

APPLICATION DE LA CALORIMETRIE AC A L'ETUDE DES TRANSITIONS A L'ETAT SOLIDE DES CRISTAUX PLASTIQUES

M. Barrio, J. Font, D. O. López, J. Muntasell et J. Ll. Tamarit

DEPARTMENT DE FISICA I ENGINYERIA NUCLEAR UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA DIAGONAL 647, 08028 BARCELONA, SPAIN

(Reçu le 12 juillet 1990)

In this work we give the specific heat values of different plastic crystals, determined by AC calorimetry are presented.

The heat capacity evolution during different types of solid transitions in these molecular crystals is compared. The influence of the kinetic of the transformation on the shape of this evolution can be seen.

Dans ce travail nous présentons nos premiers résultats des chaleurs spécifiques de différents cristaux plastiques obtenus avec un système de calorimétrie AC que nous avons mis au point préalablement [1]. Les mesures ont été faites en régime dynamique de températures, sur des échantillons en poudre, finement broyés et compactés. Jusqu'à présent la calorimétrie AC a été fondamentalement utilisée pour mesurer la capacité thermique de monocristaux [2, 3] ou de liquides [4, 5].

Nous montrons aussi les mesures thermiques en différentiel de la transition entre les phases solide cristallin et plastique des cristaux moléculaires étudiés.

Les résultats, qualitatifs et quantitatifs, nous apportent une information complémentaire à l'étude des transitions de phases à l'état solide des cristaux plastiques.

Expérimental

Dans un travail antérieur [1] on peut trouver la description détaillée de notre calorimètre AC ainsi qu'une simulation du système expérimental en programmation de température, moyennant un modèle de constantes localisées. Ce type de modèle a été fréquemment utilisé pour l'étude de systèmes de calorimétrie AC en régime isotherme [2, 6, 7].

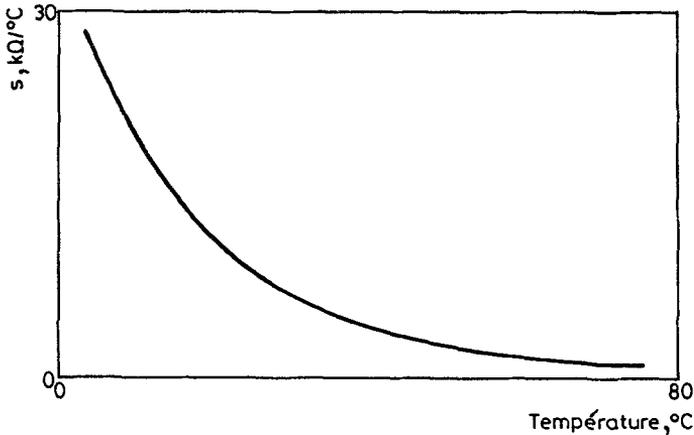


Fig. 1 Evolution de la sensibilité du thermistor en fonction de la température

Pour détecter les oscillations de température de l'échantillon, dans les mesures de chaleur spécifique, nous avons utilisé un thermistor (modèle 196-204 QAG-001 de Fenwall Electronics, série standard) qui présente une surface de contact de 0.7 mm² et une constante de temps de 10 s. Dans la figure 1 on montre l'évolution de la sensibilité du thermistor entre 0° et 80°, en fonction de la température.

Selon [1], l'équation (1) permet obtenir les valeurs de la chaleur spécifique à partir de l'amplitude ΔT_{ac} des oscillations de la température de l'échantillon:

$$\frac{1}{\Delta T_{ac}^2} = \frac{w^2}{\dot{Q}_{ac}^2} C^2 + \frac{P^2}{\dot{Q}_{ac}^2} \quad (1)$$

étant C la capacité thermique totale (échantillon plus addenda), \dot{Q}_{ac} le composant alternatif de la puissance qui arrive à l'échantillon, w la fréquence

angulaire et P la conductance du couplage thermique entre échantillon et thermostat.

