, au moins, des dérivées d'ordre n de l'enthalpie libre de Gibbs, toutes les dérivées d'ordre moins élevé étant continues.

1) Transformations du premier ordre

Chaque état du solide peut être caractérisé par une surface enthalpie libre G(P, T). Ces deux surfaces sont indépendantes et se coupent suivant une ligne de transition.

Pour chaque surface, on peut écrire en un point quelconque :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \qquad \text{et} \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

S et V désignent respectivement l'entropie et le volume molaire de la phase considérée.

La transformation sera donc caractérisée par :

$$\Delta\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S \qquad \text{et} \qquad \Delta\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \Delta V$$

L'équation de la ligne de transition est :

$$\frac{dT_t}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta S} \qquad \text{(équation de Clapeyron)}$$

On voit que les dérivées premières de l'enthalpie sont discontinues. Il existe donc, sous une pression donnée, une température de transition pour laquelle les deux variétés allotropiques sont en équilibre et, par conséquent, ont même enthalpie libre.

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \Delta U + P\Delta V - T_t\Delta S = 0$$

Aux pressions normales, le terme $P\Delta V$ est de faible importance et la stabilité relative des deux variétés pourra être étudiée en comparant l'énergie libre d'Helmoltz : $F = U - TS$.

Soit : $\Delta F = F_2 - F_1 = U_2 - U_1 - T_t(S_2 - S_1) = 0$

d'où : $U_2 - U_1 = T_t(S_2 - S_1)$

La figure 1-1 donne la disposition relative des courbes F(T).

Au point de vue structural, la transformation du premier ordre est le passage brutal d'un état d'ordre à un état de désordre relatif (discontinuité de l'entropie).

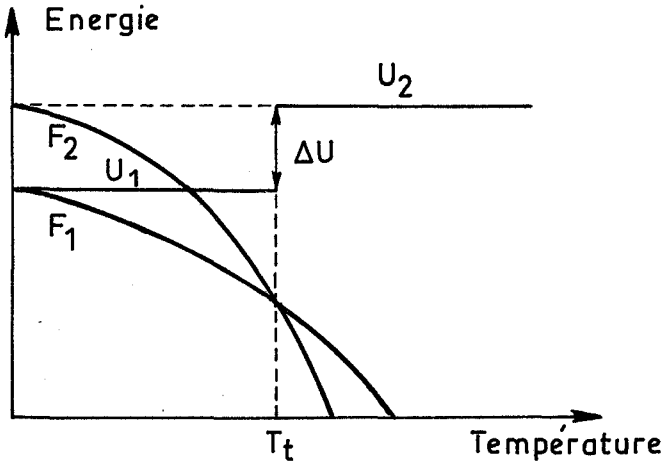


Fig. 1.1

Variation de l'énergie interne et de l'énergie libre avec la température dans une transformation du premier ordre

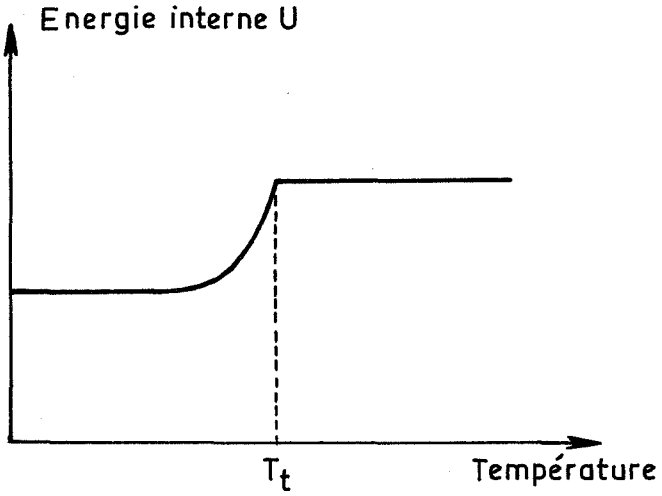


Fig. 1.2

Variation de l'énergie interne avec la température dans une transformation du second ordre

2) Transformations du deuxième ordre

Considérons le cas où les énergies libres ainsi que leurs dérivées premières sont égales pour les deux formes, mais où l'on constate une discontinuité de la dérivée seconde :

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{pp} = -\frac{C_p}{T} \qquad \text{et} \qquad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P\, \partial T}\right)_{TP} = V\alpha$$

α étant le coefficient de dilatation thermique isobare. Selon EHRENFEST (4), dans de tels cas, les surfaces G.P.T ne peuvent avoir une intersection fine ; elles viennent en contact au point de transition. L'équation de Clapeyron n'est plus d'aucune utilité et il faut utiliser les relations d'EHRENFEST (4) telles que :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{C_{p_2} - C_{p_1}}{T(\partial V_2/\partial T - \partial V_1/\partial T)}$$

ou $$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\chi}$$

χ étant le coefficient de compressibilité isotherme.

Dans ces transformations, l'énergie interne croît graduellement jusqu'à une certaine température T_t où la croissance s'arrête brutalement (figure 1-2). Il en résulte une discontinuité de la chaleur spécifique. L'appellation : transformations "Lambda", donnée parfois aux transformations du deuxième ordre, est due à l'allure des courbes donnant la chaleur spécifique en fonction de la température (figure 1-3). De telles transformations s'étendent sur un intervalle de température et sont généralement associées à une croissance progressive du désordre avec l'élévation de température. Au zéro absolu, un solide a un ordre parfait ; une élévation de température le perturbe ; la structure devient de plus en plus désordonnée lorsqu'on augmente progressivement la température (figure 1-4) jusqu'à la température de transformation. Cet état final est un désordre complet si l'on prend la première forme cristalline comme référence, mais un état d'ordre si l'on prend comme référence la deuxième forme.

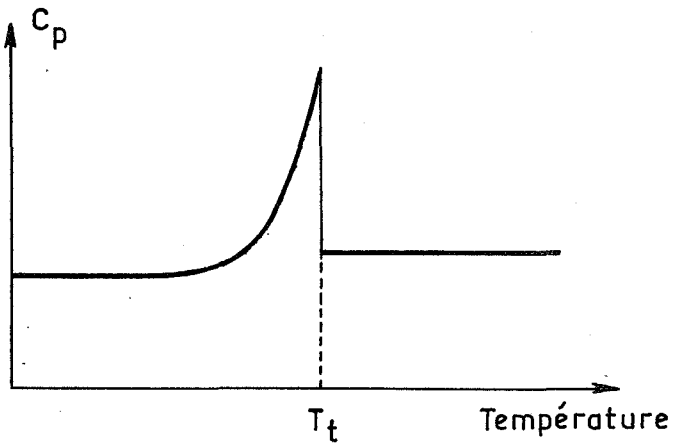


Fig. 1_3

Variation de la chaleur spécifique avec la température (forme lambda)

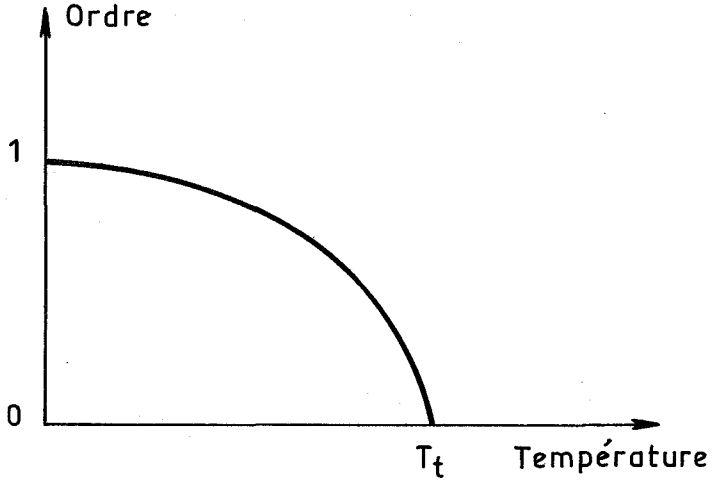


Fig. 1_4

Variation de l'ordre avec la température

Transformation du second ordre

3) Transformations réelles

Bien que les distinctions précédentes entre transformations du premier et du deuxième ordre paraissent nettes, il est parfois, expérimentalement, difficile de définir exactement le type d'une transformation. Par définition, une transformation du premier ordre devrait être observée à une température bien déterminée et les deux phases ne devraient coexister qu'à cette température. Or, on se rend compte expérimentalement que de nombreuses transformations classées du premier ordre présentent des caractères de celles du deuxième ordre tels que l'hystérèse ou l'existence simultanée des deux phases dans un intervalle de température ; ceci nous amène à penser que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint immédiatement et que le phénomène présente une cinétique. De même, pour les transformations du deuxième ordre, le désordre allant croissant, on ne devrait retrouver ni la structure de la première forme, ni la structure de la deuxième forme dans un certain intervalle de température ; en fait, des études radiocristallographiques ont révélé que les deux structures coexistaient.

BUERGER (5) parle de transformations "mixtes". Ces transformations sont essentiellement du second ordre ; la croissance graduelle du désordre est terminée par un complet désordre. BUERGER considère que l'arrêt brusque de l'augmentation graduelle du désordre, lorsqu'on arrive au désordre complet, est le passage d'une transformation du second ordre à une transformation du premier ordre.

II - CLASSIFICATION STRUCTURALE DES TRANSFORMATIONS THERMIQUES DU PREMIER ORDRE. - CLASSIFICATION DE BUERGER (5)

BUERGER (5) a donné une classification des différents types de transformations thermiques basées sur les changements de structure. Il distingue :

1) Les transformations concernant les plus proches voisins

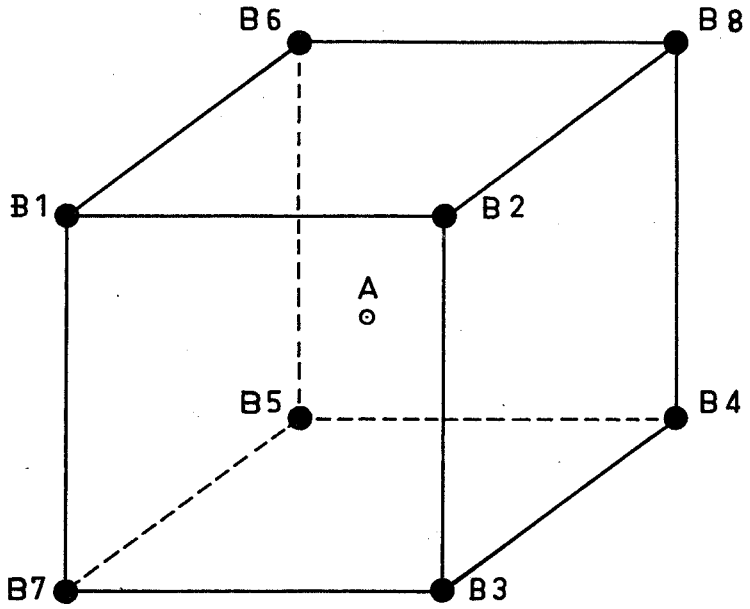
Ce peut être une transformation "reconstructive". Dans ce cas, il n'y a pas de chemin régulier pour passer d'une structure à l'autre. Les atomes sont désordonnés puis réordonnés ; ceci entraîne une rupture des

liaisons et permet de prévoir une énergie d'activation élevée, les énergies de ces liaisons étant supérieures à la différence d'énergie qui existe entre les deux structures. Toutes les propriétés physiques : dimensions de la maille, volume de la maille, symétrie, énergie interne, chaleur spécifique... présentent une discontinuité. Un exemple de ce type est la transformation du carbonate de calcium : calcite-aragonite où le calcium passe de la coordinence 6 à la coordinence 9 par rapport à l'oxygène.

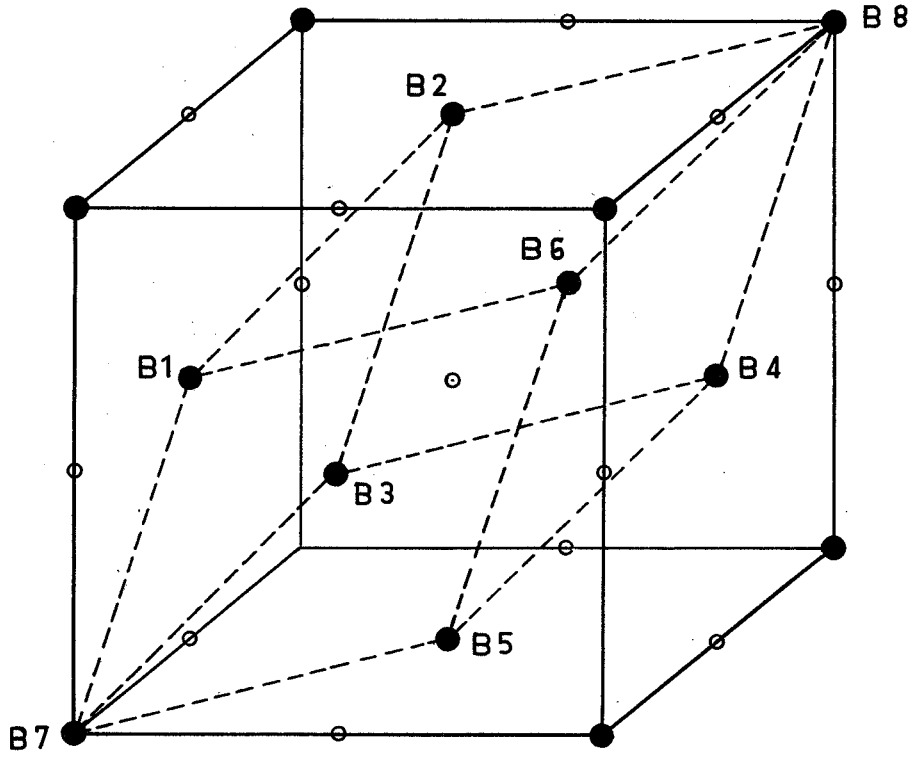
Pour quelques structures simples, il est possible de passer d'une structure à l'autre par simple dilatation de la maille. Dans ce deuxième cas, la symétrie par rapport à l'axe de dilatation est conservée. L'énergie nécessaire à cette transformation est moins élevée que dans le cas précédent et la vitesse sera vraisemblablement plus grande. Ce type est illustré par le chlorure de césium qui passe d'une coordination 8:8 à une coordination 6:6. Le mécanisme géométrique permettant cette diminution de la coordination peut s'expliquer comme l'indique la figure 1-5 ; on voit qu'il s'agit d'une distortion avec extension de la structure dans la direction (111). La symétrie 3 m est préservée le long de cet axe.

2) Les transformations concernant les voisins plus éloignés

Il existe des interactions entre les atomes qui ne sont pas proches voisins. Deux structures peuvent présenter un nombre identique de liaisons avec les proches voisins, alors que le nombre de liaisons concernant les voisins plus éloignés est différent. Les contributions des forces soit ioniques (en $1/r^2$), soit de Van der Waals (en $1/r^7$) sont faibles comparées à celles qui existent entre les plus proches voisins. Il en résulte que la variation d'enthalpie et l'énergie d'activation pour ces transformations sont plus petites que pour les précédentes, mais les caractères sont les mêmes. La plupart des transformations dites "reconstructives" inclue également une rupture des liaisons avec les voisins les plus proches. Des exemples typiques de celles-ci sont la transformation du sulfure de zinc : sphalérite-wurtzite et plus généralement toutes les transformations entre polytypes. Les transformations du dioxyde de titane (anatase ou brookite-rutile), du sesquioxyde d'antimoine (senarmontite-valentinite), du sesquioxyde d'arsenic (arsenalite-claudetite), paraissent appartenir à ce groupe. Les transformations "distortionnelles" sont illustrées par les transformations haute-basse température du quartz (570°C), tridymite (160° et 105°C) et cristobalite (250°C) (6). De même, l'anatase montre une transformation de ce type avant sa transformation en rutile (7).



Forme basse température



Forme haute température

Fig.1.5

Mécanisme géométrique de la transformation du chlorure de cesium

CHAPITRE II

METHODES EXPERIMENTALES

Nous avons étudié quelques aspects des transformations allotropiques du bromure d'ammonium, des chlorures d'ammonium et de césium au moyen de trois techniques expérimentales principales : l'analyse thermique différentielle, l'analyse thermoradiocristallographique et l'analyse thermomécanique.

I - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

1) *Principe*

L'analyse thermique différentielle est une comparaison de la température instantanée de l'échantillon avec celle d'un échantillon-témoin thermiquement stable ; ces deux échantillons étant placés dans un four à température linéairement croissante. Cette comparaison se fait par deux thermocouples montés en opposition. On enregistre ainsi, à chaque instant, la différence de température ΔT entre le témoin et le produit étudié, caractérisant une transformation accompagnée d'un effet thermique. La figure 2-1 donne l'allure des courbes obtenues pour une transformation endothermique.

L'analyse thermique différentielle semble être une technique de choix pour la détermination des températures de transition. Le problème qui se pose est de savoir à quel endroit du pic obtenu correspond la température cherchée. On remarque que ces pics présentent trois points remarquables A, B, C (figure 2-1). Le point A correspond à la première déviation à partir de la ligne de base ($\Delta T = 0$) ; le point B est l'intersection de la ligne de base avec la tangente au premier point d'inflexion du pic ; le point C est le sommet du pic. Il semble que l'emplacement de la soudure du thermocouple ait une importance dans le choix du point à considérer. Différents auteurs (8, 9) ont étudié l'effet de cet emplacement. D'après leurs résultats, lorsque la soudure du thermocouple est placée au centre

de l'échantillon, le point C correspondrait à la température de transformation. Au contraire, si cette soudure est placée à la surface de l'échantillon, ce serait le point A qui repèrerait la température de transition.

Dans toutes nos expériences, la soudure du thermocouple sera placée à la surface de l'échantillon, c'est-à-dire que la température de début de transformation correspondra à celle du point A.

2) Appareillage

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

Nous disposions de têtes de mesure à symétrie ternaire, c'est-à-dire comportant trois creusets ; l'un contient l'échantillon à étudier, le second, l'échantillon pris comme référence (alumine calcinée), la température différentielle étant prise entre ces deux creusets. Le troisième contient encore l'échantillon de référence ; il est utilisé pour le repérage de la température. Les thermocouples sont en Platine-Platine Rhodié à 10 % de Rhodium.

Nos études sur le bromure et le chlorure d'ammonium ont été faites avec une tête à coupelles cylindriques de platine dont la contenance est d'environ 50 mg (les thermocouples étaient protégés par un doigt de gant). Nos résultats sur le chlorure de césium ont été obtenus avec une tête à microcreusets 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 de 2,5 mg environ. L'emploi de très faible quantité de produit permet de diminuer le temps de réponse du thermocouple. Cependant, cela réduit l'importance de l'effet thermique que l'on doit compenser par une augmentation de la sensibilité de l'enregistreur. La tête de mesure est coiffée d'un tube homogénéisateur en quartz.

Le four utilisé est à jaquette d'eau, de diamètre intérieur : 50 mm et de puissance 1,3 kw. La programmation linéaire de la température est assurée par un régulateur-programmateur "SETARAM RT 64" à actions proportionnelle, intégrale et dérivée, par l'intermédiaire d'un thermocouple chromel-alumel. La vitesse de chauffage peut varier de 4°C à 540°C/heure.

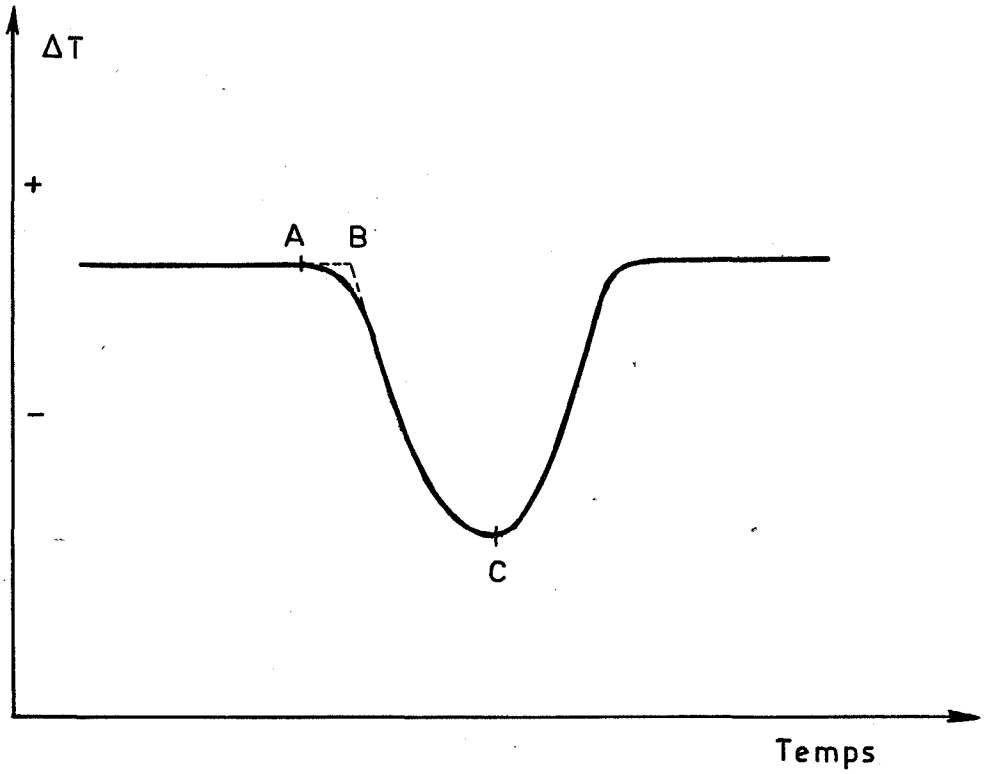


Fig. 2_1

Allure du thermogramme dans le cas d'une transformation endothermique

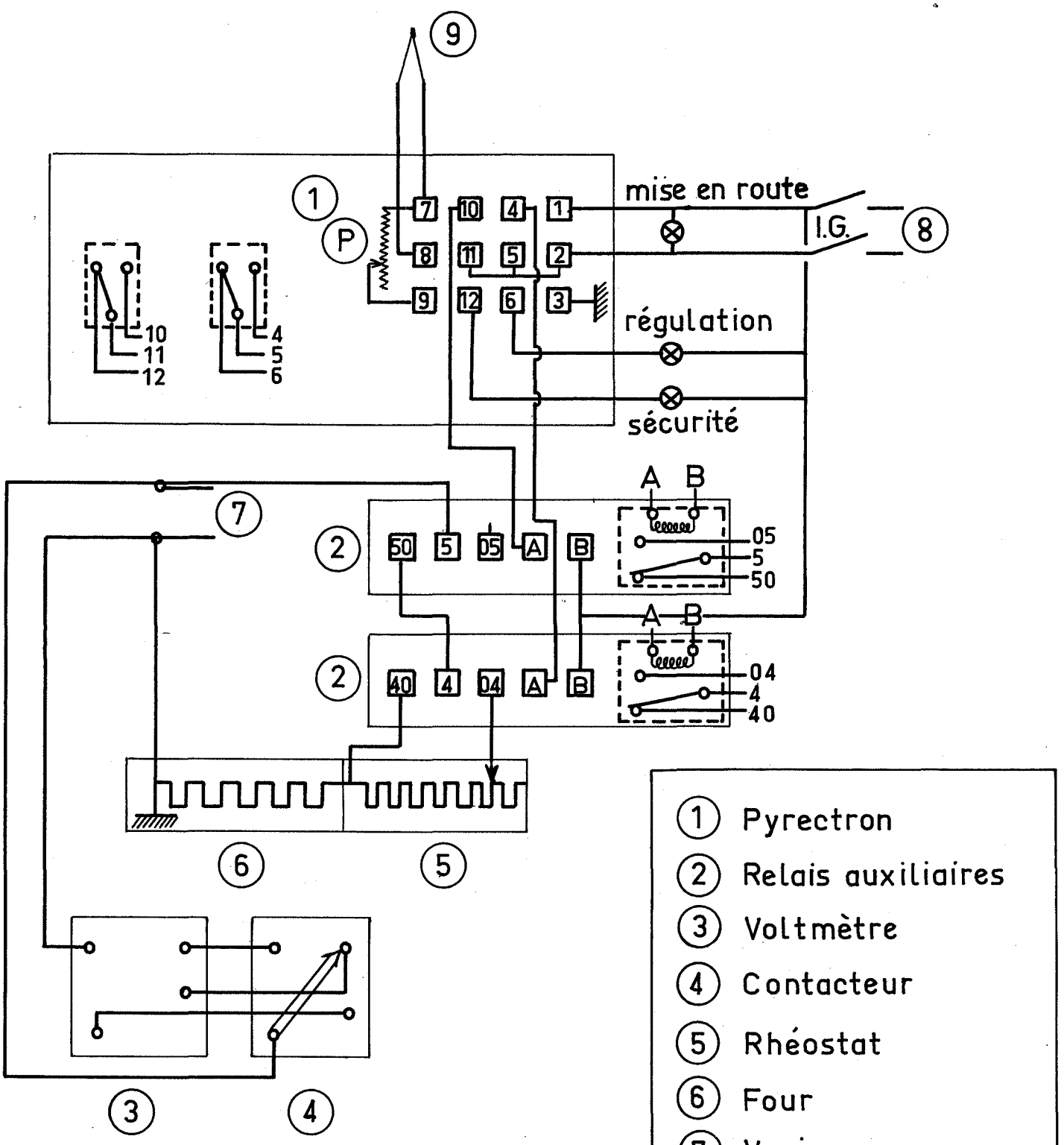
Les résultats sont consignés sur un enregistreur galvanométrique "SEFRAM-GRAPHIRAC" à deux plumes qui donnent en fonction du temps, l'une, la température de l'échantillon témoin, l'autre la différence de température ΔT entre le creuset contenant le produit à étudier et le creuset contenant la référence. La sensibilité la plus couramment utilisée pour la voie ΔT est de 50 microvolts, ce qui correspond à 55 10^{-4}°C environ.

II - ANALYSE THERMORADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Nous avons utilisé un diffractomètre "CGR Thêta 60" équipé d'un compteur proportionnel. La raie $K\alpha_1$ du cuivre (λ = 1.5405 Å) avec laquelle nous avons travaillé, est sélectionnée par un monochromateur à cristal courbe. Les conditions expérimentales ont été les suivantes : tension : 40 kilovolts, intensité : 15 milliampères, sensibilité : 10^2 ou 3.10^2 c/seconde, inertie : 5, vitesse de rotation du compteur : 1°θ/10 minutes.

Le goniomètre est équipé d'un four à résistance de kanthal (licence C.N.R.S., invention BARRET-GERARD (10)) permettant de travailler jusqu'à 900°C. La résistance du four est alimentée par une tension réglable stabilisée. On adjoint à cette alimentation un pyrectron "CORECI" (3 plages à action instantanée sur deux index) permettant de faire varier la tension aux bornes du four autour de la valeur correspondant à la température désirée (figure 2-2). Cette régulation par "tout ou peu" se fait sur le premier index. Une sécurité coupe le circuit d'alimentation lorsqu'on atteint le deuxième index. Le thermocouple de régulation est relié au pyrectron, il est placé dans l'enceinte du four, près des résistances. Un autre thermocouple fer-constantan placé dans l'échantillon est relié à un indicateur de température. On affiche au voltmètre une tension supérieure à celle donnant la température désirée dans le four et au pyrectron, la valeur de cette température ; la régulation, ainsi constituée, permet d'atteindre assez rapidement la température dans le four et de la maintenir constante sur l'échantillon, grâce à la faible inertie thermique du thermocouple de régulation.