La valeur de la chaleur spécifique c de l'échantillon est obtenue par la suivante relation:

$$C = C_{add} + mc \quad (2)$$

étant C_{add} la capacité thermique des addenda et m la masse de l'échantillon.

Pour déterminer \dot{Q}_{ac} et C_{add} nous avons fait un étalonnage du système expérimental avec SiC, suivant le protocole décrit préalablement [1]. On a effectué cet étalonnage en régime isotherme à deux températures différentes (25° et 75°) avec 4 masses de SiC comprises entre 50 mg et 200 mg. Les fréquences employées ont été 18, 20, et 22 mHz. A partir de l'ajustement linéal de $(1/\Delta T_{ac})^2$ en fonction de w^2 et utilisant les valeurs de la chaleur spécifique du SiC de la bibliographie [8], nous avons obtenu \dot{Q}_{ac} et C_{add} . On n'a pas observé différences significatives entre les valeurs de ces paramètres à 25° et 75° et conséquemment on a déterminé les suivantes valeurs moyennes pour les mêmes:

$$\dot{Q}_{ac} = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ W}$$

$$C_{add} = 0.164 \text{ J/K} \quad (3)$$

Pour les mesures en régime dynamique de température on a travaillé avec une seule fréquence (22 mHz). Cela nous a permis d'obtenir une évolution "continue" de la chaleur spécifique en fonction de la température. Pour la détermination du paramètre P , nécessaire pour calculer la capacité thermique de l'équation (1), on a effectué deux mesures en isotherme, à deux températures, au début et à la fin de chaque mesure en régime dynamique, en utilisant trois fréquences (18, 20 et 22 mHz). La valeur de P à chaque température a été obtenue, en première approximation, par interpolation linéale de celles qu'on a déterminé aux mesures à température constante.

Les mesures thermiques en différentiel ont été réalisées avec un calorimètre de flux déjà décrit [9]. Les éléments détecteurs du signal thermique (Melcor FC 06-32-06L), placés en opposition, présentent une évolution de la sensibilité avec la température qui peut être exprimée par l'équation:

$k \text{ (mV/W)} = 374.55 + 1.14785 \cdot T \text{ (}^\circ\text{C)} - 0.00986 \cdot T \text{ (}^\circ\text{C)}^2 \quad (4)$
valable entre -80° et 100° .

On a travaillé avec une vitesse de chauffage de 0.5 K/min et des échantillons de 10 mg de masse, environ, pour les mesures de signal différentiel et de 1 K/h et 100 mg pour celles de chaleur spécifique. Le temps d'échantillonnage étant de 3 s (dans les mesures par calorimétrie AC) fait que le nombre de points par période soit au moins de 15. Cela fait possible la détermination d'une valeur de chaleur spécifique en programmation de température chaque 6 mK.

Résultats

On a fait quatre types différents de mesures de chaleur spécifique en régime dynamique: a) dans une région monophasée solide cristallin d'un alliage binaire b) au long d'une transition isotherme d'un composé c) à travers d'un palier invariant d'un système binaire et d) à travers d'un fuseau correspondant à la transition d'une phase solide cristallin à une autre plastique d'un alliage binaire. Pour le système étudié dans le premier cas nous avons fait aussi des mesures à température constante avec des alliages de différente concentration.

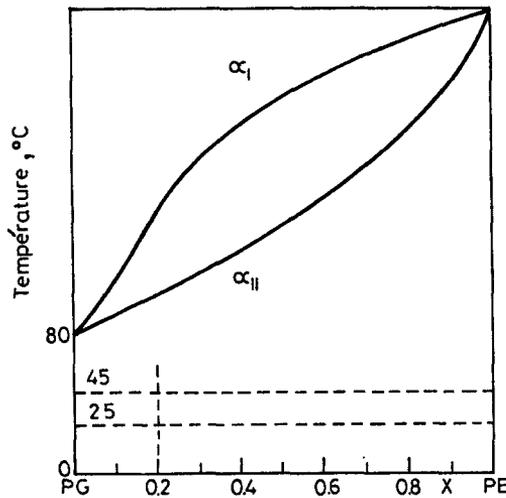


Fig. 2 Schéma du diagramme de phases PE/PG

a) Nous avons étudié le système Pentaéritritol (PE)/Pentaglicérine (PG) dans l'intervalle de 25° à 45°. Dans la figure 2 on peut voir un schéma du diagramme de phases de ce système binaire. Dans la région étudiée tous les alliages présentent une structure cristalline de type quadratique (α II) [10].