Le diffractomètre est en outre équipé d'un dispositif dit "de balayage" (fig. 2-3) qui permet d'imprimer au compteur proportionnel un mouvement de va-et-vient dans une zone choisie (11). L'enregistrement simultané de la température et du "diffractomètre balayage" permet de suivre l'évolution de la structure en fonction soit de la température, soit du temps au cours d'une étude isotherme.



1. Pyrectron
2. Relais auxiliaires
3. Voltmètre
4. Contacteur
5. Rhéostat
6. Four
7. Variac
8. Alimentation 220
9. Thermo couple

P Potentiomètre

⊗ Voyant

Fig. 2-2

Régulation du four C.G.R.

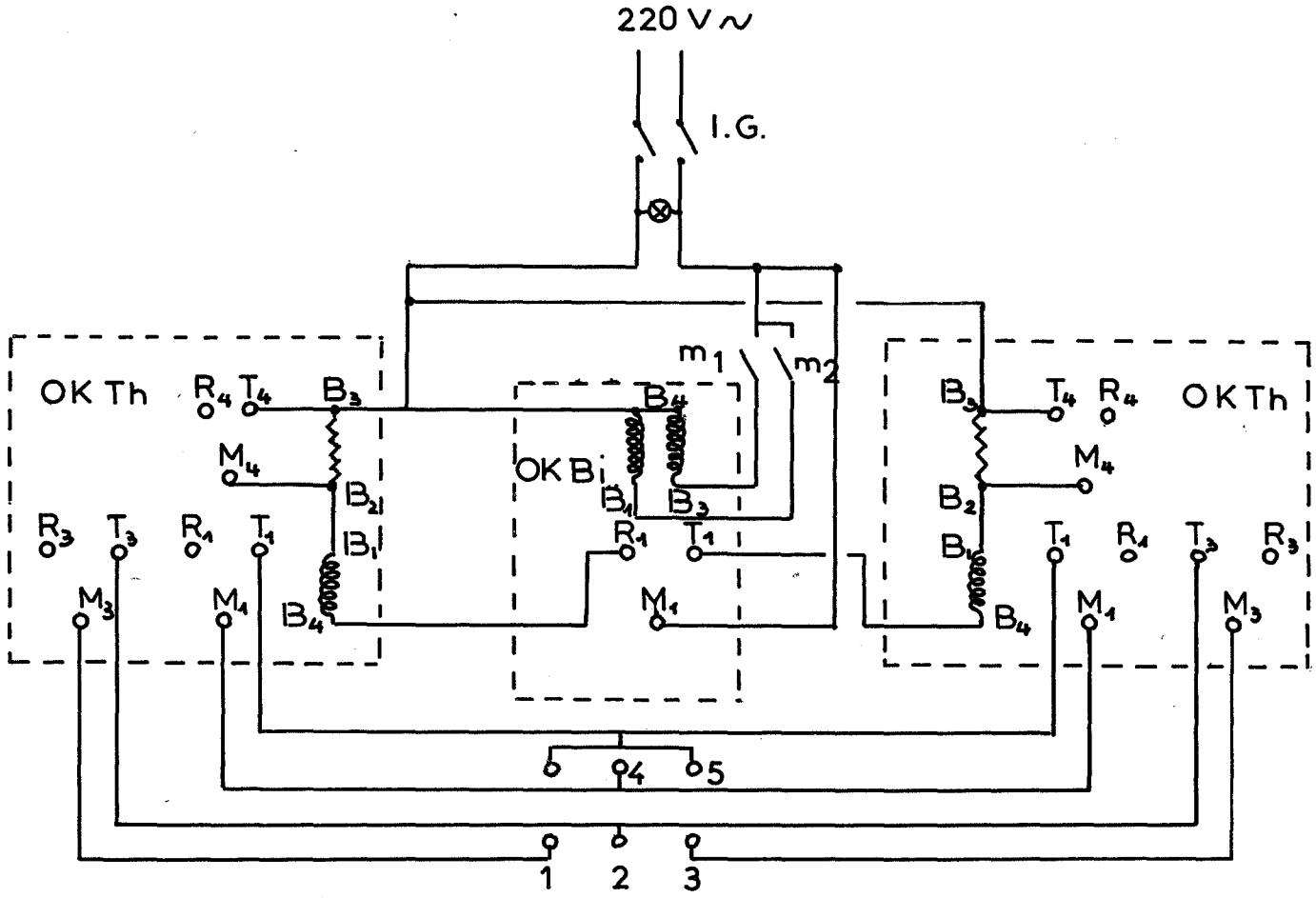


Fig 2_3

Schéma de fonctionnement du balayage

1_2_3_ bornes de l'induit _ 4_5 bornes de l'inducteur

m_1-m_2- micro-contact de fin de course

OKBi_ relais bi-stable

OKTh relais temporisé

L'échantillon se présente sous la forme d'une pastille comprimée de 25 mm de diamètre et de 3 mm environ d'épaisseur.

III - ANALYSE THERMOMECANIQUE

1) Appareillage

L'analyse thermomécanique s'effectue au moyen d'un ensemble dilatométrique qui se compose en général d'un module de mesure : support de l'échantillon et transducteur de déplacement électronique, d'un module de chauffage : four et programmateur-régulateur de température et d'un module d'enregistrement.

Nous avons utilisé un dilatomètre horizontal NETZSCH 1 550°C. L'échantillon à étudier est de forme cylindrique : son diamètre peut varier de 3 à 14 mm et sa longueur doit être comprise entre 25 et 50 mm. Il est placé dans une encoche du tube-support en alumine ou en quartz. Les variations de longueur sont transmises au capteur par une tige également en alumine ou en quartz.

La dilatation ou la contraction de l'échantillon provoque, par l'intermédiaire du système de transmission, le déplacement d'un noyau de ferrite, ce qui modifie le rapport de deux inductances dans un transformateur différentiel. Les deux bobines de ce dernier se trouvent dans une branche d'un pont de Sauty dont l'équilibre initial est rompu. La tension ainsi établie dans la diagonale du pont proportionnelle au déplacement et par conséquent aux variations de longueur de l'échantillon, est reprise par un amplificateur de mesure à fréquence du courant porteur. Cette tension est ensuite rectifiée puis transcrite sur un enregistreur potentiométrique (figure 2-4).

La bride de montage qui porte le système de mesure et le transducteur est maintenue à température constante (28°C) au moyen d'une pompe thermostatique afin d'éviter des erreurs dues au capteur inductif et des modifications du coefficient de transformation du thermocouple.

Le four tubulaire à éléments chauffants en carbure de silicium permet d'atteindre une température de 1 550°C qui peut être programmée ,

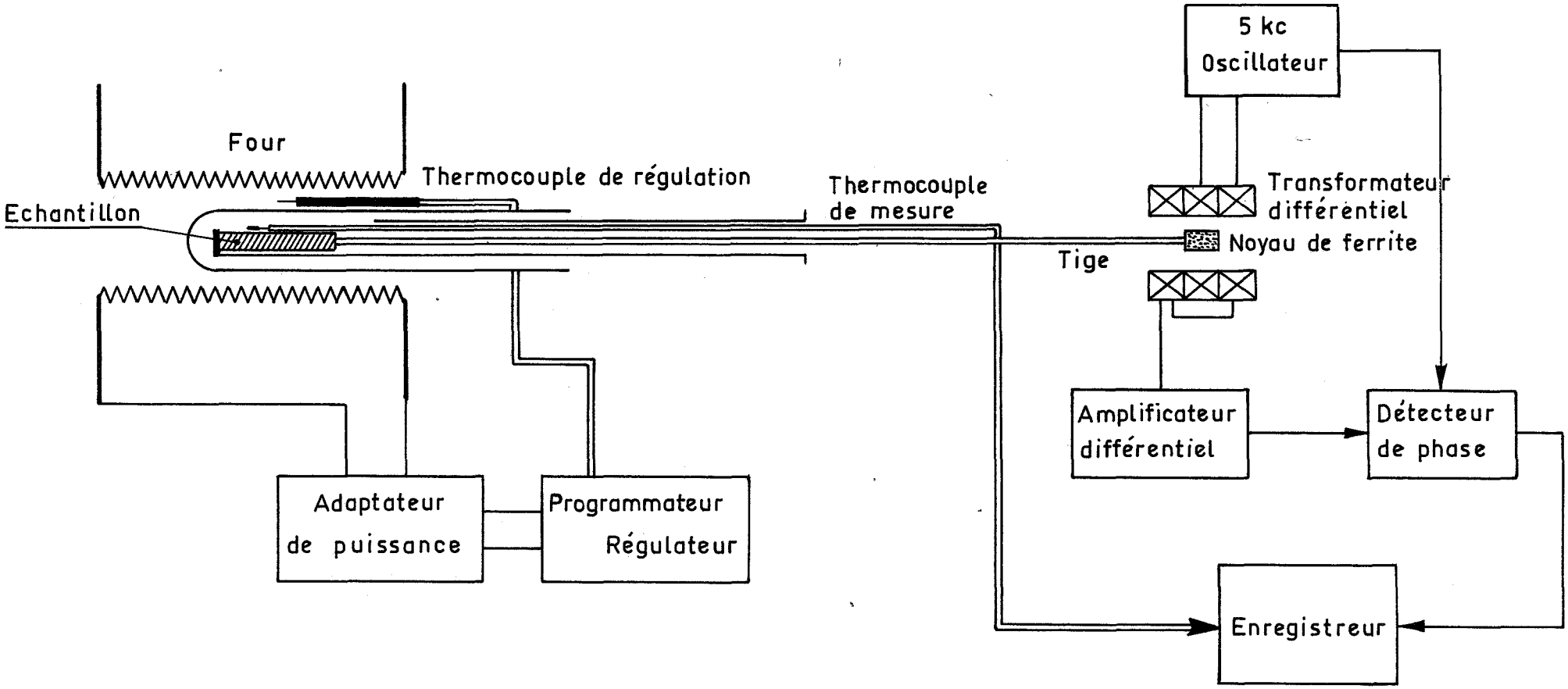


Fig. 2_4

Schéma de principe de l'installation d'analyse thermomécanique

linéairement par l'intermédiaire d'un thermocouple en Platine-Platine Rhodié à 10 % de Rhodium relié à un programmateur-régulateur "SETARAM PRT 3 000" à actions proportionnelle, intégrale et dérivée. Il a été nécessaire de lui adjoindre un adaptateur de puissance, la puissance du four étant de 3,5 Kw. Le thermocouple qui repère la température de l'échantillon est placé parallèlement à ce dernier le plus près possible.

Nous avons utilisé un enregistreur "JOENS" à six pointés. Un pointé correspond à la température, un deuxième à la variation de longueur (pouvant être comprise entre 2.10^{-4} et 1 cm), les quatre autres également à la variation de longueur mais avec une sensibilité multipliée par dix par rapport à la précédente.

2) Exploitation des mesures

La variation de longueur enregistrée est en fait la différence entre les variations de longueur de l'échantillon étudié et de son support. Pour chaque valeur L' mesurée sur les courbes obtenues, la variation de longueur du support L_h doit être connue afin d'obtenir la valeur réelle de la variation de longueur L de l'échantillon.

$$L = L' + L_h$$

On peut également écrire :

$$\lambda = \lambda' + \lambda_h$$

λ étant le coefficient de dilatation linéaire de l'échantillon
λ_h celui du porte-échantillon
λ' la valeur déterminée d'après la courbe expérimentale.

Un étalonnage particulier permet de connaître L_h. Ceci est réalisé en utilisant un échantillon dont le coefficient est connu exactement en fonction de la température. Le constructeur du dilatomètre recommande le vacromium* dont le coefficient de dilatation linéaire est :

$$\lambda_{20}^{800} = 16,4\ 10^{-6}\ °C^{-1}$$

* *le vacromium est un alliage de nickel-chrome avec 80 % de nickel et 20 % de chrome.*

Le tableau suivant donne les variations de L_h en fonction de la température et le coefficient λ_h de l'alumine.

T en °C	$L_h/l_o \times 10^3$ *Variation de longueur par unité de longueur*	$\lambda_h \times 10^5$ en $°C^{-1}$
20	0	
- 100	0,404	0,505
- 200	0,963	0,535
- 300	1,611	0,575
- 400	2,255	0,593
- 500	2,893	0,602
- 600	3,509	0,605
- 700	4,168	0,612
- 800	4,792	0,614
- 900	5,440	0,618
- 1 000	6,08	0,620

Dans tout ce qui suit, les résultats seront exprimés en grandeurs corrigées.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - ETUDE DU BROMURE D'AMMONIUM

Le bromure d'ammonium subit une transformation allotropique dite du premier ordre qui le fait passer du système cubique simple, type CsCl, stable à basse température au système cubique faces centrées, type NaCl, stable à haute température (12).

Notre étude a été effectuée sur le produit "PROLABO".

1) Détermination de la température de transition

1-1 - Etude bibliographique

Dès 1910, WALLACE (13) propose 109°C comme température de transition du bromure d'ammonium. SCHEFFER (14) montre qu'en présence de quelques gouttes de glycérine, le point de transition se situe entre 137,3°C et 139,5°C. BRIDGMAN (15) indique 137,8°C. Les tables critiques internationales (16) se référant à SMITH et EASTLACK (17) ont retenu 137,4°C, la précision étant supérieure au degré.

LEVY et PETERSON (18), par diffraction neutronique, ont noté 137°C. En 1966, RAO et ses collaborateurs (19), ayant fait une étude par analyse thermique différentielle, indiquent 179°C pour le passage de la forme basse à la forme haute température et 155°C pour le passage inverse. Les études infra-rouge de PERRY et LOWNDES (20) conduisent à 138,2°C pour la transformation cubique simple, cubique faces centrées. BESSET et SOUSTELLE (12) proposent 138°C par analyse thermoradiocristallographique. D'après HOVI (21), la transition de phase se ferait à 137,8°C, cette température ayant été déterminée également par radiocristallographie. Très récemment, MAURAS (22), par analyse thermique directe repéra 144,2°C pour une première transformation et 146,2°C pour les transformations suivantes.

Pour le passage de la forme haute température à la forme basse température, il obtient respectivement 128°C et 127,2°C ; il a montré également sur un grand nombre d'exemples que l'hystérèse est un phénomène général.

1-2 - Etude par analyse thermique différentielle

Plusieurs constatations qualitatives ressortent de cette étude. Lors de la première transformation, le pic présente un "avant-pic" assez net (figure 3-1). La température de début de la transformation semble être celle correspondant à l'amorce du deuxième pic. Cette forme n'apparaît pas si la poudre a été auparavant maintenue quelques jours à l'étuve aux environs de 80°C (figure 3-2). Ce phénomène pourrait être dû à un départ d'eau qui s'échappe avant la transformation.

Il est impossible de déterminer une température de début de transformation. Les températures de transition sont comprises entre 142°C et 147°C lorsque le bromure d'ammonium passe de la forme basse à la forme haute température, entre 120°C et 125°C lors du trajet inverse. La valeur moyenne de l'hystérèse est 22°C. La transformation s'étale sur un grand intervalle de température : 15°C environ.

Nous avons constaté que les températures de transition les plus élevées correspondent à des échantillons ayant déjà subi plusieurs cycles thermiques et que la vitesse de montée en température n'avait pas d'influence systématique sur la température de début de transformation. Il en est de même pour le temps pendant lequel le produit est laissé en isotherme à une certaine température proche de la température de transition.

Le produit utilisé étant le même que celui utilisé par BESSET (12), il semble que le moyen d'investigation influe sur la valeur de la température de transition lors d'une transformation allotropique.

1-3 - Etude par analyse thermomécanique

Le changement de pente brutal observé au début de la transformation permet d'en repérer assez précisément la température (figure 3-3). Notons que la réaction démarre plus lentement lorsqu'il s'agit d'une poudre de granulométrie fine ; la détermination de la température de transition est par conséquent moins précise (figure 3-4).

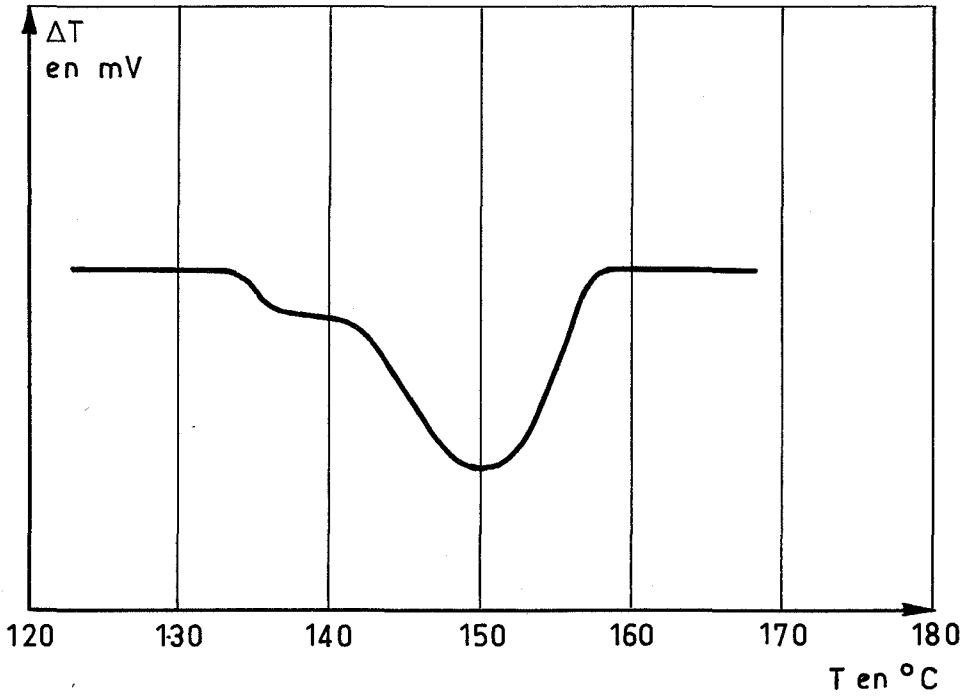


Fig. 3_1

Allure d'un thermogramme du bromure d'ammonium non maintenu à l'étuve

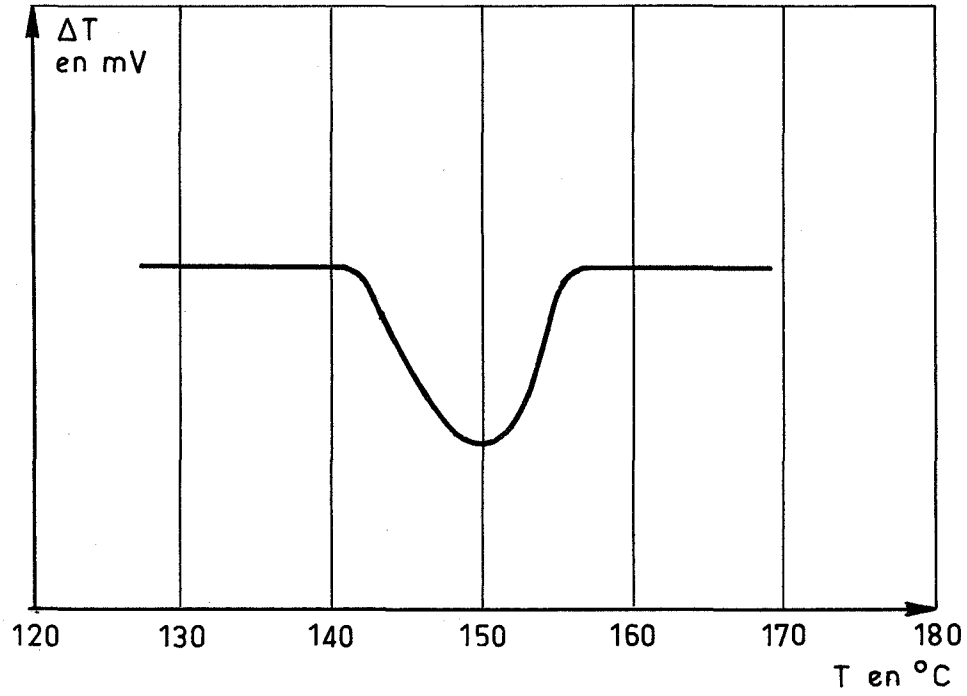


Fig. 3_2

Allure d'un thermogramme du bromure d'ammonium maintenu à l'étuve

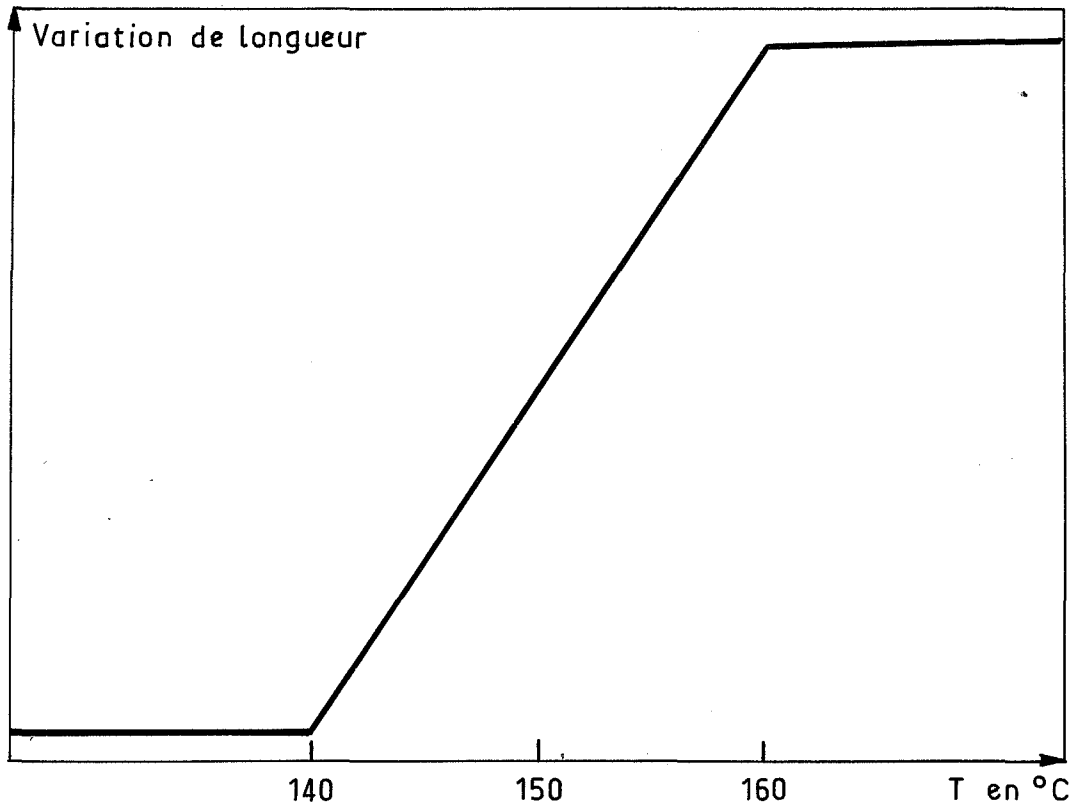


Fig. 3_3

Courbe obtenue au dilatomètre dans le cas d'une poudre non tamisée

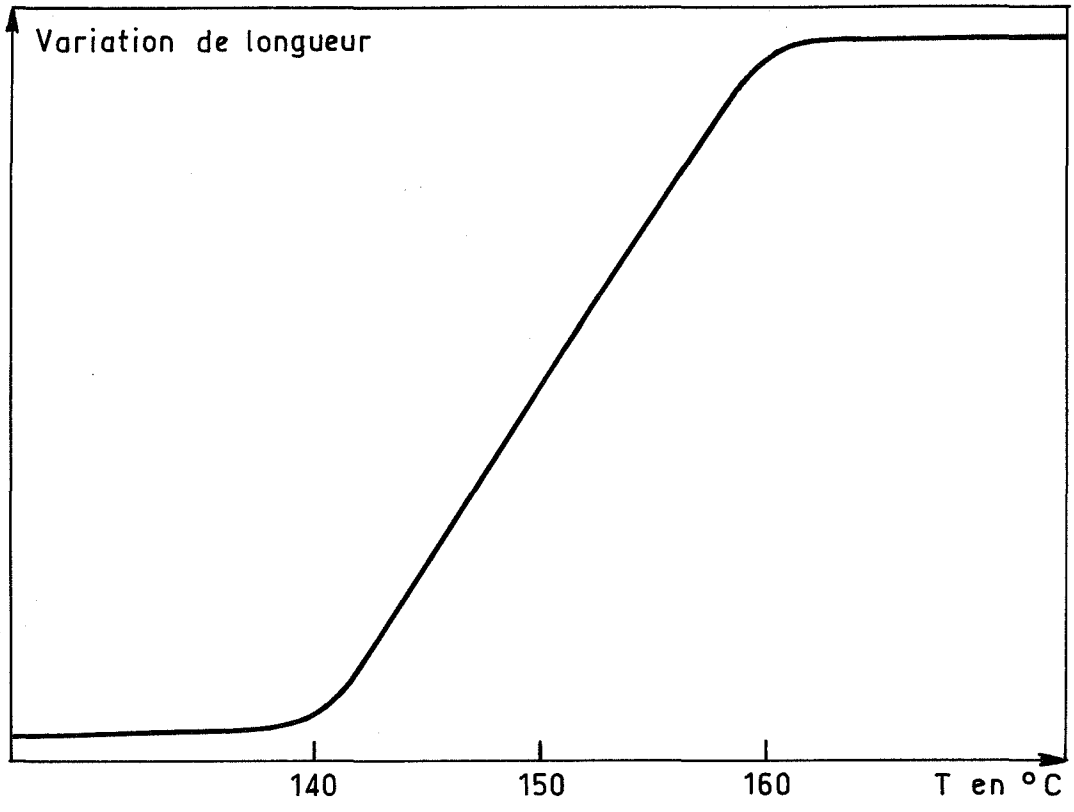


Fig. 3_4

Courbe obtenue au dilatomètre dans le cas d'une poudre tamisée

La température de début de transformation lors du passage de la forme basse température à la forme haute température varie entre 139°C et 144°C. Remarquons que la valeur moyenne est intermédiaire entre celles déterminées par analyse thermoradiocristallographique (12) et par analyse thermique différentielle. Au refroidissement, la température varie entre 124 et 117°C. La moyenne des hystérèses déterminées est sensiblement 21°C.

La granulométrie n'a pas d'influence régulière sur la température de début de transformation. Cependant, les températures les plus faibles correspondent en général aux poudres de granulométrie fine, contrairement à ce qu'affirme NATARAJAN (23) s'appuyant sur les transformations du quartz, du sulfate de potassium et du nitrate de potassium.

2) Variation de volume au moment de la transformation

2-1 - Etude bibliographique

La transformation se produit avec une discontinuité importante du volume. L'augmentation de volume calculée à partir des paramètres donnés par les fiches A.S.T.M. ou par WYCKOFF (24)

Soit $a_\alpha = 4{,}0594$ Å à 26°C
$a_\beta = 6{,}90$ Å à 250°C est 19,5 %

en prenant les coefficients de dilatation linéaire déterminés par BESSET (12). BRIDGMAN (15) par dilatométrie en volume a trouvé 0,0647 cm^3/g soit 15,4 %, BESSET (12), par cristallographie, 19 %. RAO (19) indique 9,5 cm^3/mole, soit 23,05 %. PÖYHÖNEN et ses collaborateurs (25) et HOVI et ses collaborateurs (26) ont déterminé, par radiocristallographie, une variation de volume respectivement, de 7,54 cm^3/mole soit 18,3 % et 7,50 cm^3/mole soit 18,2 %. JAAKKOLA et ses collaborateurs (27) ont noté par dilatométrie volumique 7,487 cm^3/mole soit 18,17 %.

2-2 - Etude thermomécanique

Nous avons mesuré la variation de longueur au moment de la transformation par dilatométrie sur des bâtonnets de poudre pressée. On peut se demander si cette méthode est correcte sachant que la densité apparente de ces bâtonnets varie entre 1,34 et 1,41 pour une densité réelle de 2,429 (28)

des grains de la poudre, ce qui correspond à une porosité comprise entre 44 et 41 %. Certains auteurs (30-31) ont déjà utilisé le dilatomètre linéaire pour l'étude des poudres. L'augmentation de volume isotherme déterminée à partir des courbes dilatométriques en admettant l'isotropie de barreaux de poudre, est de 22 % environ, lorsqu'il s'agit d'échantillon réalisé avec une poudre non tamisée. Notons que cette valeur augmente lorsque la granulométrie diminue et peut atteindre presque 30 % avec des poudres à grains de dimension inférieure à cent microns, bien que la densité apparente des bâtonnets soit sensiblement constante. Nos mesures étant en accord avec les valeurs trouvées par radiocristallographie (12), nous concluons que la méthode dilatométrique sur bâtonnets pressés est une méthode valable pour l'étude de la dilatation des poudres.

3) Mesure des coefficients de dilatation du bromure d'ammonium

BLEICK (32) a déterminé comme coefficient d'expansion thermique $\alpha_V = 161\ 10^{-6}\ °C^{-1}$ soit comme coefficient de dilatation linéaire $\lambda = 5,4\ 10^{-5}\ °C^{-1}$. Par calcul, SHARMA (33) a trouvé $\alpha_V = 161,57\ 10^{-6}\ °C^{-1}$. La dilatométrie volumique a permis à JAAKKOLA et ses collaborateurs (27) de déterminer le coefficient de dilatation cubique du bromure d'ammonium entre 18°C et 137,8°C : $\alpha_V = 1,26\ 10^{-4}\ °C^{-1}$ soit $\lambda = 4,2\ 10^{-5}\ °C^{-1}$. Une étude radiocristallographique a conduit BESSET (12) aux coefficients de dilatation linéaire :

entre 25°C et 140°C	$6,0\ 10^{-5}\ °C^{-1}$	(forme basse température)
entre 140°C et 203°C	$4,8\ 10^{-5}\ °C^{-1}$	(forme haute température)

Des courbes dilatométriques que nous avons obtenues sur le bromure d'ammonium, nous avons déduit le coefficient moyen linéaire de dilatation entre 20 et 135°C.

$$\lambda_{20}^{135} = (6,7 \pm 0,2)\ 10^{-5}\ °C^{-1}$$

valeur supérieure à celle donnée précédemment (12); mais cette différence ne peut être imputée à la porosité des échantillons car un calcul rapide donne l'ordre de grandeur du coefficient de dilatation réel - qui serait donc mesuré par radiocristallographie - si nous supposons que les "trous" se comblent dans les bâtonnets étudiés : $\lambda = 7,5\ 10^{-3}\ °C^{-1}$, valeur très éloignée de celle

trouvée par BESSET (12). Nous en déduisons que les "trous" se dilatent sensiblement de la même façon que les grains ; ce qui confirme les résultats précédents. De plus, nous n'avons pas observé de variations régulières du coefficient de dilatation linéaire avec la densité apparente.

Pour le coefficient de dilatation linéaire de la forme haute température, les valeurs trouvées ne sont pas très reproductibles. Ceci peut s'expliquer par la déformation que subit l'échantillon lors de la transformation.

En moyenne, le coefficient de dilatation linéaire de la forme haute température est

$$\lambda_{160}^{210} = (5,6 \pm 0,6)\ 10^{-5}\ °C^{-1}$$

4) Etude cinétique de la transformation du bromure d'ammonium

EROFEEV et MENDELEEV (34) ont réalisé une étude cinétique de la transformation du bromure d'ammonium par dilatométrie volumique. D'après ces auteurs, la transformation suit la loi cinétique $\frac{1}{1-\xi} - 1 = Kt$ avec $K = 0,0032$, $0,058$ et $0,127\ mn^{-1}$ respectivement à 135, 142,5 et 159,5°C.

PÖYHÖNEN (35) a constaté que la transition obéissait à la loi $\xi = 1 - e^{-kt}$.

Lors des études de la cinétique de transformation des solides, on trace, en premier lieu, la courbe donnant le degré d'avancement, soit la proportion de produit transformé en fonction du temps. En dilatométrie, le degré d'avancement est proportionnel à la variation de longueur. Son expression est :

$$\xi = \frac{l - l_o}{l_\infty - l_o}$$

l_o étant la longueur de l'échantillon à l'instant initial, l sa longueur à un instant quelconque pour lequel on calcule le degré d'avancement, l_∞ sa longueur lorsque la transformation est terminée.

Nos expériences ont été réalisées avec des bâtonnets de poudre tamisée et pressée.

Il s'est avéré pratiquement impossible d'obtenir une courbe cinétique complètement isotherme. Le seul moyen d'y parvenir serait de travailler à une température très proche de la température de transition ; mais nous avons constaté que dans ce cas, la transformation n'évolue que très lentement et semble "bloquée" à partir d'un degré d'avancement voisin de 0,3 (figure 3-5). Ceci peut s'expliquer par le fait que la transformation est endothermique et le bromure d'ammonium, mauvais conducteur de la chaleur. Le début de la réaction provoque un abaissement de la température de l'échantillon qui se trouve ainsi à une température inférieure à la température de transition. Par conséquent, nos courbes expérimentales présentent, en général, une partie initiale non isotherme.

La partie isotherme de nos courbes, donnant le degré d'avancement en fonction du temps (figures 3-(6-7-8)), ne suit pas les lois proposées précédemment (34-35). Nous n'avons pas trouvé d'expressions classiques pour les équations de ces courbes.

L'influence de la granulométrie a été étudiée. Nous avons constaté que les courbes donnant le degré d'avancement en fonction du temps (figures 3-(9-10)) présentent des points d'inflexion se déplaçant vers des degrés d'avancement inférieurs lorsque les grains de la poudre utilisée ont des dimensions de plus en plus faibles ; de même, les vitesses respectives diminuent (figures 3-(8-9)) et le temps total de réaction devient de plus en plus important. Ces résultats sont en contradiction avec les travaux de SUZUKI et TUKUDO (36) (sur le dioxyde de titane) et de nombreux auteurs (37, 38) affirmant que les vitesses de transformation d'un échantillon de particules petites étaient plus importantes que celles d'un échantillon constitué de grosses particules. En fait, notre résultat a été confirmé par des observations microscopiques.

La figure 3-11 donne l'allure des courbes de la vitesse en fonction du degré d'avancement pour 141, 143 et 148°C.

De la pente des droites : Log V en fonction de 1/T (figure 3-12), on peut déduire l'énergie d'activation apparente de la transformation du bromure d'ammonium si on tient compte de l'équation d'Arrhénius. Cette énergie varie avec le degré d'avancement.

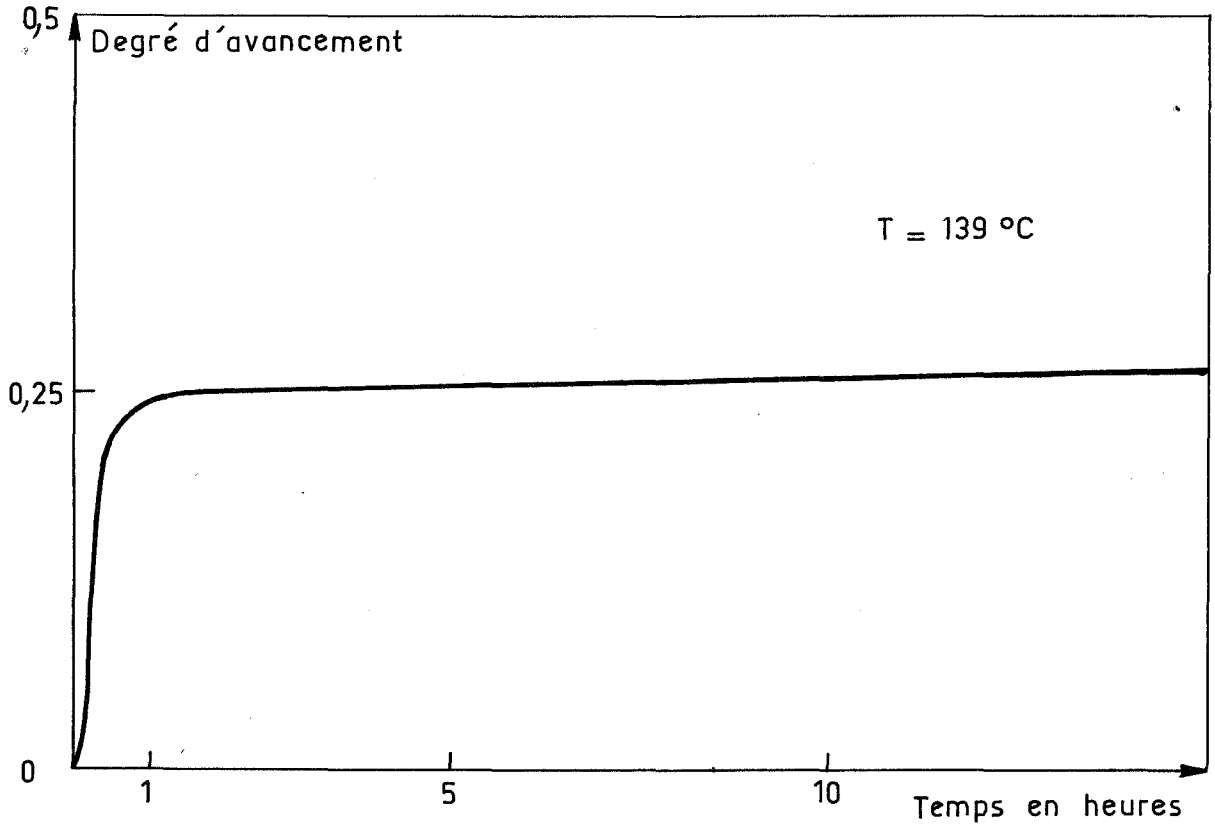


Fig. 3_5

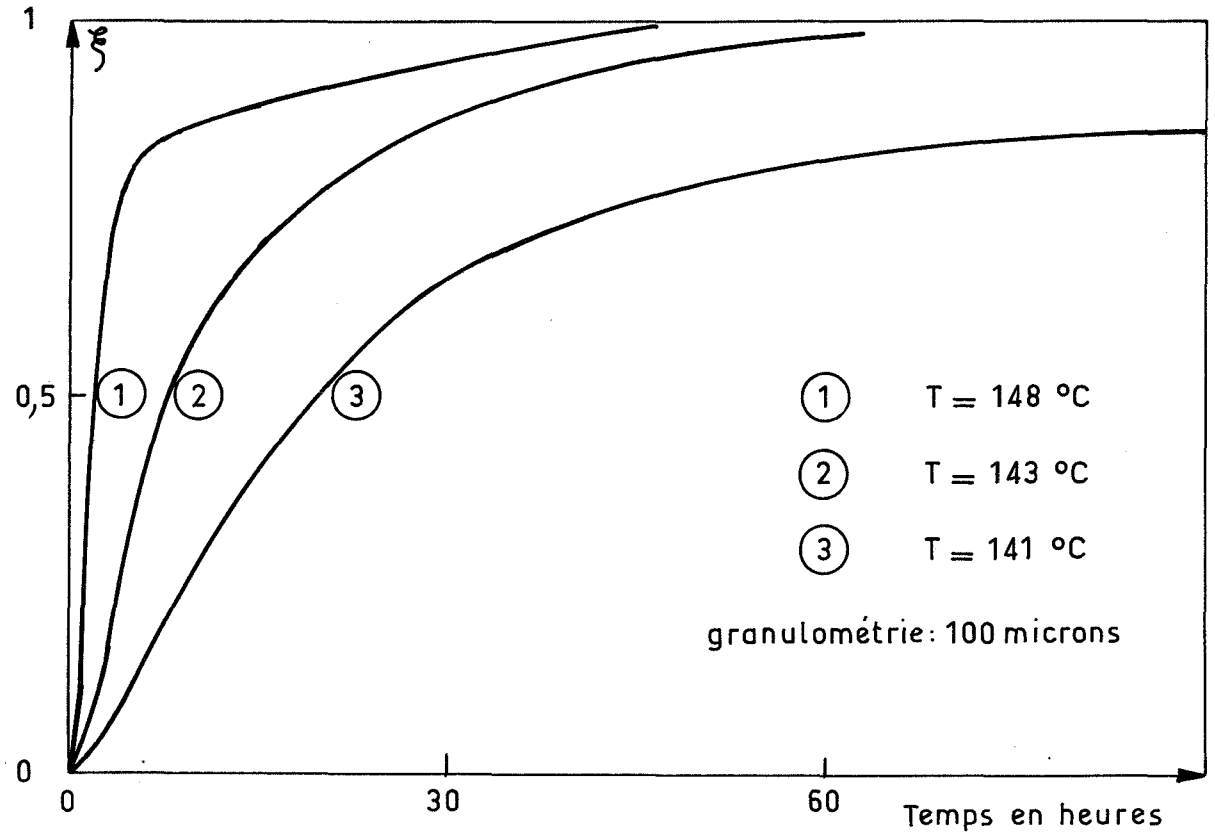


Fig. 3_6

Degré d'avancement de la transformation du bromure d'ammonium en fonction du temps

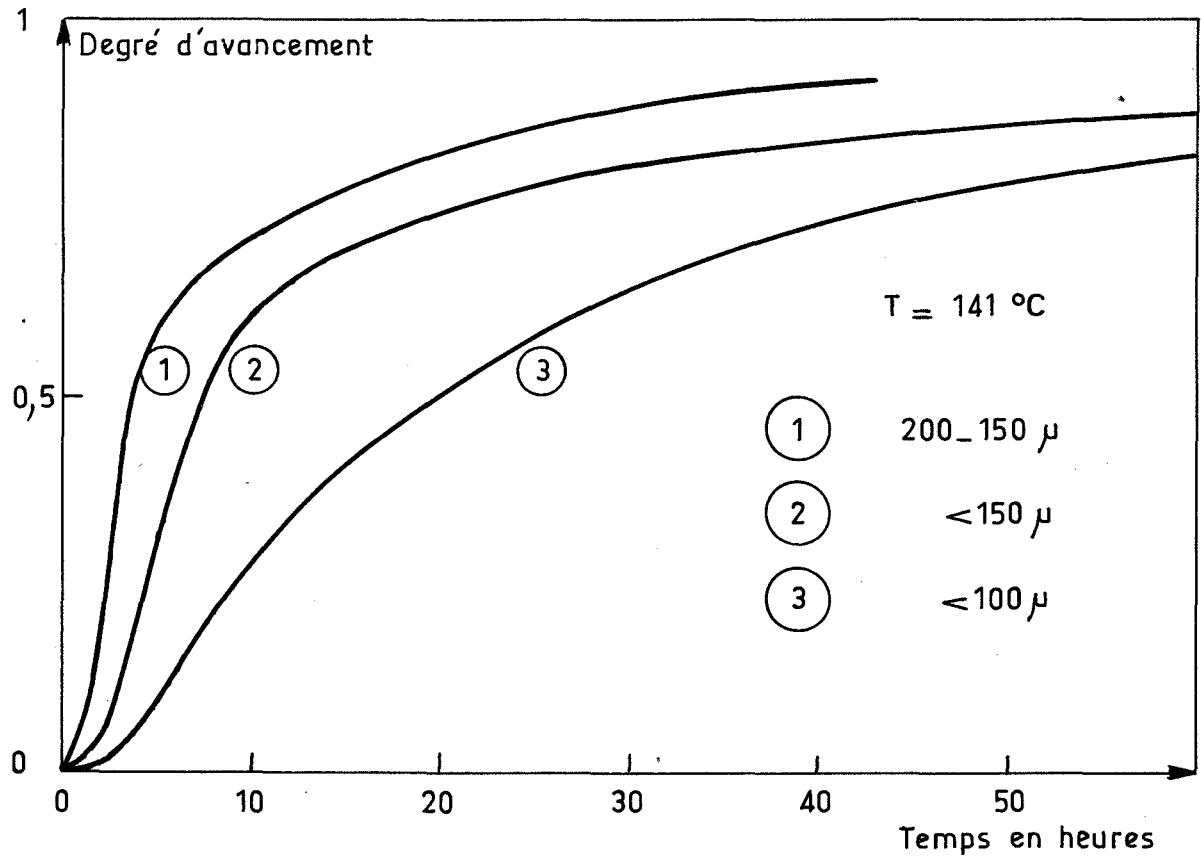


Fig. 3_7

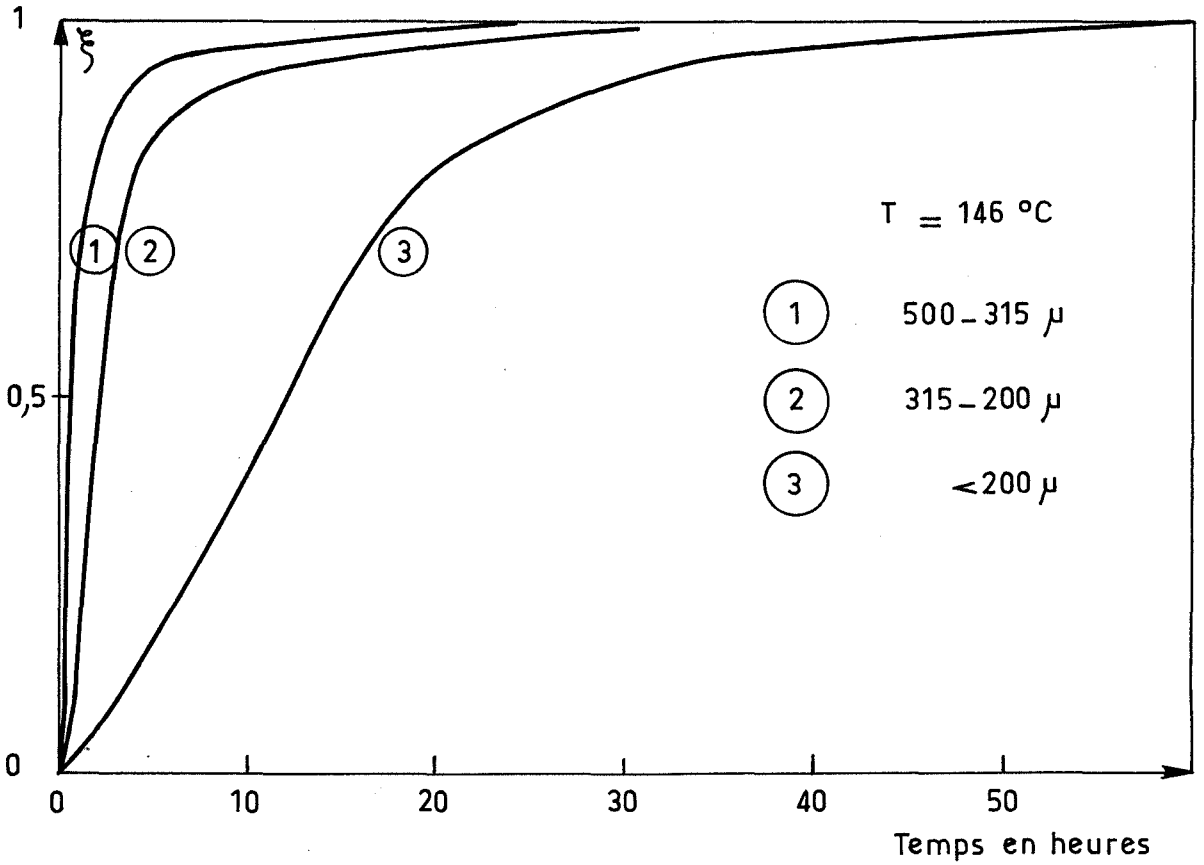


Fig. 3_8

Cinétique de transformation polymorphique de NH_4Br pour différentes granulométries