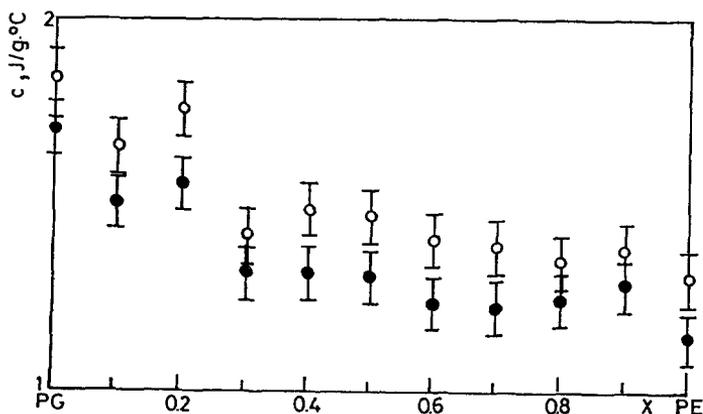


Fig. 3 Chaleurs spécifiques des alliages PE/PG à 25°C (•) et 45°C (o)

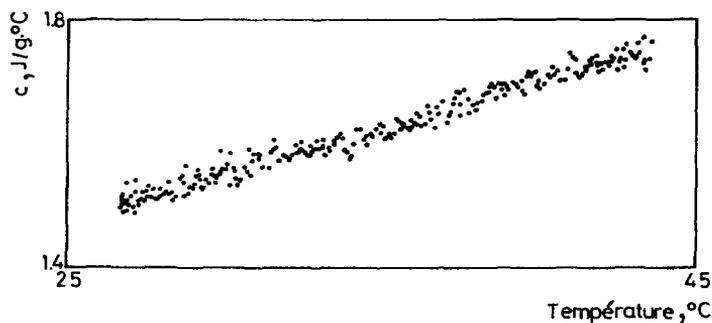


Fig. 4 Evolution de la chaleur spécifique de l'alliage PE_{0.20}PG_{0.80} entre 25°C et 45°C

Les valeurs des chaleurs spécifiques des alliages, déterminées en régime isotherme à 25° et 45° se représentent dans la figure 3.

Cette figure nous montre une différence de valeurs pour toutes les concentrations parfaitement cohérente avec la température. Ces valeurs se correspondent avec ceux qu'on peut trouver dans la bibliographie [11, 12].

Dans la figure 4 nous représentons l'évolution de la chaleur spécifique de l'alliage de fraction molaire 0.20 de PE, obtenue en régime dynamique de température entre 25° et 45°.

Les valeurs extremums de la chaleur spécifique, de la figure 4, sont en bon accord avec ceux de la figure 3 pour le même alliage. Ce fait-là nous indique la validité du protocole utilisé dans les mesures en programmation de température.

b) On a étudié la transition isotherme entre les phase solide cristallin et plastique de deux composés: le Neopentilglycol et le 2-methyl-2-nitro-1-propanol. Les valeurs de la chaleur spécifique, ainsi que les thermogrammes