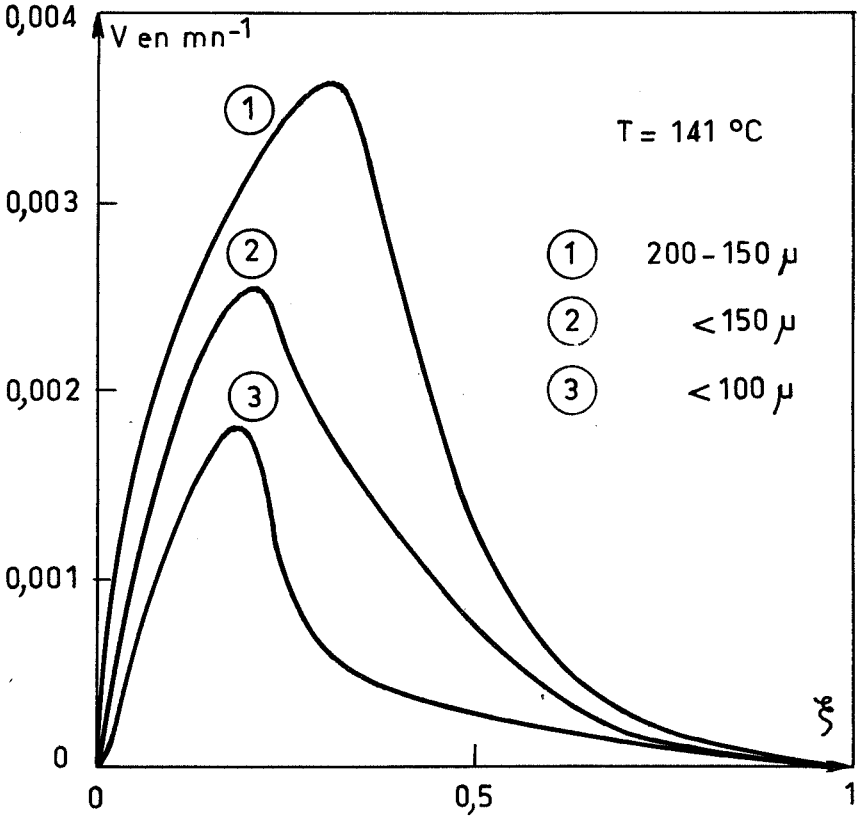


Fig. 3_9

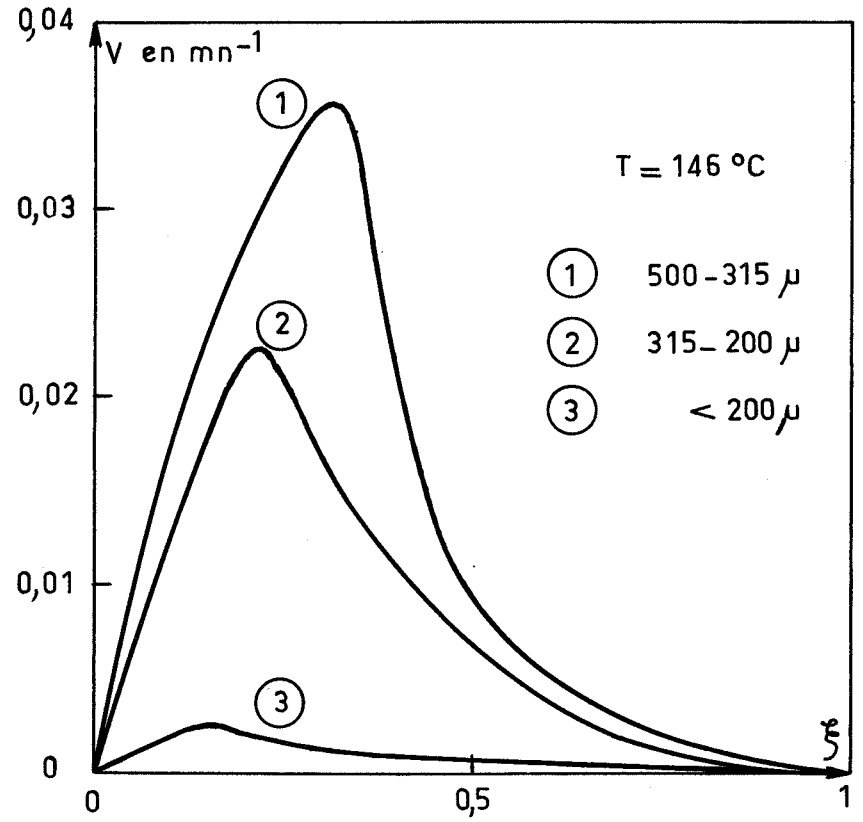


Fig. 3_10

Courbes : Vitesse-degré d'avancement pour NH_4Br

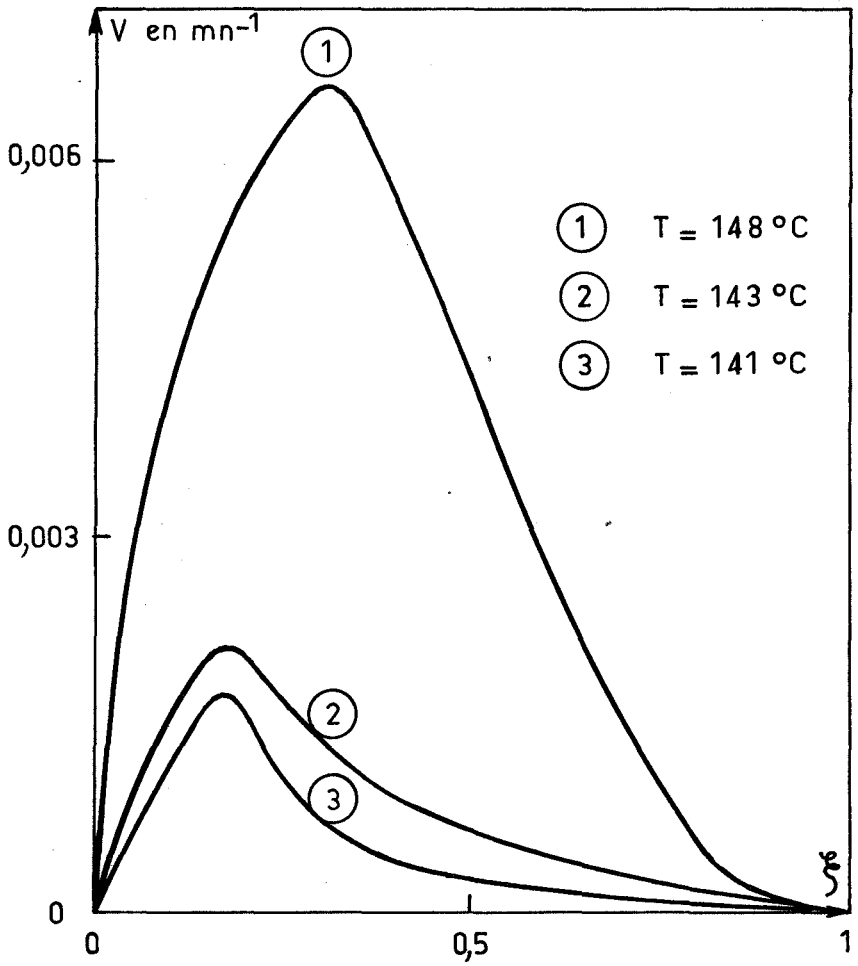


Fig. 3_11

Courbes: Vitesse-degré d'avancement pour NH_4Br

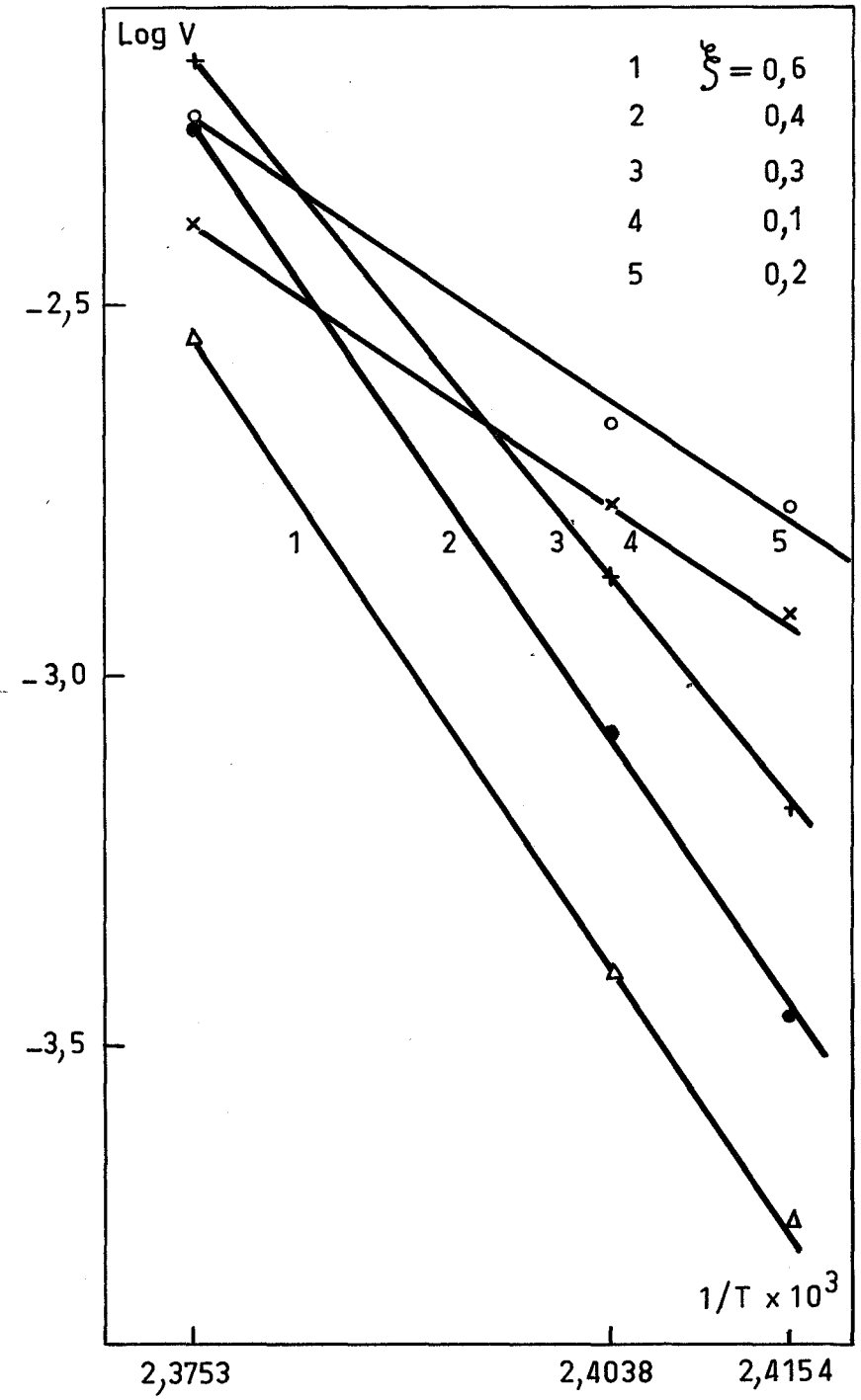


Fig. 3_12

Détermination de l'énergie d'activation de la transformation de NH_4Br

Pour

$\xi = 0,1$	$E_a = 62$ kilocalories/mole
$\xi = 0,4$	$E_a = 132$ kilocalories/mole
$\xi = 0,6$	$E_a = 135$ kilocalories/mole
$\xi = 0,8$	$E_a = 118$ kilocalories/mole

II - ETUDE DU CHLORURE D'AMMONIUM

Le chlorure d'ammonium cristallise dans le système cubique simple type CsCl. Il subit une transformation du premier ordre et passe à un système cubique faces centrées type NaCl, stable à haute température.

Notre étude a été effectuée sur le produit R.P. "PROLABO".

1) Etude structurale du chlorure d'ammonium

Selon BARTLETT et LANGMUIR (39), la valeur du paramètre de la maille du chlorure d'ammonium est 3,859 Å à 20°C. WYCKOFF (24) donne comme valeur 3,8756 Å à 26°C et 3,8684 Å à 18°C, la première valeur étant également relevée dans les fiches A.S.T.M..

L'étude radiocristallographique du chlorure d'ammonium a été effectuée sous air à 20°C. Le dispositif utilisé a été décrit dans le chapitre précédent.

La valeur du paramètre de la maille est calculée à l'aide d'un programme en FORTRAN IV d'affinement par la méthode des moindres carrés. Elle est de :

$$a_\alpha = (3,8708 \pm 0,0010)\ \text{Å} \quad \text{à} \quad 20°C$$

La densité à 20°C du chlorure d'ammonium étant de 1,5256 (39), le nombre de groupements formulaires par maille est :

$$n = \frac{6,025\ 10^{23} \times (3,8708)^3 \times 1,5256}{53,497} = 0,9965$$

La maille contient donc un groupement formulaire.

A haute température, le chlorure d'ammonium cristallise dans le système cubique faces centrées type NaCl. Le paramètre de la forme haute température est 6,52 Å à 250°C d'après WYCKOFF (24). La valeur 6,533 Å à 250°C est relevée sur la fiche A.S.T.M..

Le paramètre a été déterminé à 200°C, toujours en utilisant le même programme d'affinement.

$$a_\beta = (6{,}569 \pm 0{,}008)\ \text{Å} \quad \text{à} \quad 200°C$$

En admettant quatre groupements formulaires par maille, il est possible de calculer la densité théorique à cette température, soit d = 1,258.

2) Détermination de la température de transition

2-1 - Etude bibliographique

STAS (41), dès 1867 constata que la masse cristalline transparente qui se dépose à partir de la vapeur de chlorure d'ammonium sublimé devient opaque au refroidissement. LEHMAN (42) fut le premier en 1885 à conclure au dimorphisme. WALLACE (13), en 1910, repéra le point de transition à 159°C. SCHEFFER (43), en 1915, réalisa une étude sur le chlorure d'ammonium et déduisit de ses observations un point de transition compris entre 174° et 187°C. Dans les mêmes conditions expérimentales mais ayant ajouté quelques gouttes de glycérine, il précisa la température de transition à 184,7°C lors du chauffage et 183,7°C au refroidissement. BRIDGMAN (15), HACHMEISTER (44), SMITH (45) indiquent 184,3°C comme point de transformation - l'erreur commise étant inférieure au degré. Plus récemment, LEVY et PETERSON (18) fixent cette température à 184°C. PÖYHÖNEN (46) a déterminé 183,1°C avec un dilatomètre volumique. RAO (19) opérant par analyse thermique différentielle a trouvé 196°C comme température de passage de la forme basse à la forme haute température et 161°C lors du trajet inverse. PERRY et LOWNDES (20) par étude infra-rouge ont déterminé 184,7°C. L'analyse thermique directe a conduit MAURAS (22) à 187,2°C pour la première transformation, lors du passage de la forme basse à la forme haute température, 187,3°C pour les deux cycles suivants et respectivement 179,7°C et 179°C au refroidissement.

2-2 - Etude par analyse thermique différentielle

Des températures comprises entre 180 et 184°C ont été relevées pour le passage de la forme basse à la forme haute température et entre 169 et 171°C pour le trajet inverse. L'hystérèse moyenne de transformation est environ 12°C. La réaction se passe sur un grand intervalle de température, 15°C environ.

Nous avons constaté que les montées ou descentes en température variant entre 50°C et 150°C/heure n'influent pas d'une façon systématique. La température de début de transformation augmente légèrement lorsqu'on fait subir à l'échantillon plusieurs cycles thermiques.

2-3 - Etude thermoradiocristallographique

Un cliché réalisé à 179°C révèle la présence de la forme haute température et la diminution de certaines raies correspondant à la forme basse température. Les deux formes coexistent sur un certain intervalle de température. A 191°C, nous observons uniquement des pics correspondant à la forme haute température.

2-4 - Etude dilatométrique

Le brusque changement de pente observé sur les courbes dilatométriques permet de déterminer, sans ambiguité, la température de transition.

Cette température varie entre 181 et 184°C lors d'une montée en température et entre 170 et 175°C lorsqu'on passe de la forme haute à la forme basse température, ce qui donne une hystérèse moyenne de 11°C. La transformation s'étale respectivement sur 15°C et 12°C environ.

3) Variation de volume au moment de la transformation

3-1 - Etude bibliographique

Les augmentations de volume calculées à partir des valeurs des paramètres donnés par les fiches A.S.T.M. (a_α = 3,8756 Å à 25°C et a_β = 6,533 Å à 250°C) et par WYCKOFF (24) (a_α = 3,8756 Å à 25°C et a_β = 6,52 Å à 250°C) sont respectivement de 15,2 % et 14,5 % compte tenu des coefficients d'expansion thermique linéaire des deux formes. BARTLETT et LANGMUIR (39) ont trouvé par radiocristallographie 5,83 cm^3/mole soit 16,3 %. BRIDGMAN (15) par dilatométrie

volumique détermina une variation de volume de 0,0985 cm^3/g soit un peu moins de 15 %. D'après RAO (19), le chlorure d'ammonium présenterait une variation de volume de 7,14 cm^3/mole soit 20,36 %. La dilatométrie volumique a conduit PÖYHÖNEN (35) à une variation de volume de 19,3 %. MANSIKKA (46), par radiocristallographie est arrivé à 0,1314 cm^3/gramme soit 19,4 %.

3-2 - Etude radiocristallographique

A partir des valeurs des paramètres des deux systèmes, nous avons calculé la variation de volume relative à un groupement formulaire. La transformation se produit avec une augmentation de volume de 18,5 % environ.

3-3 - Etude dilatométrique

L'augmentation de volume isotherme déterminée à partir des courbes dilatométriques, en admettant les barreaux isotropes, est de 23 % en moyenne, lorsqu'il s'agit d'échantillon réalisé avec la poudre commerciale.

4) Mesure des coefficients de dilatation linéaire du chlorure d'ammonium

Le coefficient de dilatation linéaire est égal à 62 546 10^{-9} à 40°C d'après FIZEAU (47). BLEICK (32) a déterminé un coefficient d'expansion thermique volumique $\alpha_v = 142\ 10^{-6}\ °C^{-1}$ soit $\lambda = 4,7\ 10^{-5}\ °C^{-1}$ et SHARMA (33) par calcul a trouvé $\alpha_v = 141,66\ 10^{-6}\ °C^{-1}$.

Nous avons déterminé ce coefficient par dilatométrie et radiocristallographie.

L'analyse thermomécanique réalisée avec le dilatomètre décrit dans le chapitre précédent sur des bâtonnets de 8 mm de diamètre et 30 mm de longueur environ obtenus en pressant la poudre commerciale "PROLABO R.P.", nous a conduit au coefficient moyen de dilatation linéaire entre 20 et 170°C.

$$\lambda_{20}^{170} = (6,95 \pm 0,15)\ 10^{-5}\ °C^{-1}$$

La deuxième étude a été faite par rayons X. La dilatation a été étudiée sur différents plans réticulaires (110, 111, 200), entre 20 et 170°C. L'argent en poudre a été utilisé comme étalon interne.

a étant le paramètre

λ le coefficient de dilatation linéaire de ce paramètre

Δa la différence entre la valeur de a à la température t et la valeur de a à 20°C.

$$\Delta a \simeq a_{20}\ \lambda (t - 20)$$

La figure (3-13) donne l'allure de la courbe $\Delta a = f(t)$. Cette courbe est sensiblement linéaire ; de sa pente on déduit la valeur du coefficient moyen de dilatation linéaire.

$$\lambda_{20}^{170} = (6,72 \pm 0,10)\ 10^{-5}\ °C^{-1}$$

Le coefficient de dilatation linéaire de la forme haute température a été déterminé par les deux mêmes méthodes qui nous ont conduits respectivement à :

$$\lambda_{190}^{230} = (3,2 \pm 0,6)\ 10^{-5}\ °C^{-1}$$

$$\lambda_{190}^{250} = (4,1 \pm 0,5)\ 10^{-5}\ °C^{-1} \qquad \text{(figure 3-14)}$$

Comme nous l'avons déjà fait remarquer pour l'analyse thermomécanique, les mesures sont très approximatives à haute température ; ceci est aussi valable pour la radiocristallographie, l'échantillon étant déformé de façon importante dans les deux cas.

5) Etude cinétique de la transformation du chlorure d'ammonium

PÖYHÖNEN (35) a étudié chlorure et bromure d'ammonium et a trouvé la même loi cinétique pour ces deux corps.

$$\xi = 1 - e^{-kt}$$

Cette étude a été réalisée d'une façon identique à celle du bromure d'ammonium et ne nous a pas permis de trouver une équation simple pour le degré d'avancement en fonction du temps.

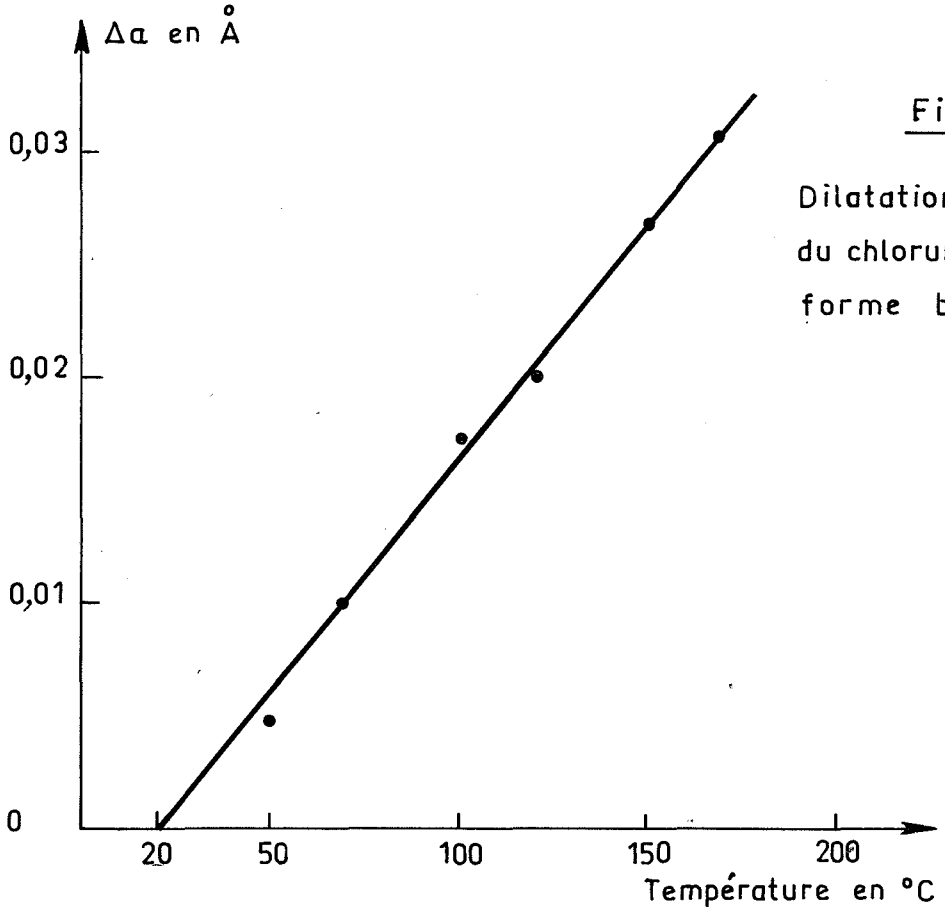


Fig. 3_13

Dilatation du paramètre du chlorure d'ammonium forme basse température

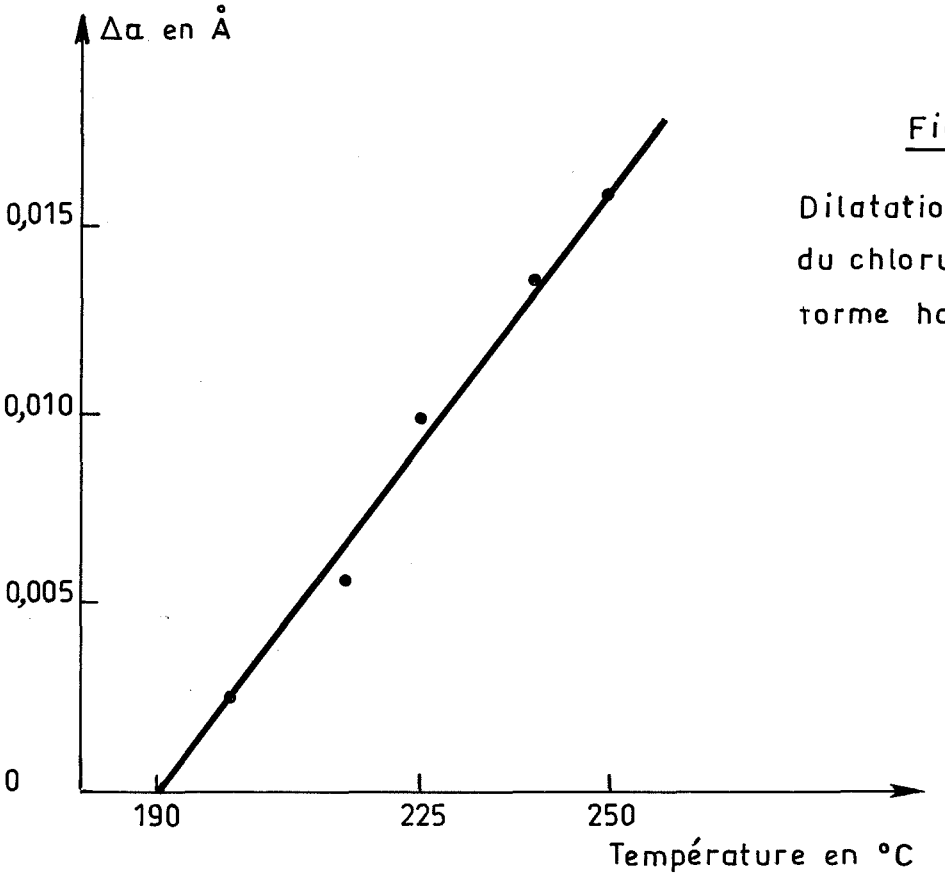


Fig. 3_14

Dilatation du paramètre du chlorure d'ammonium forme haute température

La figure (3-15) représente le degré d'avancement (de la transformation polymorphique du chlorure d'ammonium) en fonction du temps pour différentes températures.

La figure (3-16) donne l'allure des courbes : vitesse de transformation en fonction du degré d'avancement.

De la figure (3-17) représentant les coordonnées d'Arrhénius, nous avons déduit l'énergie d'activation apparente de la transformation du chlorure d'ammonium. Contrairement au bromure d'ammonium, elle varie assez peu pour les différents degrés d'avancement.

Pour $\xi = 0,2$ $E_a = 91$ kilocalories/mole

$\xi = 0,4$ $E_a = 97$ kilocalories/mole

$\xi = 0,8$ $E_a = 94$ kilocalories/mole

soit en moyenne

$$E_a = 95 \pm 7 \text{ kilocalories/mole}$$

III - ETUDE DU CHLORURE DE CESIUM

Le chlorure de césium subit une transformation dite du premier ordre, le faisant passer du système cubique simple à basse température au système cubique à faces centrées type NaCl stable à haute température.

Notre étude a été effectuée sur le produit "KOCH-LIGHT".

1) Etude structurale du chlorure de césium

Selon DAVY et WYCK (48), le paramètre de la maille à 20°C est 4,12 Å. HAVIGHURST et ses collaborateurs (49) donnent un paramètre de 4,118 Å ; WAGNER et LIPPERT (50), MORLIN et TREMMEL (51) proposent la même valeur alors que MENARY et ses collaborateurs (52) indiquent 4,1180 Å. PÖYHÖNEN et RUUSKANEN (53) ont obtenu (4,1200 ± 0,0005) Å, toujours à 20°C. D'après WYCKOFF (24), le paramètre est 4,123 Å à 25°C et la valeur 4,1230 Å est relevée sur les fiches A.S.T.M..

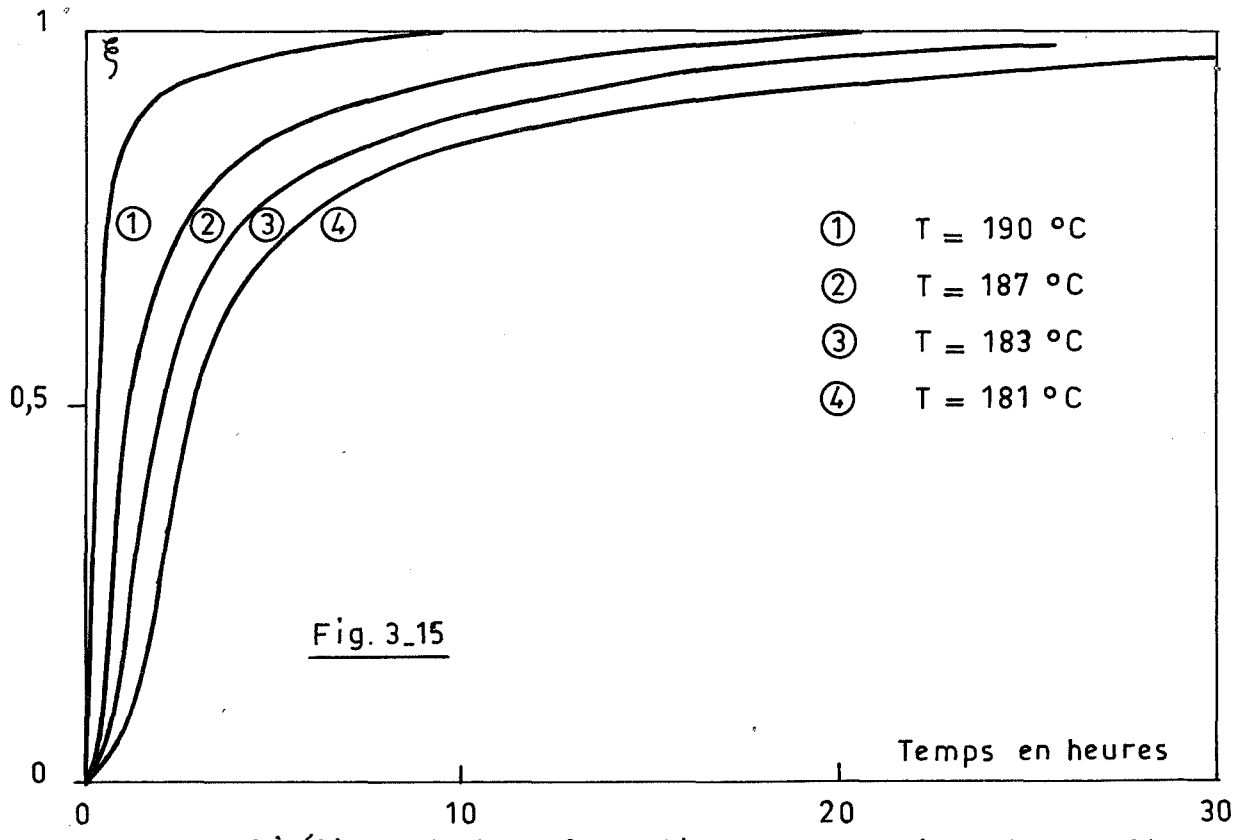


Fig. 3_15

Cinétique de transformation polymorphique de NH_4Cl

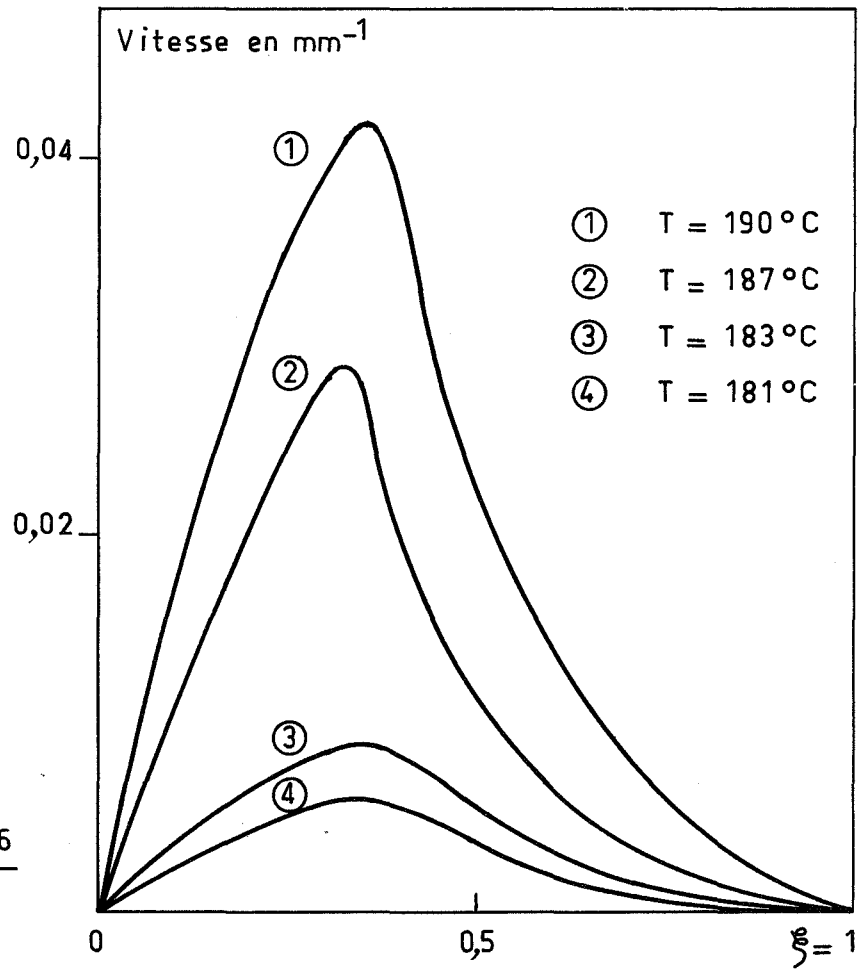


Fig. 3_16

Courbes : Vitesse - degré d'avancement pour NH_4Cl

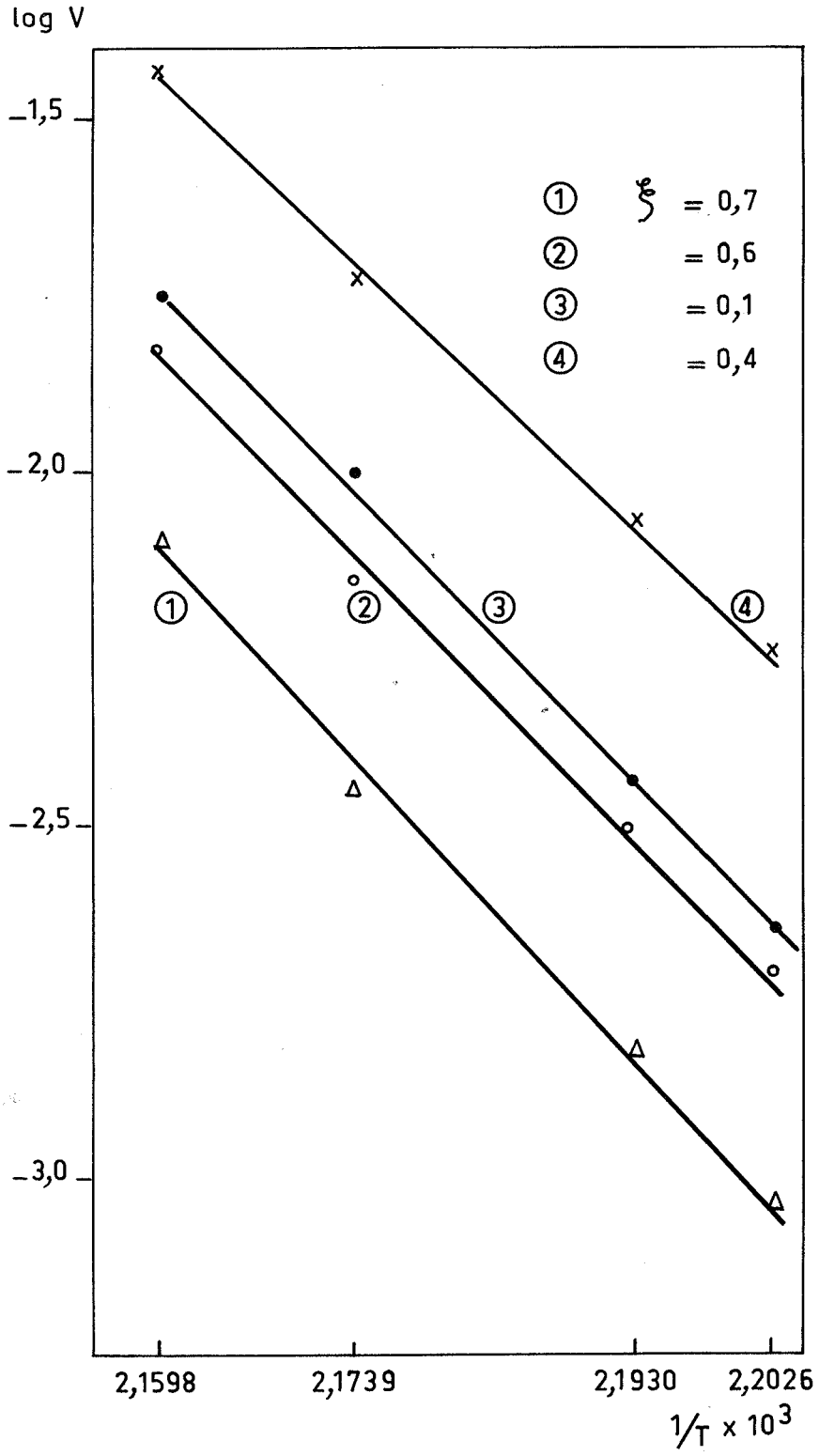


Fig. 3_17

Détermination de l'énergie d'activation de la transformation de NH_4Cl

L'étude radiocristallographique du chlorure de césium a été effectuée sous air.

La valeur du paramètre de la maille est calculée à l'aide d'un programme en FORTRAN IV d'affinement par la méthode des moindres carrés.

$$a_\alpha = (4,1170 \pm 0,0015)\ \text{Å} \qquad \text{à} \qquad 20°C$$

La densité du chlorure de césium étant de 3,97 (54), le nombre de groupements formulaires par maille est

$$n = \frac{6,025 \times 10^{23} \times 4,117^3 \times 10^{-24} \times 3,97}{168,367} = 0,991$$

La maille contient donc un groupement formulaire.

A haute température, le chlorure de césium cristallise dans le système cubique à faces centrées type NaCl. Le paramètre de la forme haute température est 7,02 Å à 450°C d'après WYCKOFF (24). La valeur relevée sur les fiches A.S.T.M. est 7,094 Å à 455°C. WAGNER et LIPPERT (50) ont trouvé 7,04 à 445°C et 7,11 à 485°C. MENARY et ses collaborateurs (52) ont déterminé 7,042 Å à 482°C ; à la même température MORLIN et TREMMEL (51) ont déterminé (7,020 ± 0,008) Å. PÖYHÖNEN et RUUSKANEN (53) ont proposé 7,074 Å à 469°C.

Le paramètre a été déterminé à 480°C. Nous avons trouvé :

$$a_\beta = (7,096 \pm 0,009)\ \text{Å} \qquad \text{à} \qquad 480°C$$

En admettant que la maille élémentaire contient quatre groupements, il est possible de calculer la densité théorique à cette température soit $d_{480} = 3,13$.

2) *Détermination de la température de transition*

2-1 - Etude bibliographique

Les études sur le chlorure de césium sont moins nombreuses que pour les deux corps étudiés précédemment.

PASCAL ne mentionne pas les deux variétés allotropiques. Cependant dès 1910, ZEMCZUZNY et RAMBACH (55) ont donné comme température de transition 451 ± 5°C, d'après les courbes de refroidissement. WAGNER et LIPPERT (50) indiquent 445°C, valeur déterminée par analyse radiocristallographique et retenue par les fiches A.S.T.M.. BUERGER (5) mentionne 460°C. MENARY (52) a déterminé 469°C aux rayons X. PÖYHÖNEN et MANSIKKA (56) par analyse thermique différentielle ont trouvé 470,9°C. Par la même méthode RAO (57) est arrivé à 479°C, et 446°C pour le passage de la forme haute à la forme basse température. MORLIN et TREMMEL (51), par diffraction électronique, ont proposé 480°C ± 10°C en affirmant qu'à partir de 400°C, on observe la présence de la forme haute température et qu'à partir de 470°C, cette forme existe seule. PÖYHÖNEN et RUUSKAÑEN (53) ont déterminé, par analyse aux rayons X, 469°C.

2-2 - Etude par analyse thermique différentielle

La température de transition déterminée par analyse thermique différentielle varie de 469° à 473°C, pour une première transformation, au chauffage et de 453 à 459°C au refroidissement, soit une hystérèse moyenne de 12°C.

Nous avons constaté que la transformation est plus rapide que dans les études précédentes et s'étale sur 5 à 6°C.

La transformation débute à des températures de plus en plus basses lorsque le nombre de cycles augmente (471°C, 469°C, 466°C). Notons, enfin, que la vitesse de montée en température (de 60 à 450°C/heure) n'a pas d'influence systématique.

2-3 - Etude par analyse thermomécanique

La température de début de transformation varie entre 468 et 474°C, 471-472°C étant les valeurs les plus couramment constatées. La transformation s'étale sur une douzaine de degrés. Au refroidissement, la température

correspondant au passage de la forme cubique faces centrées à la forme cubique simple est comprise entre 458 et 463°C, soit une hystérèse moyenne de 10°C.

2-4 - Etude thermoradiocristallographique

Nous avons observé des raies correspondant à la forme haute température à partir de 440°C. Les deux formes coexistent jusqu'à 473°C.

3) Variation de volume au moment de la transformation

La valeur de la variation de volume calculée à partir des paramètres donnés par les fiches A.S.T.M. soit a_α = 4,1230 Å à 25°, a_β = 7,094 Å à 455°C et par WYCKOFF (24) soit a_α = 4,123 Å à 25°C, a_β = 7,02 Å à 450°C sont respectivement 19,55 % et 15,97 %, compte-tenu des coefficients de dilatation linéaire (précisés ultérieurement). RAO et ses collaborateurs (19) ont déterminé 10,28 cm^3/mole soit 24,35 %. Les données de PÖYHÖNEN et RUUSKANEN (53), soit a_α = 4,224 Å et a_β = 7,074 Å à 469°C, conduisent à 17,42 %.

Par dilatométrie, nous avons déterminé une variation isotherme de volume de 23 %.

A partir des valeurs des paramètres des deux systèmes, nous avons calculé la variation de volume relative à un groupement formulaire, soit 16,7 %.

4) Mesure des coefficients de dilatation du chlorure de césium

MORLIN et TREMMEL (51) ont étudié par diffraction électronique le chlorure de césium de 20°C à la température de transition. Nous avons calculé, à partir de leur courbe donnant le paramètre en fonction de la température, le coefficient de dilatation linéaire de la forme basse température entre 20 et 370°C. Ce calcul approché donne :

$$\lambda_{20}^{370} = 5,09\ 10^{-5}\ °C^{-1}$$

A partir de l'équation qui relie le paramètre à la température donnée par MENARY et ses collaborateurs (52), nous avons calculé :

$$\lambda_{20}^{400} = (5,45 \pm 0,15)\ 10^{-5}\ °C^{-1}$$

D'après les paramètres qu'ils indiquent nous avons obtenu

$$\lambda_{20}^{469} = 5,68\ 10^{-5}\ °C^{-1}$$

Les paramètres donnés par WAGNER et LIPPERT (50) et PÖYHÖNEN et RUUSKANEN (53) nous ont conduits respectivement à :

$$\lambda_{20}^{445} = 7,6\ 10^{-5}\ °C^{-1}$$

et

$$\lambda_{20}^{469} = 5,62\ 10^{-5}\ °C^{-1}$$

Nous avons déterminé ces coefficients par analyse thermoméca-nique et par analyse thermoradiocristallographique.

Les courbes dilatométriques présentent une anomalie (figure 3-18). A partir d'une température variant entre 320 et 360°C, on observe un ralentissement puis un arrêt de la dilatation et enfin une légère contraction.

De la première partie de la courbe on déduit :

$$\lambda_{20}^{300} = (4,95 \pm 0,15)\ 10^{-5}\ °C^{-1}$$

Le changement de pente de la courbe dilatométrique donc la variation du coefficient de dilatation se produisant entre 320 et 360°C peut caractériser une transformation du second ordre. Ceci ne semble cependant pas être confirmé par les thermogrammes obtenus par analyse thermique différentielle qui ne présentent pas de changements de pente de la ligne de base systématiques à des températures de cet ordre. Cette dernière méthode est cependant assez peu sensible.

Nous avons également étudié la dilatation par thermoradiocristallographie - sur différents plans réticulaires (210, 211, 220) entre 20 et 470°C. Nous avons constaté une décroissance anormale de l'intensité des raies à partir de 380°C environ. Ceci avait été également signalé par MENARY (52) qui attribue ceci à un accroissement progressif de la concentration des défauts dans le cristal.

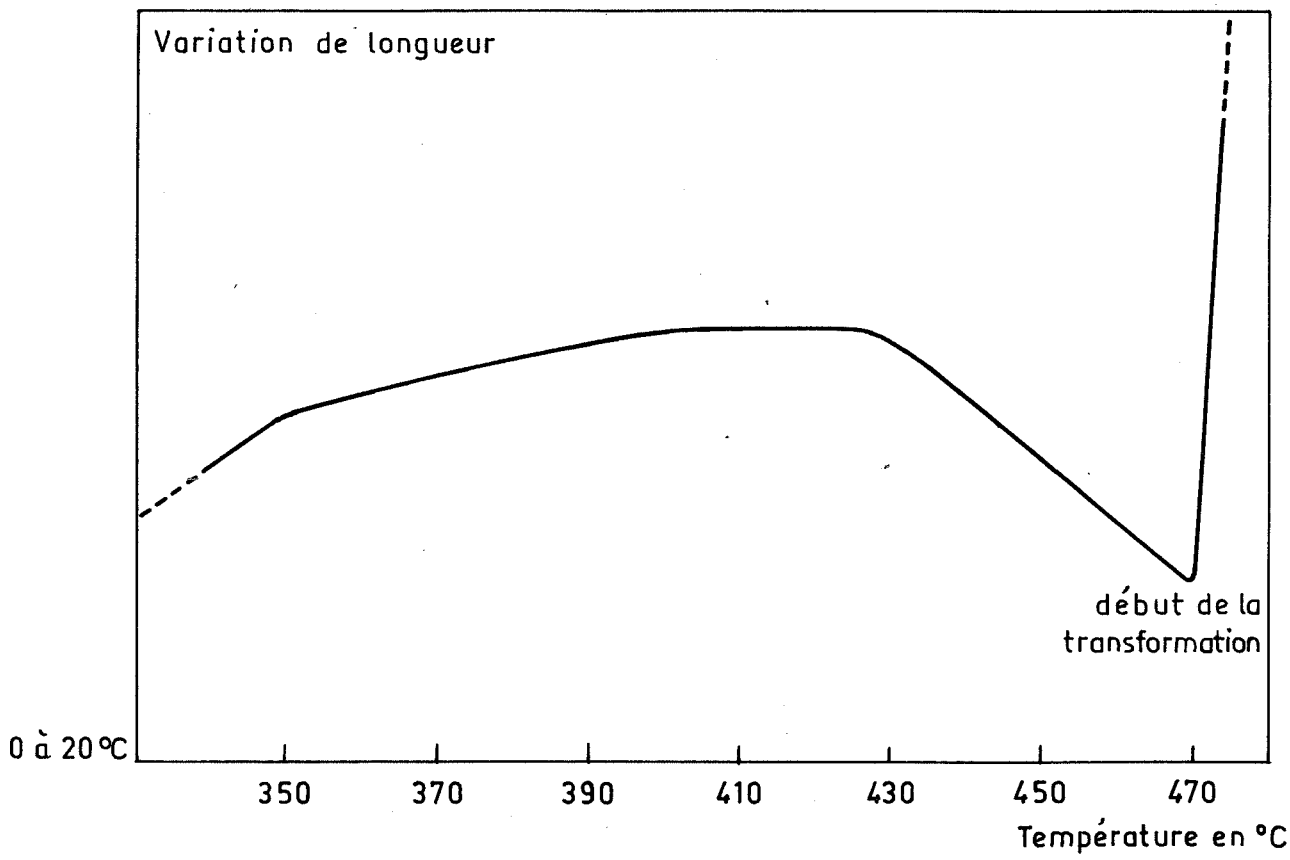


Fig. 3_18

Courbe dilatométrique obtenue avec CsCl

La figure (3-19) donne la variation du paramètre en fonction de la température à peu près linéaire jusqu'à 380°. Comme précédemment, de la pente de cette droite, on déduit la valeur du coefficient de dilatation linéaire moyen entre 20 et 380°C.

$$\lambda_{20}^{380} = (4,90 \pm 0,25)\ 10^{-5}\ °C^{-1}$$

A partir de 400°C, l'expansion thermique présente une croissance anormale, tout à fait en contradiction avec les observations faites en dilatométrie mais en accord avec les travaux de WAGNER et LIPPERT (50) et de MORLIN et TREMMEL (51). MENARY (52) n'a pas observé ce phénomène et affirme qu'il est dû au fait que les expériences sont faites sur des échantillons en poudre. PÖYHÖNEN et RUUSKANEN (53) qui ont étudié le chlorure de césium en poudre par radiocristallographie entre 395° et 508°C n'ont pas mentionné cette anomalie. Néanmoins ils trouvent une valeur du paramètre à 469°C : 4,224 Å, bien supérieure à celle que nous trouverions si l'expansion thermique était linéaire jusqu'à la transformation allotropique, soit 4,206 Å.

Le coefficient de dilatation linéaire du chlorure de césium dans la phase type NaCl a été déterminé par dilatométrie par CHRISTIAN et LYNCH (58) entre 570 et 590°C. Ils ont trouvé $\lambda_{570}^{590} = 5,1\ 10^{-5}\ °C^{-1}$.

WAGNER et LIPPERT (50) par étude cristallographique ont déterminé les paramètres de la forme cubique faces centrées à différentes températures. L'écart entre les valeurs à 445° et 460° est important puis la dilatation, plus faible, est à peu près linéaire entre 460 et 530°C et conduit à un coefficient de dilatation de $6,036\ 10^{-5}\ °C^{-1}$.

PÖYHÖNEN et RUUSKANEN (53) par le même moyen d'investigation ont constaté que le paramètre ne variait pas linéairement avec la température entre 464° et 508°C. D'après les valeurs des paramètres à ces deux températures, en admettant que la variation soit linéaire, le coefficient de dilatation linéaire serait de $8,03\ 10^{-5}\ °C^{-1}$.

Par analyse thermomécanique nous avons déterminé

$$\lambda_{490}^{530} = 7,1 \pm 0,5\ 10^{-5}\ °C^{-1}$$

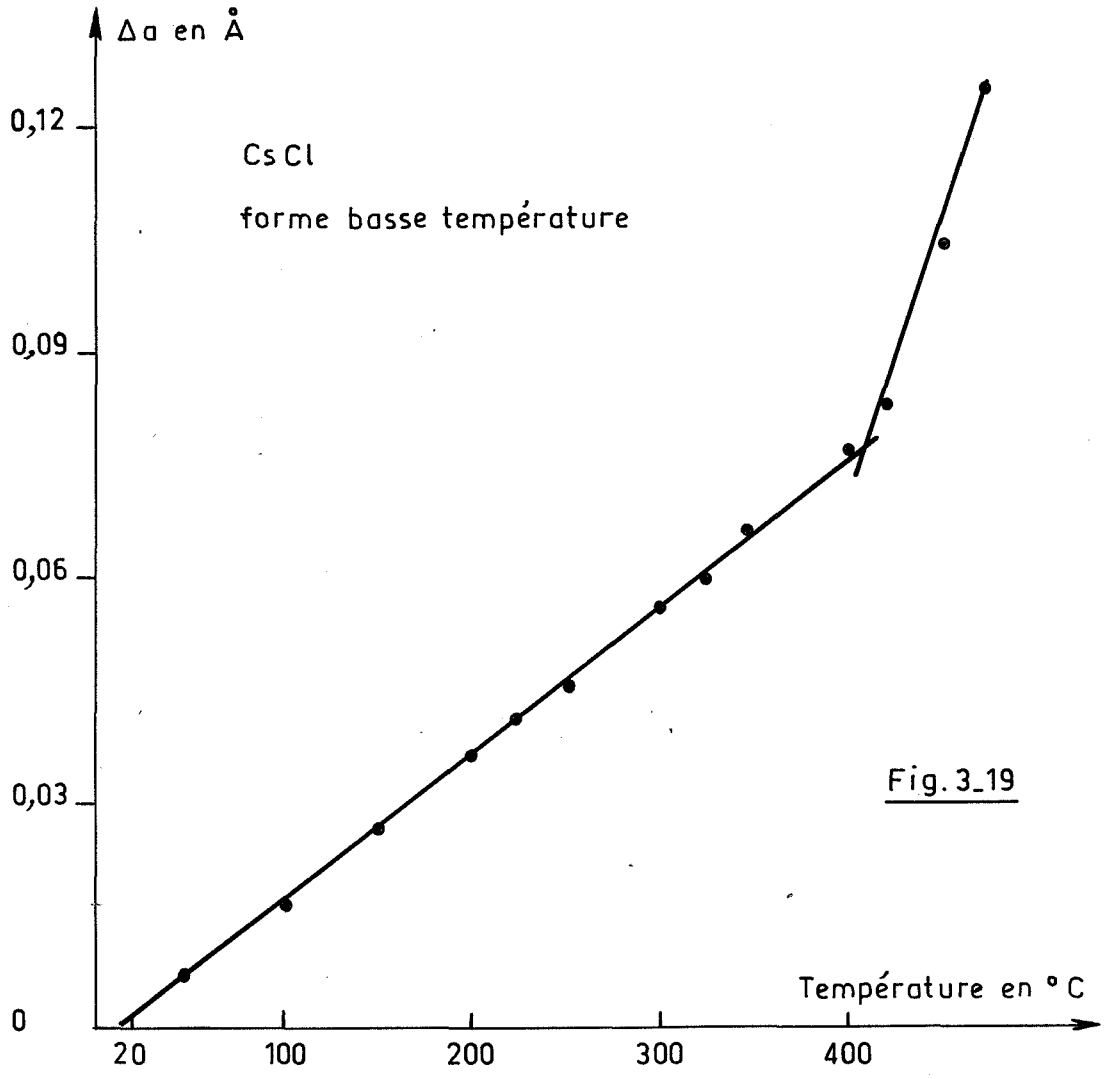


Fig. 3_19

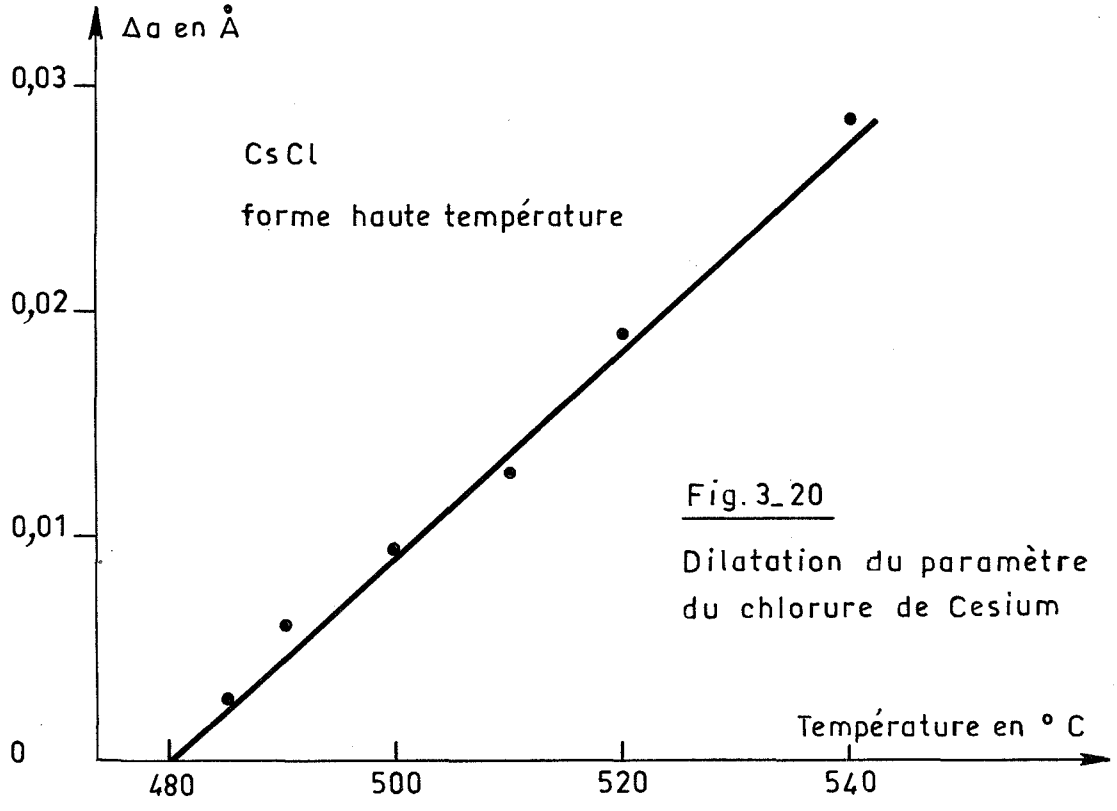


Fig. 3_20

Dilatation du paramètre du chlorure de Cesium

La dilatation de la forme haute température a été étudiée entre 480 et 540°C sur les plans réticulaires 220,311, 222. La figure (3-20) donne les variations du paramètre en fonction de la température. Bien que les points soient moins bien alignés que dans le cas de la forme basse température, nous pouvons cependant déduire le coefficient de dilatation linéaire moyen entre 480° et 540°C soit :

$$\lambda_{480}^{540} = (6,6 \pm 0,3)\ 10^{-5}\ °C^{-1}$$

5) Etude cinétique de la transformation du chlorure de césium

D'après MORLIN et TREMMEL (51) la transformation du chlorure de césium suit la loi cinétique :

$$\xi = 1 - \exp(-Bt^k)$$

Toutefois B et k ne sont pas proposés.

Les études cinétiques par dilatométrie ont été réalisées comme précédemment. Comme nous l'avions déjà remarqué, la transformation se "bloque" si l'on effectue une isotherme à une température sensiblement égale à la température de début de transformation. La partie isotherme de nos courbes (fig. 3-21) ne suit pas la loi proposée (51) et nous n'avons pas trouvé d'expressions classiques pour les équations de ces courbes.

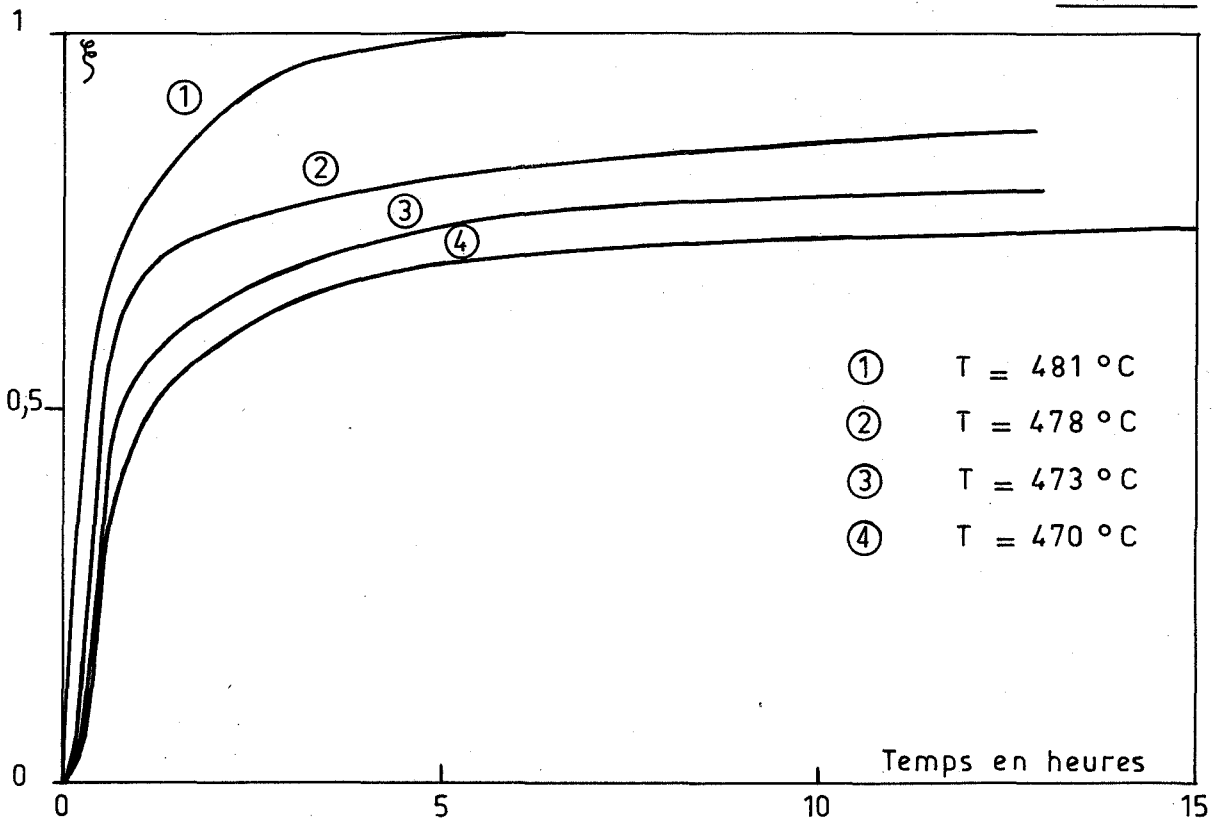
La figure 3-23 donnant le logarithme de la vitesse en fonction de 1/T permet de calculer l'énergie d'activation apparente de la transformation du chlorure de césium si on tient compte de la loi d'Arrhenius.