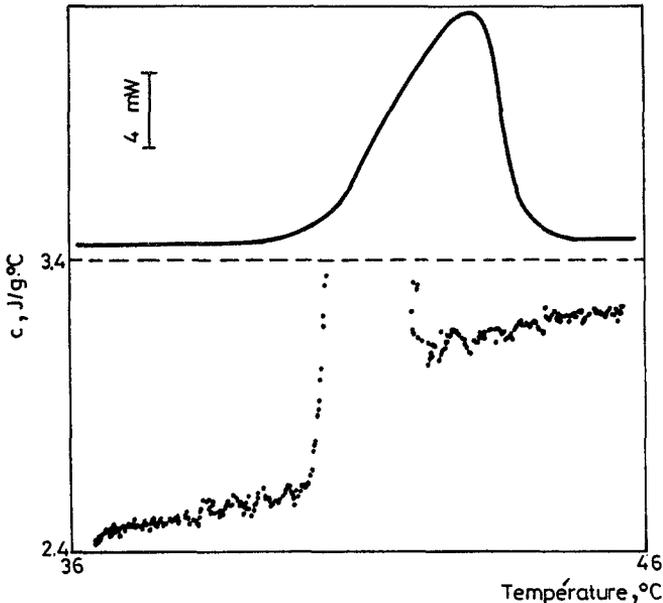


Fig. 5 Thermogrammes d'analyse thermique différentielle et de chaleur spécifique correspondants à la transition phase solide cristallin \rightarrow phase plastique du NPG

de la transition déterminés par calorimétrie différentielle, se montrent dans les figures 5 et 6.

Sur celles-ci on peut voir l'accroissement brusque de la chaleur spécifique, caractéristique d'une transition isotherme. Nous avons calculé en première approximation, la variation d'enthalpie de la transition, en multipliant la différence entre les chaleurs spécifiques des phases solide cristallin et plastique par une température intermédiaire de la transformation. Les résultats obtenus, 126 J/g pour le NPG et 118 J/g pour le 2-méthyl-2-nitro-1-propanol, sont en bon accord avec ceux que nous avons déterminé par calorimétrie différentielle (131.5 J/g et 125.9 J/g pour le NPG [13] et le 2-méthyl-2-nitro-1-propanol respectivement).

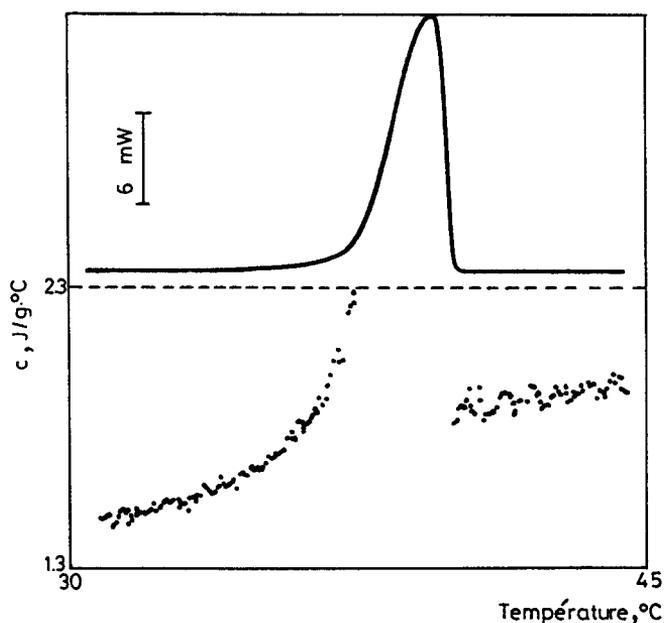


Fig. 6 Thermogrammes d'analyse thermique différentielle et de chaleur spécifique correspondants à la transition phase solide cristallin \rightarrow phase plastique du 2-méthyl-2-nitro-1-propanol

Dans la figure 7 on peut voir les oscillations de température du NPG obtenues dans les mesures de capacité thermique. Cette figure nous montre la diminution de l'amplitude de l'oscillation au cours de la transition, due à l'accroissement de la chaleur spécifique de l'échantillon (voir équation 1), ainsi que l'évolution de la température moyenne de l'échantillon.

c) Le palier invariant étudié correspond au passage d'un domaine de démixion monoclinique - quadratique ($\alpha_{II} + \beta_{II}$) à un autre, cubique centré en faces - quadratique ($\alpha_{II} + \beta_{II}$), d'un alliage PE/NPG de fraction molaire 0.10 de PE [14]. Le schéma du diagramme de phases de système binaire est représenté dans la figure 8.