Pour un degré d'avancement

$\xi = 0,1$	E_a = 98 kilocalories/mole
$\xi = 0,4$	E_a = 198 kilocalories/mole
$\xi = 0,6$	E_a = 196 kilocalories/mole
$\xi = 0,8$	E_a = 188 kilocalories/mole

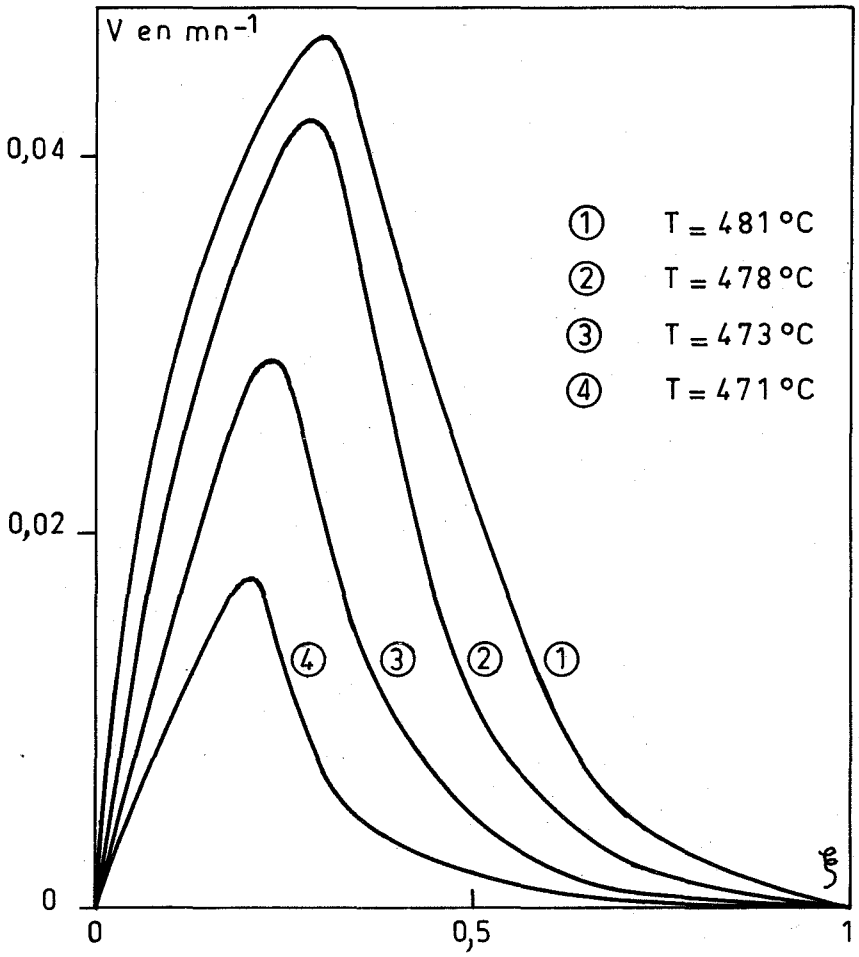
Ces valeurs semblent élevées puisque la transformation est dite "dilatationnelle" et non pas "reconstructive". Elles sont, excepté pour $\xi = 0,1$ et $0,2$ compatibles avec la valeur trouvée par RAO (57) d'après des thermogrammes, soit 180 ± 30 kilocalories/mole.

Fig. 3_21

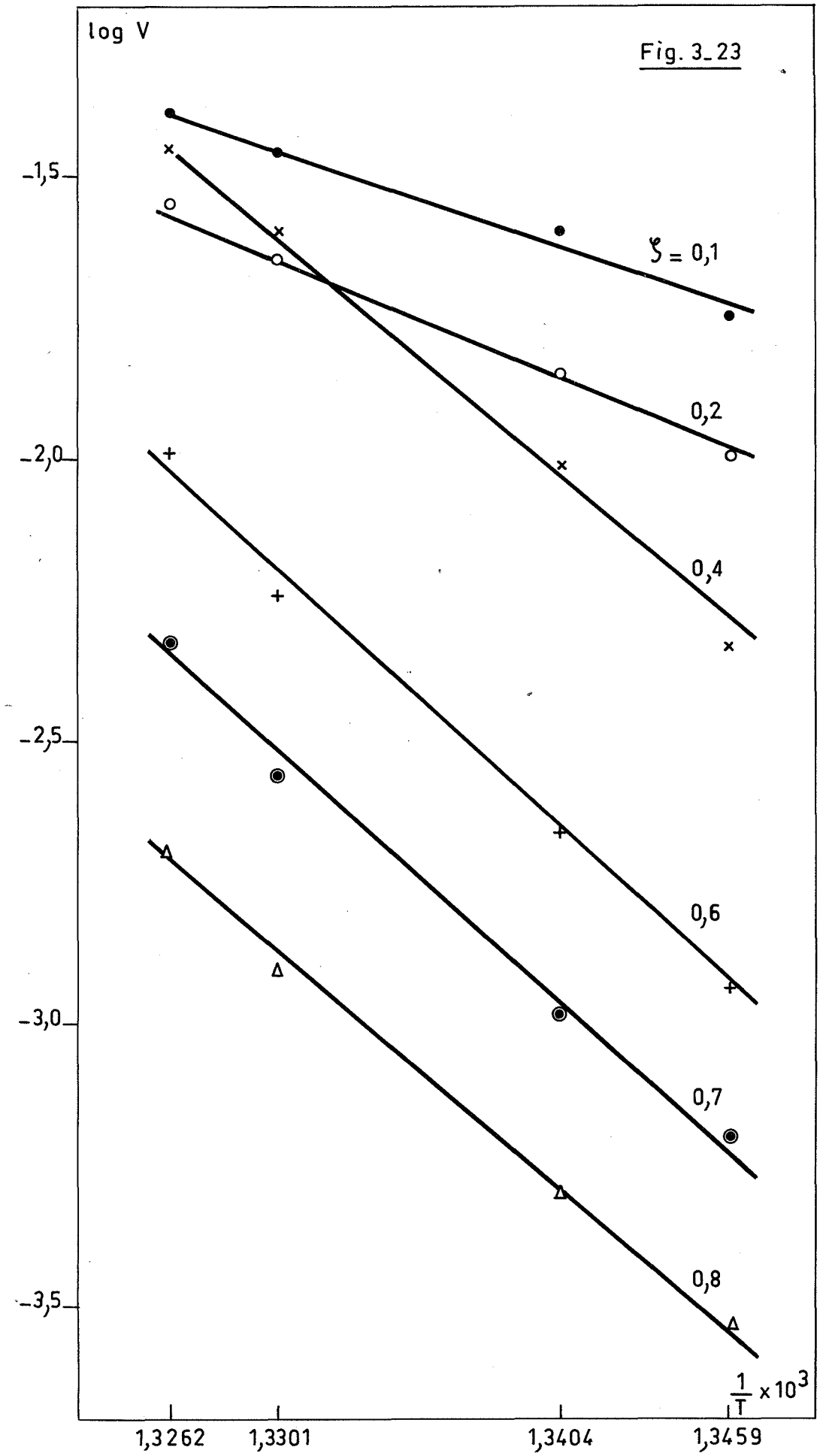


Degré d'avancement de la transformation du chlorure de Cesium en fonction du temps

Fig. 3_22



Courbes: Vitesse - Degré d'avancement pour CsCl



Détermination de l'énergie d'activation de la transformation de CsCl

La présence de raies correspondant à la forme haute température dès 440° nous a conduits à étudier l'évolution du chlorure de césium à 440, 450 et 460°C ; en effet la cinétique d'une réaction de transformation allotropique peut être suivie soit par diminution de l'intensité d'une raie de la forme basse température, soit par augmentation de l'intensité d'une raie de la forme haute température.

A 440°C, la raie 110 de la forme basse température perd à peu près 10 % de son intensité et l'on voit apparaître après quelques minutes les raies 200 et 220 de la forme haute température avec une intensité très faible.

A 450°C, la raie 110 a perdu 30 % de son intensité initiale immédiatement alors que les intensités des raies 200 et 220 ont doublé.

A 460°C, la raie 110 a perdu 80 % de son intensité et les intensités des raies 200 et 220 ont augmenté de 70 % par rapport aux valeurs à 450°C.

Dans les trois cas, aucune évolution ultérieure des intensités n'est remarquée et ceci pendant 30 heures. Il est donc impossible d'obtenir uniquement la forme cubique faces centrées à ces températures.

6) Influence des impuretés sur la transformation du chlorure de césium

Nous avons additionné une petite quantité de poudre de chlorure de cadmium (produit MERCK) à celle du chlorure de césium ; le mélange a été solubilisé. Par précipitation lente à partir de la solution, nous avons obtenu le produit à étudier. Le pourcentage de chlorure de cadmium a été déterminé par analyse spectrophotométrique. Le produit a été également analysé par radiocristallographie et nous avons constaté un léger déplacement de la presque totalité des raies vers des angles supérieurs ; ce résultat est logique puisque le rayon ionique du cadmium (0,97 Å) (59) est inférieur au rayon ionique du césium (1,69 Å) (59) et montre que les ions Cd^{2+} sont en solution dans le réseau.

RAO et ses collaborateurs (60) mentionnent que un atome de cadmium pour 100 abaisse de 10°C la température de la transformation aragonite-calcite. Nous avons aussi constaté une influence du chlorure de

cadmium et son pourcentage sur la température de début de transformation. Elle diminue lorsque la concentration en chlorure de cadmium augmente ; cette diminution est sensiblement proportionnelle à l'augmentation de concentration (pour une concentration de 2,7 % en mole de chlorure de cadmium, la température de début de transformation est 461°C). Nous avons également remarqué la disparition de l'hystérèse. Les variations de concentration en chlorure de cadmium ne semblent pas modifier la variation de volume au moment de la transformation. Il en est de même pour le coefficient de dilatation linéaire moyen déterminé entre 20 et 260°C environ.

L'introduction du chlorure de cadmium modifie la partie correspondant au changement de pente de la courbe dilatométrique. En effet le ralentissement de la dilatation se produit à une température inférieure à celle observée lorsqu'il s'agit de chlorure de césium seul (320 - 350°C). Cependant les trois températures correspondant au ralentissement (260 - 290°C), à l'arrêt de la dilatation (325 - 360°C) puis à la contraction (380 - 420°C) ne sont pas très reproductibles et ne varient pas de façon régulière avec la concentration en chlorure de cadmium. Alors que la contraction varie entre 3 et 5 % avec le chlorure de césium seul, celle-ci va jusqu'à 12 %, la variation n'étant pas régulière avec la variation de la concentration en "impuretés". En isotherme, nous observons une évolution en fonction du temps. Il est cependant difficile de conclure, ceci peut provenir d'un "effondrement" partiel de l'échantillon.

CHAPITRE IV

ESSAI D'INTERPRETATION DES RESULTATS

I - PROPAGATION DE LA CHALEUR DANS L'ECHANTILLON

Les résultats assez peu reproductibles, la difficulté d'obtenir de façon précise une température de début de transformation, le fait que la transformation soit plus lente en dilatométrie qu'en analyse thermique différentielle et qu'en radiocristallographie, où la quantité de produit est plus importante, nous ont amenés à penser que, éventuellement, la cinétique de transformation observée pouvait provenir de la propagation de la chaleur à l'intérieur de l'échantillon. Il est évident qu'un échantillon dont la température s'élève par chauffage ne peut être à une température uniforme à un instant donné, c'est ce qui se passe au voisinage de la transformation à une température extrêmement voisine de la température dite de début de transformation. Les changements de température dans l'échantillon au moment de la transformation sont beaucoup moins évidents.

Le développement de la transformation exige des échanges de chaleur de deux sortes : entre le milieu extérieur et le solide et à l'intérieur du solide lui-même. Il est difficile de provoquer la transformation $S_1 \not\rightleftarrows S_2$ à un instant donné. Un moyen pour déclancher cette transformation est d'amener la température extérieure à la valeur $T + t_1$, T étant prise comme température de transition. Immédiatement avant le moment de début de transformation, le solide est constitué totalement de la phase α à la température $T - t_2$ (t_1 et t_2 dépendent des vitesses de montée en température). La surface du solide est à la température T (on suppose que la transformation ne commence pas avant que la température de transition ne soit atteinte), la transformation progresse ensuite à l'intérieur du solide.

Les échanges thermiques ont lieu à l'échelle des vibrations des ions constitutifs. Un ensemble d'ions de forme α ne dispose pas instantanément de la quantité de chaleur nécessaire pour le faire passer à la forme β.

Il existera un temps moyen τ au bout duquel un certain nombre donné d'ions se mettra en configuration β. Soit N ce nombre. Nous supposons :

$$\frac{dN}{N} = -\frac{1}{\tau}\,dt$$

Si ΔH est la chaleur qui s'absorbe lors de la transformation d'une mole de produit, la chaleur absorbée par une mole au bout du temps t est donnée par :

$$Q = \Delta H\ (1 - e^{-t/\tau})$$

τ représente le temps moyen nécessaire au passage d'un ion de la configuration α à la configuration β. Ce passage n'a lieu que si plusieurs conditions se trouvent simultanément remplies : l'énergie doit avoir une valeur suffisante pour surmonter la barrière de potentiel correspondante. L'ion doit passer par une configuration transitoire déterminée qui est liée à la structure géométrique du solide. La probabilité de passage d'un ion de α en β est la probabilité composée :

$$P = P_1\ \delta P_2$$

P_1 est la probabilité pour qu'un ion donné ait une énergie supérieure à la barrière de potentiel U_o

$$P_1 = e^{-U_o/kT}$$

δP_2 est la probabilité pour que cet ion se trouve dans la bonne configuration ; si le réseau est assimilé à une assemblée d'oscillateurs harmoniques de fréquence ν

$$\delta P_2 = \frac{\delta\Omega}{4\Pi}$$

$\delta\Omega$ étant l'angle solide fini favorable au passage. Cette probabilité se calcule aussi à partir du fait que toutes les vibrations effectuées par un ion n'aboutissent pas toutes à la transformation ; seule une vibration sur n en moyenne est utile.

$$\delta P_2 = \frac{1}{n}$$

τ est égal au temps mis par l'oscillateur pour faire n vibrations, soit

$$\tau = \frac{n}{\nu}$$

Etudions la propagation de la transformation dans une sphère de rayon S, en tenant compte des hypothèses énoncées précédemment.

Si ΔH est l'enthalpie de transformation par gramme
d_α la densité de la sphère en phase α
$y(r)$ le temps mis par l'interface pour atteindre le rayon r,

la chaleur absorbée à l'instant t, dans l'intervalle dr est :

$$dQ = (1 - e^{-(t-y(r))/\tau})\ 4\Pi r^2\ \Delta H\ d_\alpha\ dr$$

Ceci correspond à une vitesse de transformation

$$\frac{d(d\xi r, t)}{dt} = \frac{dQ}{dt} \times \frac{1}{\frac{4\Pi S^3}{3} \times \Delta H \times d_\alpha}$$

$$d(d\xi r, t) = -\frac{3}{\tau}\ e^{-(t-y(r))/\tau}\ \frac{r^2}{S^3}\ dr\ dt$$

La transformation continue à évoluer entre les rayons S et r, pendant que le front de chaleur continue à se propager. Pendant dt, la variation du degré d'avancement est

$$d\xi = -\ dt \int_S^r \frac{3}{\tau S^3}\ e^{-(t-y(r))/\tau}\ r^2 dr$$

$$\xi = \int_o^t \int_{r(t)}^S \frac{3}{\tau S^3}\ e^{-(t-y(r))/\tau}\ r^2 dr$$

r(t) est le rayon atteint par l'interface à l'instant t. Le calcul est donc lié à la connaissance de y(r). Cette fonction a été obtenue en résolvant pas à pas l'équation de la chaleur dans une sphère. Au moyen de l'ordinateur Philips P 1 100, nous avons calculé le déplacement de l'interface en fonction du temps (figure 4-1) pour différents τ puis les degrés d'avancement en

fonction du temps également pour différents τ (figure 4-2). Les courbes $\xi(t)$ représentent les cinétiques d'une transformation allotropique d'un solide sphérique, en supposant que les divers processus élémentaires sont dus uniquement à des phénomènes thermiques.

En fait, l'étude expérimentale est réalisée sur un solide polycristallin de symétrie cylindrique que nous assimilons à une assemblée de petites sphères adjacentes.

Soit donc un solide de symétrie cylindrique formé de sphères adjacentes de rayon S. A l'instant t, l'interface se trouve à la distance X(t) du centre de symétrie. Les sphères atteintes par l'interface se transforment immédiatement partiellement - on suppose qu'une mince pellicule d'épaisseur dS est transformée. Ceci provoque une absorption de chaleur.

$$\Delta Q_x = N_x \cdot 4\Pi S^2 dS \cdot d_\alpha \cdot \Delta H$$

(N_x est le nombre de sphères "germantes").

Nous avons admis que le front de chaleur continuait à se propager - la chaleur étant disponible au niveau des joints intersphériques. Pendant ce temps, les sphères constitutives du solide polycristallin ayant été précédemment atteintes par l'interface continuent à évoluer jusqu'à transformation complète. Soit $\xi_S(t)$ le degré d'avancement dans une sphère à l'instant t. Si la distance x est atteinte à l'instant y(x) la chaleur absorbée pendant le temps dt est :

$$d(dQ_{(x,t)}) = \Delta H \cdot \frac{4\Pi S^3}{3} d_\alpha N_x d(\xi_S(t-y_{(x)})) dv$$

ce qui correspond à un degré d'avancement

$$d(d\xi_{(x,t)}) = \frac{\Delta H \cdot 4\Pi S^3/3 \, d_\alpha N_x \, d(\xi_S(t-y_{(x)}))dv}{\int_V \Delta H \cdot \frac{4\Pi S^3}{3} d_\alpha N_x \, dv}$$

V est le volume du solide.

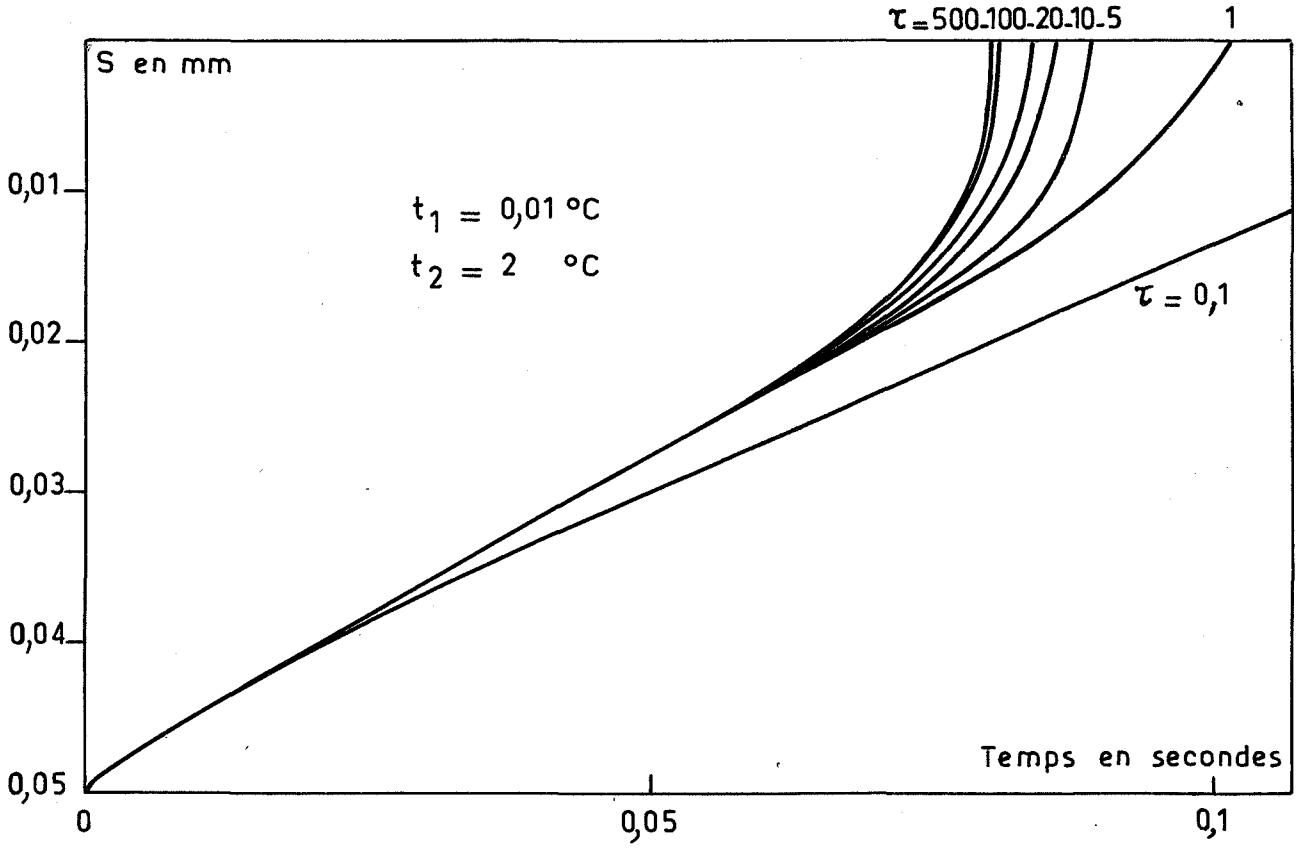


Fig. 4_1

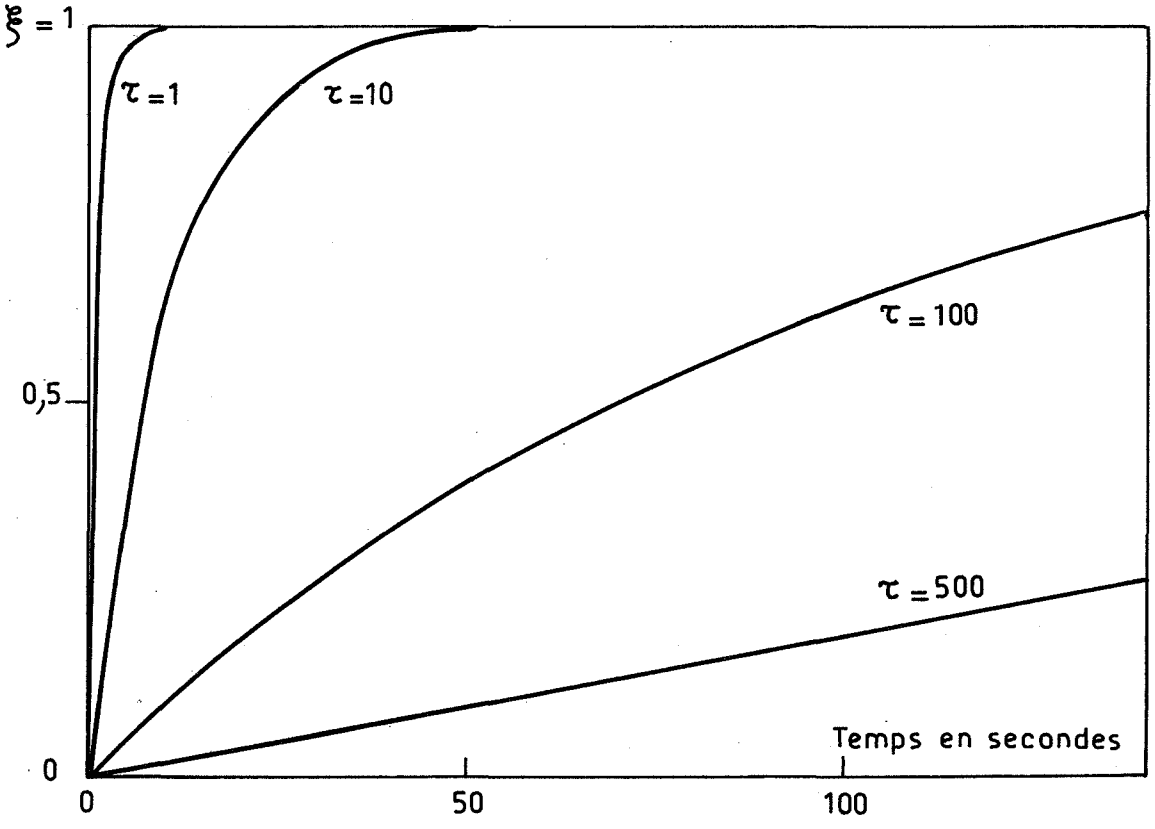


Fig. 4_2

Cas d'une sphère de rayon $S = 5.10^{-2}$ mm

Le degré d'avancement à un instant donné est

$$\xi(t) = \frac{1}{V} \int_{V_x}^{V_o} dv \int_{0}^{t(x)} \xi'_S \, (t - y(x)) \, dt$$

soit

$$\xi(t) = \frac{1}{R} \int_{r}^{R} 3\,dr \int_{0}^{t(r)} \xi'_S \, (t - y(x)) \, dt$$

Comme précédemment le calcul est lié à la connaissance de y(x) que l'on peut tirer de l'équation de la chaleur. Les figures 4 (3-4) donnent l'allure des courbes $\xi(t)$, $v(t)$.

Les formes des courbes obtenues par ce calcul concordent bien avec celles des courbes obtenues expérimentalement. Cependant, le temps de propagation de la chaleur à l'intérieur de la totalité de l'échantillon est beaucoup plus faible que celui mis, en réalité, par l'échantillon pour se transformer complètement (notons que le calcul réalisé pour un cylindre de matière compacte donne des temps de propagation de chaleur égaux ou supérieurs en temps de réaction expérimentaux mais cet échantillon théorique ne correspond pas du tout à la réalité).

L'interprétation de la cinétique à partir des processus élémentaires de base uniquement thermiques est insuffisante.

D'autres phénomènes peuvent intervenir de façon importante, les processus thermiques devenant négligeables, ce sont les phénomènes chimiques tels que des associations ou des dissociations de défauts ou encore un processus de germination suivi d'un processus de croissance plus complexe faisant intervenir autre chose qu'un simple état transitoire dû à l'agitation thermique.

II - DETERMINATION DE LA CONCENTRATION EN DEFAUTS

La variation de volume mesurée, lors des transformations, par dilatométrie et par radiocristallographie montre que ces deux méthodes donnent des résultats comparables (excepté pour le chlorure de césium qui est, en fait, un cas un peu particulier). On peut donc supposer que les

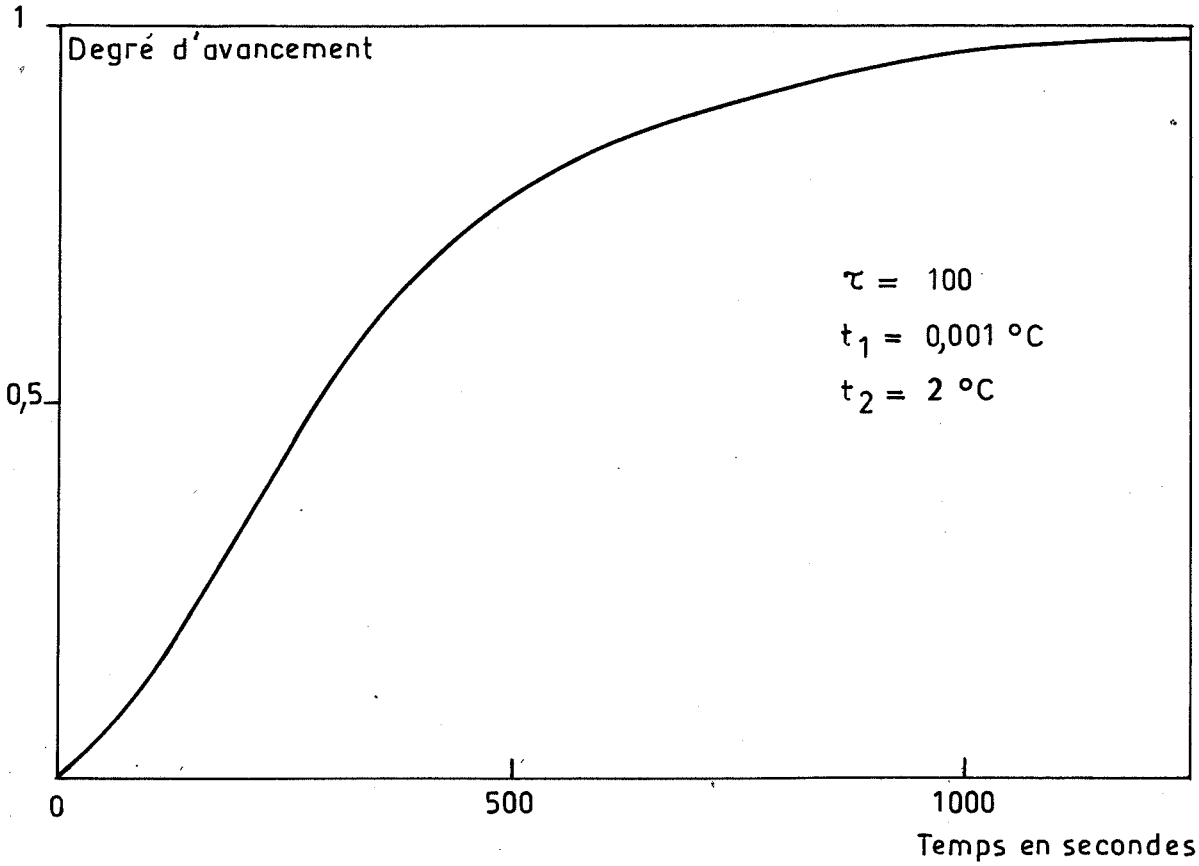


Fig. 4_3

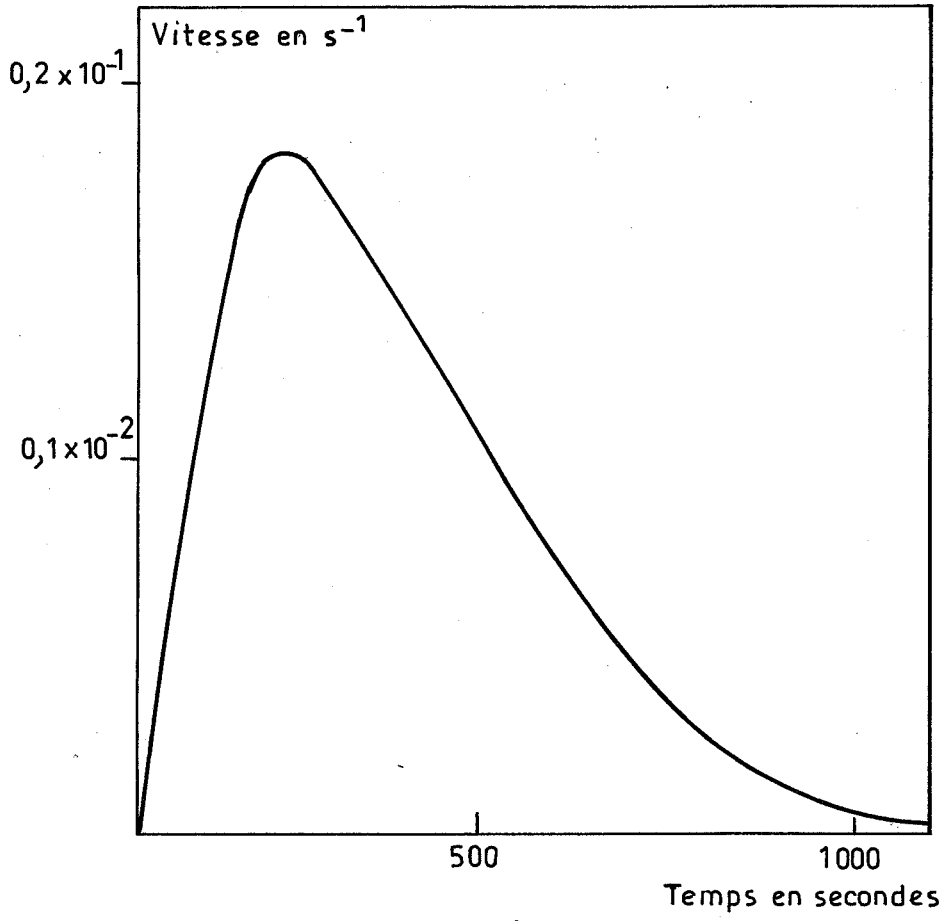


Fig. 4_4

Cas d un cylindre de rayon R = 4 mm

écarts observés entre les coefficients moyens de dilatation des formes basse température obtenus par les deux méthodes sont significatifs (ces écarts se produisent toujours dans le même sens pour les corps étudiés ici). L'étude de la dilatation par radiocristallographie suppose le cristal parfait ; on en déduit que les écarts constatés sont dûs à une différence de comportement entre le cristal réel (mesure dilatométrique) et le cristal parfait. Le sens de cette différence montre que le cristal réel comporte des lacunes dont le nombre augmente avec la température. Les cristaux étudiés ici sont de type Schottcky (ce type a été trouvé pour les halogénures alcalins).

Désignons par $\frac{\Delta l}{l}$ la dilatation macroscopique à une température T et par $\frac{\Delta a}{a}$ la variation relative du paramètre de la maille cubique. Le nombre relatif de lacunes est :

$$\frac{n_1}{n} = 3\left(\frac{\Delta a}{a} - \frac{\Delta l}{l}\right) = 3\,\frac{\Delta a}{a} - \frac{\Delta V}{V}$$

Les figures 4 (5-6) donnent les variations du logarithme du nombre de lacunes en fonction de l'inverse de la température, ce qui permet de déterminer l'enthalpie de formation de ces lacunes. Ces courbes montrent une brisure et peuvent être assimilées à deux droites de pente différente. Ceci indique qu'il se produit un changement d'espèce de la nature des défauts lorsque la température varie.

Comme il s'agit de cristaux constitués d'éléments très électropositifs et très électronégatifs, nous pouvons éliminer une modification de l'état d'ionisation des défauts. Le changement de pente peut provenir de différents états d'association des lacunes.

Les lacunes étant distribuées au hasard, il existe une probabilité certaine pour que occupant des sites voisins, elles forment des associations qui peuvent être de plusieurs sortes - nous les supposons simples, c'est-à-dire par paires :

- association d'une lacune cationique et d'une lacune anionique
- association de deux lacunes anioniques
- association de deux lacunes cationiques.

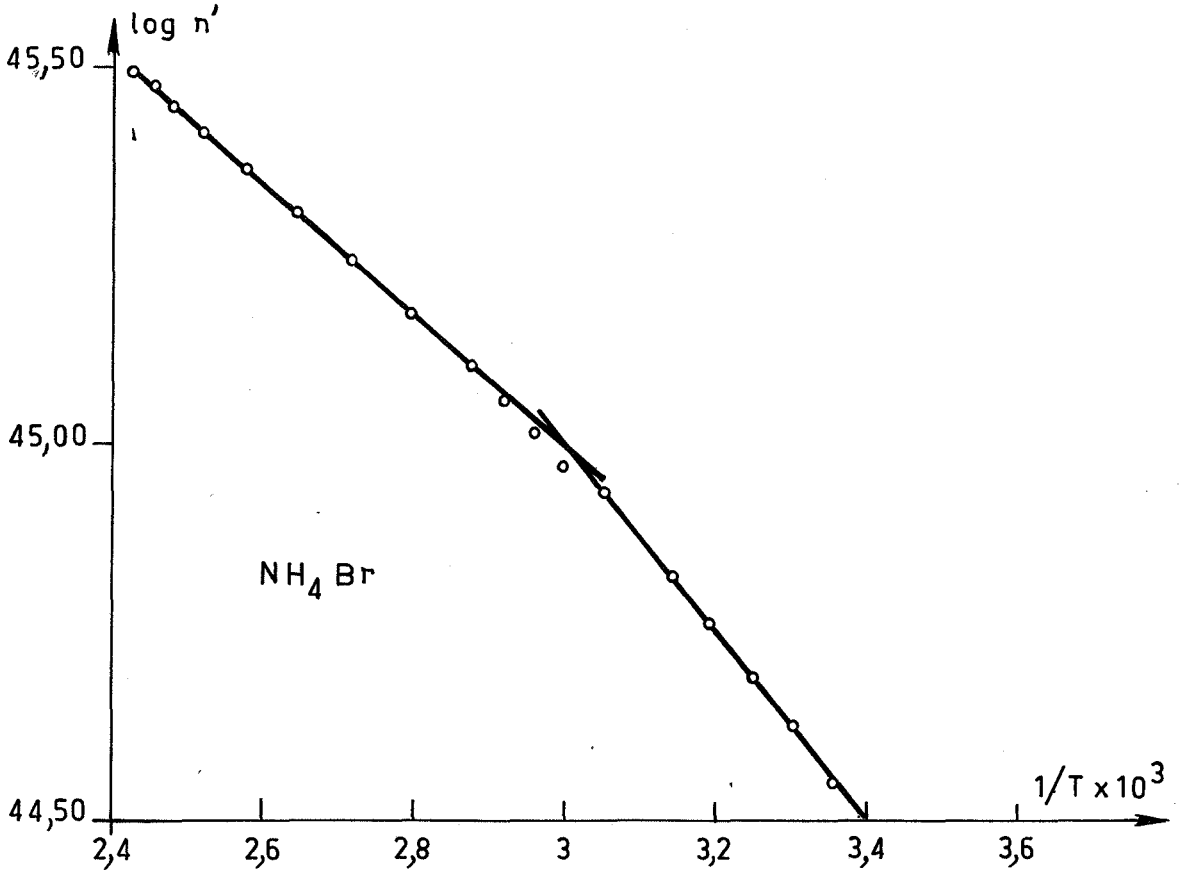

log n'
45,50
45,00
44,50
NH4 Br
1/T x 10^3
2,4
2,6
2,8
3
3,2
3,4
3,6

Fig. 4_5

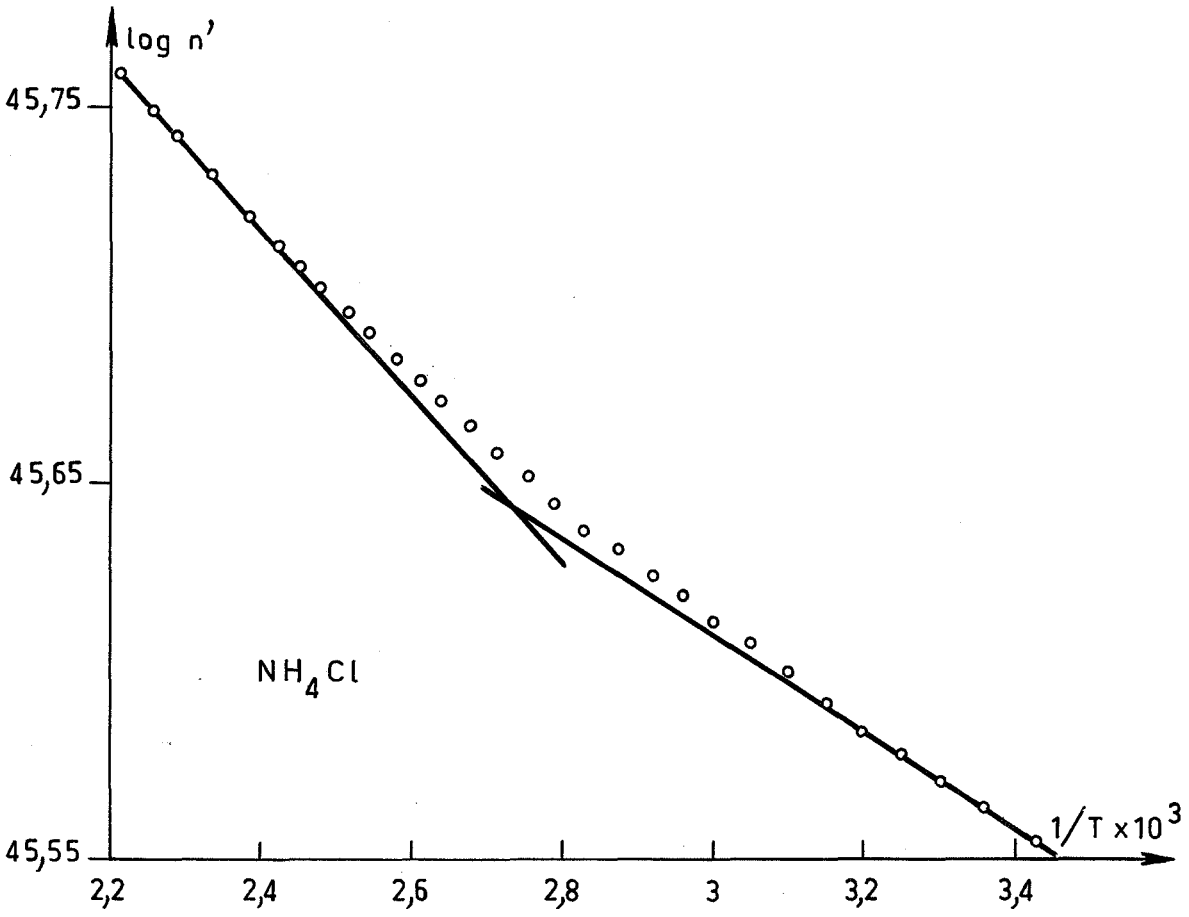

log n'
45,75
45,65
45,55
NH4 Cl
1/T x 10^3
2,2
2,4
2,6
2,8
3
3,2
3,4

Fig. 4_6

Nous admettons dans ce qui suit l'égalité des nombres de lacunes cationiques et anioniques c'est-à-dire la stoechiométrie du cristal.

Chaque cas apparaît comme un problème simple de superposition de deux ou trois équilibres entre des éléments de structure. On sait que l'on peut définir un potentiel chimique virtuel pour ces éléments tel que la somme correspondant à une réaction réelle est réelle. Donc ces équilibres suivent les lois classiques des équilibres homogènes.

1) Cas de lacunes dissociées et de lacunes de type différent associées

Ce cas est symbolisé par

$$O \rightleftarrows <>^{+}_{-} + <>^{-}_{+} \qquad \text{de constante } K_1 \text{ et d'enthalpie } \Delta H_1$$

$$<>^{+}_{-} + <>^{-}_{+} \rightleftarrows (A) \qquad (K_2,\ \Delta H_2)$$

Soit

$$K_1 = n_1^2$$

$$K_2 = \frac{n_2}{n_1^2} \qquad \text{ou} \qquad n_2 = K_1 K_2$$

avec $$K_1 = K_1^\circ \exp\left(-\frac{\Delta H_1}{RT}\right)$$

$$K_2 = K_2^\circ \exp\left(-\frac{\Delta H_2}{RT}\right)$$

Nous connaissons n_o

et $$n_o = 2\,(n_1 + n_2)$$

soit $$n_o = 2\,(\sqrt{K_1} + K_1 K_2) = 2\sqrt{K_1}\,(1 + K_2\sqrt{K_1})$$

Si $K_2\sqrt{K_1} \ll 1$

$$n_o = 2\sqrt{K_1}$$

$$\text{Ln } n_o = \text{Ln } 2 + \frac{1}{2}\text{Ln } K_1^\circ - \frac{\Delta H_1}{2RT}$$

Nous savons qu'une élévation de température favorise la dissociation donc la pente de la partie haute température des courbes 4-6 et 4-7 nous permet de déterminer ΔH_1.

Si $K_2 \sqrt{K_1} >> 1$

$$n_o = 2 K_1 K_2$$

$$\text{Ln } n_o = \text{Ln } 2 + \text{Ln } K_1^\circ + \text{Ln } K_2^\circ - \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2}{RT}$$

La partie basse-température des courbes 4-6 et 4-7 donnant $\frac{\Delta H_1 + \Delta H_2}{RT}$ nous permet de connaître ΔH_2 : énergie d'association par conséquent négative.

Le brome et le chlore étant diatomiques, nous supposons que la probabilité d'association de leurs lacunes est plus grande que celle d'association des lacunes d'ammonium ; écartant cette possibilité, nous n'envisagerons que le premier cas.

2) *Cas de lacunes dissociées et de lacunes anioniques associées*

Symbolisé par $0 \rightleftarrows <>_+^- + <>_-^+$ $\quad (K_1, \Delta H_1)$

$2 <>_-^+ \rightleftarrows (A)$ $\quad (K_2, \Delta H_2)$

$$n_1 n_1' = K_1$$

$$\frac{n_2}{n_1^2} = K_2$$

avec $n_o = 2 n_1' = 2 (n_1 + 2 n_2)$

- à température élevée : $n_1 >> n_2$

$$n_o = 2 n_1' \neq 2 n_1$$

$$n_o = 2 \sqrt{K_1}$$

$$\text{Ln } n_o = \text{Ln } 2 + \frac{1}{2} \text{Ln } K_1^\circ - \frac{1}{2} \frac{\Delta H_1}{RT}$$

- à basse température : $n_2 \gg n_1$

$$n_o = 2\, n_1' \approx 4\, n_2$$

$$n_1 = \frac{K_1}{n_1'}$$

$$n_2 n_1'^2 = K_2\, K_1^2$$

$$n_o = 2^{1/3}\, K_2^{1/3}\, K_1^{2/3}$$

$$\mathrm{Ln}\, n_o = \frac{1}{3}\mathrm{Ln}^2 + \frac{1}{3}\mathrm{Ln}\, K_2^\circ + \frac{2}{3}\mathrm{Ln}\, K_2^\circ - \frac{2\,\Delta H_1 + \Delta H_2}{3\,RT}$$

3) Cas de lacunes anioniques et de lacunes de type différent associées

Symbolisé par

(1) $O \rightleftarrows (A)_{AB}$ $\quad (K_1,\ \Delta H_1)$

(2) $2 <>_-^+ \rightleftarrows (A)_B$ $\quad (K_2,\ \Delta H_2)$

$<>_-^+ + <>_+^- \rightleftarrows (A)_{AB}$ $\quad (K_3,\ \Delta H_3)$

$$n_1 = K_1$$

$$\frac{n_2}{n_3^2} = K_2$$

$$\frac{n_1}{n_3\, n_4} = K_3$$

et $\quad n_o = 2\,(n_1 + n_4) = 2\,(n_1 + 2\,n_2 + n_3)$

Si la partie haute température de nos courbes correspond à l'équilibre (1) avec $n_1 \gg n_2$, n_3 et n_4

$$n_o = 2\, n_1 = 2\, K_1$$

$$\mathrm{Ln}\, n_o = \mathrm{Ln}\, 2 + \mathrm{Log}\, K_1^\circ - \frac{\Delta H_1}{RT}$$

La partie basse température correspond à l'équilibre (2) avec

$$n_2 >> n_3 \text{ et } n_1$$

$$n_4 >> n_1$$

$$n_o = 2\,n_4 - 4\,n_2$$

$$n_o = 2^{1/3}\,\frac{K_1^{2/3} K_2^{1/3}}{K_3^{2/3}}$$

$$\text{Ln } n_o = \frac{1}{3}\text{Ln } 2 + \frac{1}{3}\text{Ln } K_2^\circ + \frac{2}{3}\text{Ln } K_1^\circ - \frac{2}{3}\text{Ln } K_3^\circ - \frac{2\,\Delta H_1 + \Delta H_2 - 2\,\Delta H_3}{3\,RT}$$

ΔH_3 correspondant à l'énergie d'interaction peut être calculé. De la pente de nos courbes dans la partie basse température, nous pouvons déduire ΔH_2.

Nous pourrions également avoir prédominance des lacunes anioniques associées dans la zone haute température et les lacunes anioniques et cationiques associées dans la zone basse température.

Les valeurs numériques déterminées d'après les courbes obtenues expérimentalement devraient nous guider dans le choix à faire parmi ces divers cas.

La connaissance de l'énergie d'interaction est nécessaire ; cette énergie étant assimilée à l'énergie coulombienne, il est facile de la calculer.

q étant la charge électronique
ε la constante diélectrique
r la distance séparant deux lacunes,

$$\Delta H = -\frac{q^2}{\varepsilon r}$$

Une valeur plus précise devrait nous faire tenir compte de l'énergie de répulsion. De plus, d'après KRÖGER (61), prendre la valeur de la constante diélectrique macroscopique à des distances si faibles n'est pas justifié. Cependant, les deux corrections entraînent respectivement une diminution et une augmentation de 10 à 15 % ; nous considérons donc qu'il y a approximativement compensation.

En prenant $\varepsilon = 7,1$ (62) et $a = 4,0594$ Å (24), nous trouvons $\Delta H = 0,57$ eV pour NH_4Br.

En prenant $\varepsilon = 7$ (62) et $a = 3,8756$ Å (24), nous trouvons $\Delta H = 0,61$ eV pour NH_4Cl.

Reprenons le premier cas : lacunes dissociées et lacunes de type différent associées.

A l'équilibre :

$$0 \rightleftarrows <>^{+}_{-} + <>^{-}_{+}, \quad \text{correspond} \quad \Delta H = 0,15 \text{ eV pour } NH_4Br$$
$$\Delta H = 0,05 \text{ eV pour } NH_4Cl$$

A l'équilibre :

$$<>^{-}_{+} + <>^{+}_{-} \rightleftarrows (A), \quad \text{correspond} \quad \Delta H = -0,06 \text{ eV pour } NH_4Br$$
$$\Delta H = -0,03 \text{ eV pour } NH_4Cl$$

Ces deux dernières valeurs sont éloignées des valeurs calculées et cela nous conduit à éliminer ce cas.

Si nous envisageons le second cas : lacunes dissociées et lacunes anioniques associées

à l'équilibre :

$$0 \rightleftarrows <>^{-}_{+} + <>^{+}_{-}, \quad \text{correspond} \quad \Delta H = 0,15 \text{ eV} \quad \text{pour } NH_4Br$$
$$\Delta H = 0,05 \text{ eV} \quad \text{pour } NH_4Cl$$

à l'équilibre :

$$2 <>^{+}_{-} \rightleftarrows (A)_B, \quad \text{correspond} \quad \Delta H = -0,03 \text{ eV pour } NH_4Br$$
$$\Delta H = -0,04 \text{ eV pour } NH_4Cl$$

Aucune valeur n'est connue pour cet équilibre ; cependant ces valeurs sont beaucoup plus faibles que la valeur donnée pour KBr et KCl (- 0,19 eV) par KRÖGER (61).

Le troisième cas : lacunes anioniques associées à basse température et lacunes de type différent associées à température plus élevée,

nous conduit aux valeurs :

0,07 eV pour NH_4Br
0,02 eV pour NH_4Cl pour l'équilibre $0 \rightleftarrows (A)_{AB}$

et

- 1 eV pour NH_4Br
- 1,2 eV pour NH_4Cl pour l'équilibre $2 < >^{+}_{-} \rightleftarrows (A)_B$

compte tenu des valeurs calculées pour l'énergie d'interaction.

Le quatrième cas : lacunes anioniques et cationiques associées dans la zone basse température et lacunes anioniques associées à température plus élevée nous conduit à :

0,09 eV dans le cas de NH_4Br
0,01 eV dans le cas de NH_4Cl pour $0 \rightleftarrows (A)_{AB}$

et

- 1,1 eV dans le cas de NH_4Br
- 1,1 eV dans le cas de NH_4Cl pour $2 < >^{+}_{-} \rightleftarrows (A)_B$

ces deux dernières valeurs étant obtenues comme précédemment compte tenu des valeurs calculées de l'énergie d'interaction.

Il ne nous est pas possible de trancher entre tous les cas étudiés. Tout au plus, peut-on éliminer le premier cas d'un équilibre entre lacunes simples et lacunes de signes contraires associées et retenir comme probable le deuxième cas, association des lacunes anioniques aux basses températures. Les différences entre les valeurs trouvées pour les énergies, et celles connues pour d'autres halogénures alcalins (KCl, KBr) ne peuvent être invoquées car ce dernier cas s'apparenterait plutôt à la forme haute température (système cubique à faces centrées).

CONCLUSION

Cette étude nous a permis de nous rendre compte des difficultés d'obtenir des résultats précis sur les transformations allotropiques, soit sur la température de début de transition, soit sur la variation de volume et ceci, quelle que soit la méthode d'investigation. Ceci explique les écarts remarqués entre les diverses données trouvées dans la littérature et une précision trop importante sur ces données paraît abusive.

Le tableau suivant regroupe les valeurs numériques que nous avons déterminées par dilatométrie.

	Température de début de transformation		*Variation de volume*	*Coefficient de dilatation linéaire de la forme basse température*	*Coefficient de dilatation linéaire de la forme haute température*
	Chauffage	Refroidissement			
NH_4Br	139-144°C	124-117°C	22 %	$6,7\ 10^{-5}°C^{-1}$	$5,6\ 10^{-5}°C^{-1}$
NH_4Cl	181-184°C	175-170°C	23 %	$6,95\ 10^{-5}°C^{-1}$	$3,2\ 10^{-5}°C^{-1}$
CsCl	468-474°C	463-458°C	23 %	$4,95\ 10^{-5}°C^{-1}$	$7,1\ 10^{-5}°C^{-1}$

Deux conclusions peuvent être retenues de ce travail ; nous pouvons affirmer qu'on ne peut envisager une cinétique de transformation basée uniquement sur des processus thermiques. De plus, il est apparu un changement de nature des défauts avant la transformation. La diminution de la température de transition lorsqu'on ajoute artificiellement des défauts ponctuels (introduction de Cd^{2+} dans CsCl) montre que la transformation est liée au nombre de ces défauts, ce qui n'exclut pas d'ailleurs la possibilité d'une part dilatationnelle de la transformation. Une étude quantitative de l'influence des défauts ponctuels permettrait de préciser le mécanisme interne des transformations allotropiques.