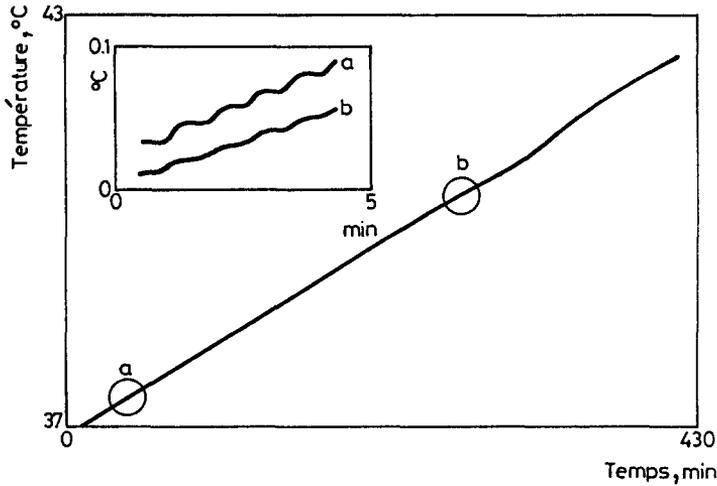


Fig. 7 Evolution de la température de l'échantillon au cours de la transition phase solide cristallin → phase plastique du NPG, obtenue dans les mesures de chaleur spécifique

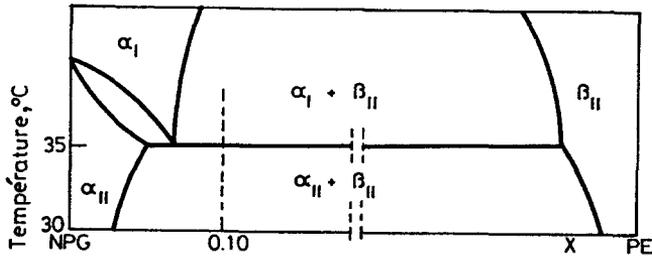


Fig. 8 Schéma du diagramme de phases PE/NPG

Les thermogrammes d'analyse thermique différentielle et de chaleur spécifique de cet alliage se montrent dans la figure 9.

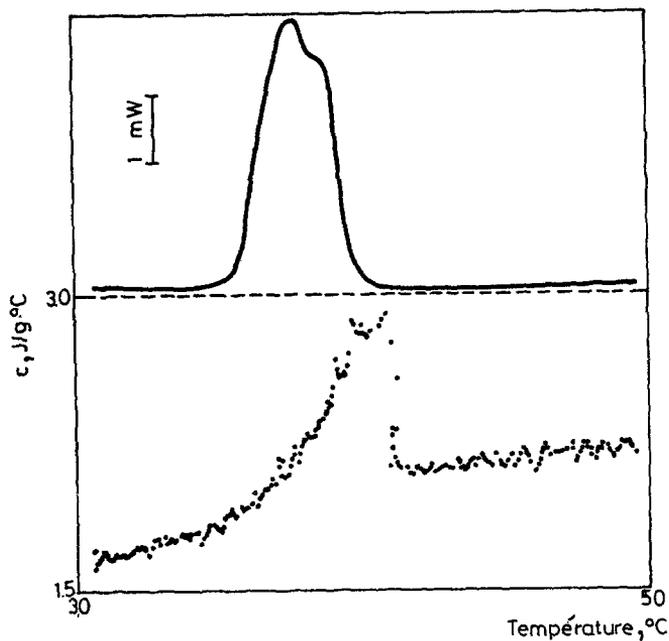


Fig. 9 Thermogrammes d'analyse thermique différentielle et de chaleur spécifique correspondants à la transition à travers d'un palier invariant de l'alliage $PE_{0.10}NPG_{0.90}$