ANNEXE I

PROPAGATION DE LA CHALEUR DANS UNE SPHERE

Calcul du degré d'avancement

L'équation générale de propagation de la chaleur dans une sphère est :

$$a\left(\frac{\partial^2\theta}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial\theta}{\partial r}\right) = \frac{\partial\theta}{\partial t} \qquad (1)$$

(a étant la diffusivité thermique)

qui admet une solution de la forme :

$$\theta = \sum_{p=1}^{\infty} f_p(r) \exp(-\lambda_p t)$$

(1) devient :

$$a\left(\frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial f}{\partial r}\right) = -\lambda_p f_p(r)$$

soit

$$af'' + \frac{2a}{r}f' + \lambda_p f = 0 \qquad (2)$$

Posons $\frac{\lambda p}{a} = w^2$

$$r\sqrt{\frac{\lambda p}{a}} = rw = v$$

(2) devient :

$$f''(v) + \frac{2}{v}f'(v) + f(v) = 0 \qquad (3)$$

qui a une solution de la forme :

$$f(v) = \sum_{1}^{\infty} a_o + \ldots + a_n v^n + a_{n+1} v^{n+1} + a_{n+2} v^{n+2} + \ldots$$

Déterminons les coefficients a_n

En tenant compte de (3)

$$(n + 2)(n + 1)\, a_{n+2} + 2\,(n + 2)\, a_{n+2} + a_n = 0$$

soit
$$\frac{a_{n+2}}{a_n} = -\frac{1}{(n + 2)(n + 3)}$$

$$\frac{a_n}{a_{n-2}} = -\frac{1}{n\,(n + 1)}$$

$a_1 = 0$; tous les termes de rang impairs sont nuls. Nous choisissons arbitrairement $a_0 = 1$.

$$\frac{a_2}{a_0} = \frac{1}{2 \cdot 3}$$

.....

$$\frac{a_{2p}}{a_{2(p-1)}} = \frac{1}{2p\,(2p + 1)}$$

$$\frac{a_{2p}}{a_0} = \frac{(-1)^p}{2.3 \ldots 2p\,(2p + 1)} = \frac{(-1)^p}{(2p + 1)\,!}$$

Il s'agit de la série $\frac{\sin v}{v}$

Posons
$$f(v) = \frac{\sin v}{v}\, z$$

$$f' = \frac{\sin v}{v}\, z' + \frac{v \cos v - \sin v}{v^2}\, z$$

$$f'' = \frac{\sin v}{v}\, z'' + \left(\frac{2 \cos v}{v} - \frac{2 \sin v}{v^2}\right) z' + z\left(\frac{2 \sin v}{v^3} - \frac{\sin v}{v} - \frac{2 \cos v}{v^2}\right)$$

En tenant compte de (3)

$$\frac{\sin v}{v} z'' + \frac{2 \cos v}{v} z' = 0$$

$$\frac{z''}{z} = -2 \operatorname{cotg} (v)$$

$$\operatorname{Log} \frac{z'}{A} = \operatorname{Log} (\sin v)^{-2}$$

$$z' = A (\sin v)^{-2}$$

$$z = A \operatorname{cotg} v + B$$

d'où $$f = A \frac{\cos v}{v} + B \frac{\sin v}{v}$$

$$v = rw = r \sqrt{\frac{\lambda_p}{a}}$$

La température à l'intérieur de la sphère est donnée par :

$$\theta = \sum_{p=1}^{\infty} \left(A_p \frac{\cos rw}{rw} + B_p \frac{\sin rw}{rw}\right) \exp (- aw^2 t)$$

Les conditions aux limites permettent de déterminer les constantes A_p et B_p

au temps $t = 0$ $\theta = 0$

la température extérieure étant prise pour origine.

$\theta(0,0) = 0$. d'où $A_p = 0$

en s (s : rayon de la sphère)

$$\theta(s,0) = 0 \qquad \frac{B_p \sin sw}{sw} = 0 \qquad \text{d'où} \quad w = \frac{p\Pi}{s}$$

$$\sum_{p=1}^{\infty} f_p(r) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{B_p}{\frac{r}{s} p\Pi} \sin \left(p\Pi \frac{r}{s}\right) = \sum_{p=1}^{\infty} B'_p \frac{\sin \left(\frac{r}{s} p\Pi\right)}{\frac{\Pi r}{s}}$$

Il faut que

$$\sum_{p=1}^{\infty} \frac{B'_p}{\frac{\Pi r}{s}} \sin\left(\frac{r}{s} p\Pi\right) = AT\ (r,0)$$

Posons $\frac{r}{s}\Pi = u$

$$\sum_{1}^{\infty} \frac{B'_p}{u} \sin(pu) = AT\left(\frac{su}{\Pi},0\right)$$

$$\sum_{1}^{\infty} B'_p \sin(pu) = u\ AT\left(\frac{su}{\Pi},0\right)$$

$$B'_p = \frac{1}{\Pi}\int_{-\Pi}^{\Pi} u\ AT\left(\frac{su}{\Pi}\right) \sin(pu)\ du$$

$$B'_p = \frac{1}{s}\int_{-s}^{s} \frac{\Pi r}{s}\ AT\ (r) \sin\left(\frac{r}{s} p\Pi\right) dr$$

$$\Delta\Theta = \sum_{p=1}^{\infty} \left(\frac{1}{s}\int_{-s}^{s} \frac{r\Pi}{s}\ AT\ (r) \sin\left(\frac{r}{s} p\Pi\right) dr\right) \frac{\sin\left(\frac{r}{s} p\Pi\right)}{\frac{r}{s}\Pi} \exp\left(-\frac{ap^2\Pi^2}{s^2} t\right)$$

Nous devons déterminer AT (r).

A l'interface, sur une distance dr, la chaleur absorbée empêche l'interface de se propager. Il faut attendre un temps Δt pour que la température en r + dr revienne à la température de transformation.

$$\Delta t = t_{K+1} - t_K$$

On peut supposer que la température sur la bande dr de r(K) est :

$$\int_{t_K}^{t_{K+1}} \frac{1}{\tau}\ e^{-(t-y(r))/\tau}\ \frac{4\Pi\ r^2\ \Delta H\ d_\alpha dr\ dt}{4\Pi\ r^2\ d_\alpha\ dr\ C_\alpha} \qquad (4)$$

soit

$$\int_{t_K}^{t_{K+1}} \frac{1}{\tau}\ e^{-(t-y(r))/\tau}\ \frac{\Delta H}{C_\alpha}\ dt$$

$$y(r) = t_I$$

(4) devient :

$$\frac{\Delta H}{C_\alpha} \int_{t_K}^{t_{K+1}} \frac{1}{\tau} \, e^{-(t-t_I)/\tau} \, dt$$

soit $$- \frac{\Delta H}{C_\alpha} \left(e^{-(t-t_I)/\tau} \right)_{t_K}^{t_{K+1}}$$

$$\frac{\Delta H}{C_\alpha} \left(e^{-(t_K-t_I)/\tau} - e^{-(t_{K+1}-t_I)/\tau} \right)$$

$$t_{K+1} = t_K + \Delta t_K$$

$$\frac{\Delta H}{C_\alpha} \, e^{-(t_K-t_I)/\tau} \, (1 - e^{-\Delta t_K/\tau})$$

$$AT_I(r) = \frac{\Delta H}{C_\alpha} \, e^{-(t_K-t_I)/\tau} \, (1 - e^{-\Delta t_K/\tau})$$

$AT_2(r) = t_2$ = différence de température qui existe entre la température T de transformation et la température régnant dans la partie de grain non transformée.

$$B'_p = \frac{2}{s} \sum_{I=1}^{K} \left(\frac{\Delta H}{C_\alpha} \, e^{-(t_K-t_I)/\tau} \, (1 - e^{-\Delta t_K/\tau}) \, \frac{\Pi \, (r_I + dr/2)}{s} \sin \frac{p\Pi \, (r_I + dr/2)}{s} \, dr \right)$$

$$+ \frac{1}{s} \, t_2 \int_{-r_K}^{r_K} \frac{\Pi r}{s} \sin \frac{p\Pi r}{s} \, dr$$

On divise l'intervalle s en n parties et on intègre suivant ce schéma :

t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_8	t_9	t_{10}	t_{11}
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5	r_6	r_7	r_8	r_9	r_{10}

Si r_I est le rayon où se trouve l'interface, t_I est le temps au bout duquel le front de transformation a atteint r_I et t_{I+1} est le temps au bout duquel la température de ce front a de nouveau atteint la température de transformation.

Dans la portion de sphère comprise entre r_I et $r_I + dr$, la variation du degré d'avancement entre t_K et t_{K+1} ($t_{K+1} - t_K$ est le temps mis pour que la portion r_K de la sphère revienne à la température de transformation) est donnée par :

$$\left[d\xi_1(r_I,t)\right]_{t_K}^{t_{K+1}} = \int_{r_{I-1}}^{r_I} \int_{t_K}^{t_{K+1}} 1/\tau \; e^{-(t-t_I)/\tau} \; \frac{3\,r_I^2}{s^3}\, dr\, dt$$

$$\left[d\xi_1(r_I,t)\right]_{t_K}^{t_{K+1}} = \int_{r_{I-1}}^{r_I} \frac{3\,r_I^2}{s^3}\, dr \cdot e^{t_I/\tau} \left(e^{-t_K/\tau} - e^{-t_{K+1}/\tau}\right)$$

$$\left[d\xi_1(t)\right]_{t_K}^{t_{K+1}} = \sum_{I=1}^{K} \frac{r_{I-1}^3 - r_I^3}{s^3}\, e^{t_I/\tau} \left(e^{-t_K/\tau} - e^{-t_{K+1}/\tau}\right)$$

Le front de chaleur s'étant propagé dans toute la sphère, la réaction se poursuit.

(t_K maximum = t_{10})

$$\left[d\xi_2(r,t)\right]_{t_{11}}^{t} = \int_0^s \int_{t_{11}}^{t} 1/\tau \; e^{-(t-t_I)/\tau} \; \frac{3\,r^2}{s^3}\, dr\, dt$$

$$\left[d\xi_2(r,t)\right]_{t_{11}}^{t} = \int_0^s \frac{3\,r^2}{s^3} \cdot e^{t_I/\tau} \left(e^{-t_{11}/\tau} - e^{-t/\tau}\right) dr$$

$$\xi_2 = \sum_{I=1}^{10} \frac{r_{I-1}^3 - r_I^3}{s^3}\, e^{t_I/\tau} \left(e^{-t_{11}/\tau} - e^{-t/\tau}\right)$$

ANNEXE II

PROPAGATION DE LA CHALEUR DANS UN CYLINDRE

L'équation générale de la propagation de chaleur en coordonnées cylindriques est :

$$a\left(\frac{\partial^2\theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial\theta}{\partial r}\right) = \frac{\partial\theta}{\partial t} \qquad (1)$$

La solution générale est de la forme :

$$\theta = \sum_{p=1}^{\infty} fp(r)\, e^{-\lambda_p t} \qquad (2)$$

Posons

$$v = rw = r\sqrt{\frac{\lambda_p}{a}}$$

Compte-tenu de (1) et (2)

$$f''(v) + \frac{1}{v} f'(v) + f(v) = 0 \qquad (3)$$

On cherche une solution développable en série entière :

$$f(v) = \sum_{1}^{\infty} a_o + \ldots + a_n v^n + a_{n+1} v^{n+1} + a_{n+2} v^{n+2} + \ldots$$

En tenant compte de (3),

$$(n+2)(n+1)\, a_{n+2} + (n+2)\, a_{n+2} + a_n = 0$$

$$(n+2)^2\, a_{n+2} + a_n = 0$$

soit $$\frac{a_{n+2}}{a_n} = -\frac{1}{(n+2)^2}$$

$$\frac{a_n}{a_{n-2}} = -\frac{1}{n^2}$$

Les coefficients de rang impair sont nuls. On choisit a_o égal à 1.

$$a_{2p} = (-1)^p \frac{1}{4^p (p!)^2}$$

Ce sont les coefficients de la fonction de Bessel (fonction d'ordre 0 dans ce cas)

$$fp(r) = \sum_{p=1}^{\infty} A_p J_o (rw_p)$$

d'où $$\Delta\theta = \sum_{p=1}^{\infty} A_p J_o (rw_p) \exp (- aw_p^2 t)$$

quel que soit t, pour $r = R$ $\Delta\theta = 0$

$$J_o (w_p R) = 0$$

Il existe une infinité de solutions telles que les distances entre les racines consécutives soient voisines de π. La première racine (pour p = 1) est $w_1 R = 2{,}405$.

Les coefficients A_p doivent être déterminés

$p = m$ $\qquad u_m = J_o (rw_m)$

$p = n$ $\qquad u_n = J_o (rw_n)$

$$\frac{d}{dr} \left(r \frac{du_n}{dr}\right) + w_n^2 r u_n = 0$$

$$\frac{d}{dr} \left(r \frac{du_m}{dr}\right) + w_m^2 r u_m = 0$$

$$u_m \frac{d}{dr} \left(r \frac{du_n}{dr}\right) - u_n \frac{d}{dr} \left(r \frac{du_m}{dr}\right) = (w_m^2 - w_n^2) r u_m u_n$$

$$(w_m^2 - w_n^2) \int_0^R r u_m u_n \, dr = \left[r \left(u_m \frac{du_n}{dr} - u_n \frac{du_m}{dr}\right) \right]_0^R \qquad (4)$$

pour $m \neq n$ $\qquad w_m \neq w_n$,

la condition d'orthogonalité est : $\int_0^R u_m u_n \, r dr = 0$

l'intégrale de normalisation est : $\int_0^R u_m^2 \, r dr = N_m$

Nous considérons w_n coïncidant avec w_m à la limite. L'équation (4) représente N_m comme une fraction de forme indéterminée $\frac{0}{0}$ quand $w_m \to w_n$. En différenciant le numérateur et le dénominateur par rapport à w_m :

$r = R$

$r = 0$

$$N = \frac{r}{2 w_n} \left(\frac{du_n}{dw_n} \cdot \frac{du_m}{dr}\right)_{r=R} \to \frac{r}{2 w_m} \left(\frac{du_m}{dw_m} \cdot \frac{du}{dr}\right)_{r=R}$$

Pour $r = R$

$$\frac{du_m}{dw_m} = R\, J_o' (w_m R)$$

$$\frac{du_m}{dr} = w_m\, J_o' (w_m R)$$

En remplaçant dans l'équation précédente

$$N_m = \frac{R^2}{2} \left[J_o' (w_m R)\right]^2$$

ou encore,

$$N_m = \frac{R^2}{2} \left[J_1 (R w_m)\right]^2$$

Les coefficients A_p de $f(r)$ peuvent être calculés

$$A_p N_p = \int_0^R f(r)\, J_o (r w_p)\, r\, dr$$

$$A_p = \frac{2}{R^2 \left[J_1 (R w_p)\right]^2} \int_0^R f(r)\, J_o (r w_p)\, r\, dr$$

Calcul de $\int_0^x J_o (r w_n)\, r\, dr$

Posons $w_n r = v$

$$dr = \frac{dv}{w_n}$$

J_o obéit à l'équation $f''(v) + \frac{1}{v} f'(v) + f(v) = 0$

Si $w_n^2 \neq 0$

$v \neq 0$

$$J_o'' + \frac{1}{v} J_o' + J_o = 0$$

$$vJ_o'' + J_o' + vJ_o = 0$$

$$(vJ_o')' = - vJ_o$$

$$\left(v\ J_o'\right)_0^{Xw_n} = - \int_0^{Xw_n} v\ J_o\ dv$$

$$w_n\ X\ J_o'\ (w_n\ X) = \int_0^X w_n^2\ r\ J_o'\ (rw_n)\ dr$$

$$\int_0^X J_o\ (rw_n)\ rdr = \frac{X}{w_n} J_o'\ (Xw_n)$$

$$\int_0^X J_o\ (rw_n)\ rdr = \frac{X}{w_n} J_1\ (Xw_n)$$

Il s'agit maintenant de déterminer les coefficients A_p, donc $f(r)$, dans le cas qui nous intéresse.

On divise le cylindre en intervalle 2s. Entre X(I) et X(I-1), la température est uniforme, le front de chaleur est passé au temps t_I.

Au temps $t = t_K$ $\quad X = X(K)$

$X(K) < r < R$	$f(r) = \Delta T_I$
$r = X(K)$	$f(r) = \Delta T_{X(K)}$
$0 < r < X(K)$	$f(r) = t_2$

- t_2 est la différence de température qui existe entre la température T de transformation et la température régnant dans la partie du cylindre non transformée.

- $\Delta T_{X(K)}$ est l'abaissement de température résultant de la transformation d'une portion Δr de N sphères située à $X(K)$; la quantité de chaleur absorbée est :

$$\Delta Q_X = d_\alpha \, \Delta H \, V_X = N_X \, 4 \, \Pi \, s^2 \, \Delta r \, d_\alpha \, \Delta H$$

L'abaissement de température résultant est :

$$\Delta T_X = N_X \, \frac{4 \, \Pi \, s^2 \, \Delta r \, d_\alpha \, \Delta H}{C \, \frac{4 \, \Pi \, s^3}{3} \, N_X \, d_\alpha}$$

$$\Delta T_X = \frac{3 \, \Delta r \, \Delta H}{s \, . \, C}$$

- $X(K) < r < R$ est la région où la transformation continue à évoluer après le passage de l'interface.

Soit $\xi_s(t)$ le degré d'avancement dans une sphère à l'instant t.

Soit l'abscisse x $\quad x > X(K)$.

t_I est le temps au bout duquel l'abscisse $X(I)$ est atteinte par le front de chaleur.

La chaleur, empruntée au passage du flux calorifique, nécessaire pour combler $\Delta T_{X(I)}$ est :

$$\Delta H \, \frac{4 \, \Pi \, s^3}{3} \, d_\alpha \, N_{X(I)} \int_{t'_K}^{t'_{K+1}} d \, \xi_s \, (t - t_I)$$

ce qui revient à une température de :

$$\frac{\Delta H \, \frac{4\Pi}{3} \, s^3 \, d_\alpha \, N_{X(I)}}{C \, . \, \frac{4\Pi}{3} \, s^3 \, d_\alpha \, N_{X(I)}} \int_{t'_K}^{t'_{K+1}} d \, \xi_s \, (t - t_I)$$

$$\Delta T_I = \frac{\Delta H}{C} \int_{t'_K}^{t'_{K+1}} d \, \xi_s \, (t - t_I)$$

Nous pouvons ainsi donner une expression de A_p

$$A_p = \frac{2}{R^2\left[J_1(Rw_p)\right]^2}\left(\int_0^{X(K)-2s} t_2 J_o(rw_p)rdr + \int_{X(K)-2s}^{X(K)} \Delta T_X J_o(rw_p)rdr + \int_{X(K)}^{R} \Delta T_I J_o(rw_p)rdr\right)$$

$$\int_0^{X(K)-2s} t_2\, J_o\,(rw_p)rdr = t_2\,\frac{X(K)-2s}{w_p}\, J_1\left[w_p(X(K)-2s)\right]$$

$$\int_{X(K)-2s}^{X(K)} \Delta T_X\, J_o(rw_p)rdr = \frac{\Delta T_X}{w_p}\left[X(K)J_1(w_pX(K)) - (X(K)-2s)J_1(w_p(X(K)-2s))\right]$$

$$\int_{X(K)}^{R} \Delta T_I\, J_o(rw_p)rdr = \sum_{I=1}^{K}\Delta T_I \int_{X(I)}^{X(I-1)} J_o(rw_p)rdr$$

$$= \sum_{I=1}^{K}\Delta T_I\,\frac{1}{w_p}\left[X(I-1)J_1(w_p.X(I-1)) - X(I)J_1(w_pX(I))\right]$$

A_p étant déterminé, il est ainsi possible de connaître le temps de propagation du front de chaleur dans le cyclindre et le degré d'avancement de la réaction.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) *L.A.K. STAVELEY - Quart. Rev. - 1949, 3, 64.*

(2) *A.R. UBBELOHDE - Quart. Rev. - 1957, 11, 246.*

(3) *C.N.R. RAO et K.J. RAO - Prog. Sol. State Chem. - 1967, 4, 131.*

(4) *P. EHRENFEST - Proc. Akad. Amsterdam - 1933, 36, 153.*

(5) *M.J. BUERGER - Forstschr. Miner. - 1961, 39, 9.*

(6) *M.J. BUERGER - dans "Phase transformation in solids", ed. par R. SMOLUCHOWSKI, John Wiley, New-York, 1957 - d'après RAO (3)*

(7) *S.R. YOGANARASIMHAN et C.N.R. RAO - Trans. Faraday Soc. - 1962, 58, 1 579.*

(8) *I.I. BARRAL, M. EDWARD et L.B. ROGERS - Anal. Chem. - 1962, 34, 1 106.*

(9) *H.T. SMYTH - J. Amer. Ceram. Soc. - 1951, 34, 221.*

(10) *N. GERARD et G. WATELLE-MARION - Bull. Soc. Chim. - 1963, p. 2 631.*

(11) *B. BESSET et M. SOUSTELLE - Colloque Radiocristallographique "C.G.R.", Montpellier, Mars 1969.*

(12) *B. BESSET et M. SOUSTELLE - Bull. Soc. Chim. - 1969, 5, 1 448.*

(13) *WALLACE - Centr. Min. - 1910, 33 - d'après SCHEFFER (14)(43).*

(14) *F.E.C. SCHEFFER - Proc. Akad. Amsterdam - 1916, 18, 1 498.*

(15) *P.W. BRIDGMAN - Proc. Amer. Acad. - 1916, 52, 90.*

(16) *International Critical tables of numerical data - 5e edition, Mc. Graw-Hill - book company, New-York, 1928, Volume IV, p. 7-8.*

(17) *SMITH et EASTLACK - J. Amer. Chem. Soc. - 1916, 38, 1261, d'après (16).*

(18) *H.A. LEVY et S.W. PETERSON - J. Am. Chem. Soc. - 1953, 75, 1 536.*

(19) *K.J. RAO et C.N.R. RAO - J. Mater. Sci. - 1966, 1 (3), 238.*

(20) *C.H. PERRY et R.P. LOWNDES - J. Chem. Phys. - 1969, 51, 3 648.*

(21) *V. HOVI - Radiat. Eff. - 1970, 4 C-2, 67.*

(22) *H. MAURAS - C. R. Acad. Sci. - 1971, 272-C, 973.*

(23) *M. NATARAJAN, A.R. DAS et C.N.R. RAO - Trans. Faraday Soc. - 1969, 65(11), 3 081.*

(24) *R.W.G. WYCKOFF - "Crystal structures" 2e édition - John Wiley & sons - New-York - 1965, volume 1, p. 86, 88, 104.*

(25) *J. PÖYHÖNEN, K. MANSIKKA et K. HEISKANEN - Ann. Acad. Sci. Fenn. - 1964, A VI 168.*

(26) *V. HOVI, K. PAAVOLA et O. URVAS - Ann. Acad. Sci. Fenn. - 1968, A VI 291 d'après HOVI (21).*

(27) *S. JAAKOLA, J. PÖYHÖNEN et K. SIMOLA - Ann. Acad. Sci. Fenn. - 1968, A VI 295, d'après HOVI (21).*

(28) *WULFF et CAMERON - Z. Phys. Chem. - 1930, B 10, 347, d'après PASCAL (29).*

(29) *P. PASCAL - "Nouveau traité de Chimie Minérale" 2e édition - Masson - Paris 1956, T. X, p. 162, 163, 175.*

(30) *R. AUBY, M.J. BERNARD, M. MASSAUX - C. R. Acad. Sci. - 1966, 266-C, 425.*
M. BERNARD, P. CHAUME, M. MASSAUX - C. R. Acad. Sci. - 1967, 265-C, 1 136.

(31) *P. BARRIAC, M. MURAT et C. EYRAUD - Rev. Mater. Construct. Trav. Publ.- 1966, 606, 115.*
P. BARRIAC et M. MURAT - Bull. Soc. Chim. - 1968, 12, 4 772.

(32) *W.E. BLEICK - J. Chem. Phys. - 1934, 2, 160.*

(33) *M.N. SHARMA - Indian J. Phys. - 1969, 43(6), 358.*

(34) *B.V. EROFEEV et L.T. MENDELEEV - Ser. Fiz. Tekn. Nauk. - 1957, 1, 57.*

(35) *J. PÖYHÖNEN - Ann. Acad. Sci. Fenn. - 1960, A VI 58, d'après HOVI (21).*

(36) *A. SUZUKI et R. TUKUDA - Bull. Chem. Soc. Jap. - 1969, 42(7), 1 853.*

(37) *R.W. GRIMSCHAW, J. HARGREAVES et A.L. ROBERTS - Trans. Brit. Ceram. Soc. - 1956, 55, 36, d'après SUZUKI (36).*

(38) *A. SUZUKI et Y. KOTERA - Bull. Chem. Soc. Jap. - 1962, 35, 1 353, d'après SUZUKI (36).*

(39) *C. BARTLETT et J. LANGMUIR - J. Amer. Chem. Soc. - 1920, 43, 84, d'après PASCAL (29).*

(40) *LE BLANC et ROHLAND - Z. Phys. Chem. - 1910, 71, 214, d'après PASCAL (29).*

(41) *STAS - Untersuchungen über die Gesetze des Chemishen Proportionen U.S.W. übersetzt von ARONSTEIN 1867, S. 55, d'après SCHEFFER (43).*

(42) *LEHMANN - Zeitschr. f. Kryst. - 1885, 10, 321, d'après SCHEFFER (43).*

(43) *F.E.C. SCHEFFER - Proc. Akad. Amsterdam - 1916, 18, 446.*

(44) *V.K. HACHMEISTER - Z. anorg. Chem. - 1919, 109, 145.*

(45) *SMITH, EASTLACK et SCATCHARD - J. Amer. Chem. Soc. - 1919, 41, 1961, d'après (16).*

(46) *K. MANSIKKA et J. PÖYHÖNEN - Ann. Acad. Sci. Fenn. - 1962, A VI 118.*

(47) *FIZEAU - C. R. Acad. Sci. - 1867, 64, 314, d'après PASCAL (29).*

(48) *W.P. DAVY et F.G. WICK - Phys. Rev. - 1921, 17, 403.*

(49) *R.J. HAVIGHURST, E. MACK et F.C. BLACKE - J. Amer. Chem. Soc. - 1924, 46, 2 368.*

(50) *G. WAGNER et R. LIPPERT - Z. Phys. Chem. - 1936, 31 B, 263.*

(51) *Z. MORLIN et J. TREMMEL - Acta Phys. Acad. Sci. Hungar. - 1966, 21, 129.*

(52) *J.W. MENARY, A.R. UBBELOHDE et J. WOODWARD - Proc. Roy. Soc. - 1951, A 208, 158.*

(53) *J. PÖYHÖNEN et A. RUUSKANEN - Ann. Acad. Sci. Fenn. - 1964, A VI, 146.*

(54) *International Critical tables of numerical data, 5e edition - Mac Graw-Hill - book company - New-York, 1926, Volume I, p. 160.*

(55) *S. ZEMCZUZNY et F. RAMBACH - Z. anorg. Chem. - 1910, 65, 403, d'après PÖYHÖNEN (53)*

(56) *J. PÖYHÖNEN et K. MANSIKKA - Physik Kondensierten Materie - 1965, 3, 218.*

(57) *K.J. RAO, G.V. SUBBA RAO et C.N.R. RAO - Trans. Faraday Soc. - 1967, 63, 1 013.*

(58) *J.M. CHRISTIAN et D.W. LYNCH - J. Chem. Phys. - 1964, 40, 248.*

(59) *N.F. MOTT et P.W. GURNEY - "Electronic Processes in ionic crystals", 2e édition - Dover Publications, Inc. - New-York, 1948, p. 269.*

(60) *G.V. SUBBA, RAO, N. NATARAJAN et C.N.R. RAO - J. Amer. Ceram. Soc. - 1968, 51, 179.*

(61) *F.A. KRÖGER - "The chemistry of imperfect crystals"; 1° edition - North-Holland Publishing company - Amsterdam - 1964, p. 267 - p. 551 - p. 288.*

(62) *International critical tables of numerical data, 5° edition - Mac Graw-Hill book company - New-York - 1929 - Volume VI - p. 77.*

Vu.
Les membres du jury :

R. COHEN-ADAD

J. PARIS

M. SOUSTELLE

J. GILBERT

Vu et approuvé.
Le Directeur de l'U.E.R.
de

Le Directeur de l'U.E.R. de CHIMIE-BIOCHIMIE,

Vu et accordé le permis d'imprimer.
Lyon, le 22 février 1972

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

J. BOIDIN