Pendant la transition, une part de l'échantillon ne transforme pas (phase β_{II}). En conséquence l'évolution de la chaleur spécifique est moins brusque si

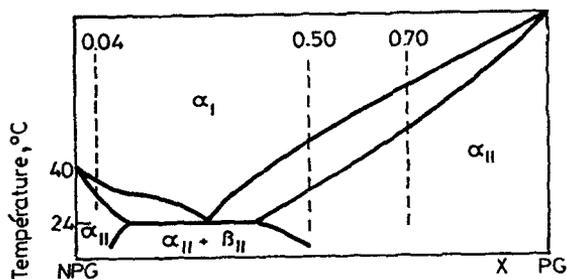


Fig. 10 Schéma du diagramme de phases PG/NPG

l'on la compare avec celle d'une transition isotherme d'un composé (comparer figures 5 et 6 avec 9).

d) Les mesures à travers d'un fuseau ont été faites sur trois alliages du système PG/NPG, avec des fractions molaires de PG de 0.04, 0.50 et 0.70. Le schéma du diagramme de phases de ce système se montre dans la figure 10.

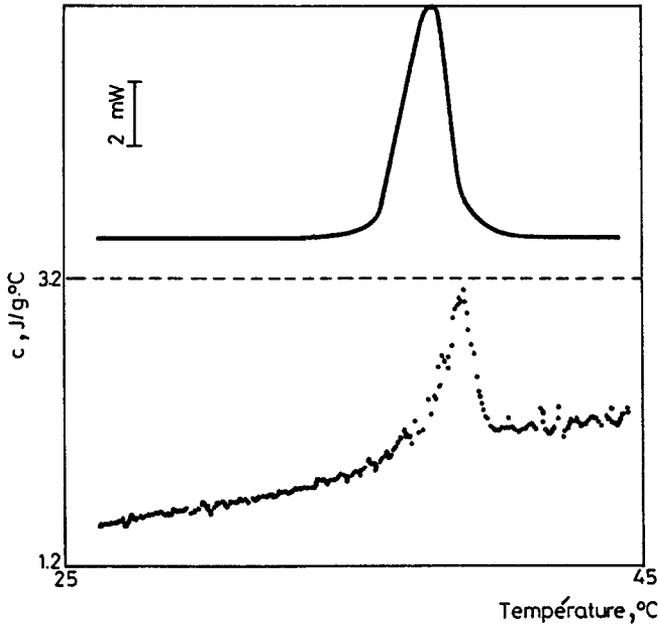


Fig. 11 Thermogrammes d'analyse thermique différentielle et de chaleur spécifique correspondants à la transition phase solide cristallin \rightarrow phase plastique de l'alliage $\text{PG}_{0.04}\text{NPG}_{0.96}$

La transition étudiée correspond au passage d'une phase monoclinique, α_{II} , (cas de l'alliage de fraction molaire 0.04 de PG) ou quadratique, β_{II} , (pour les autres alliages) à une phase cubique centrée en faces, αI [13].

Les thermogrammes d'analyse thermique différentielle et de chaleur spécifique des trois alliages se représentent dans les figures 11, 12 et 13.

Etant donné que pour les alliages de fraction molaire 0.50 et 0.70 de PG, l'intervalle de températures compris par la transition est grand, les variations de chaleur spécifique au long du fuseau ont lieu de forme assez lente. Par contre le fuseau correspondant à l'alliage $\text{PG}_{0.04}\text{NPG}_{0.96}$ est très étroit et en conséquence le thermogramme de la chaleur spécifique est beaucoup plus semblable à celui d'une transition isotherme d'un composé.

L'influence de la cinétique de la transformation est montrée de forme très claire dans la figure 14 qui correspond à la transition, phase plastique → phase solide cristallin, de l'alliage de fraction molaire 0.04 de PG.

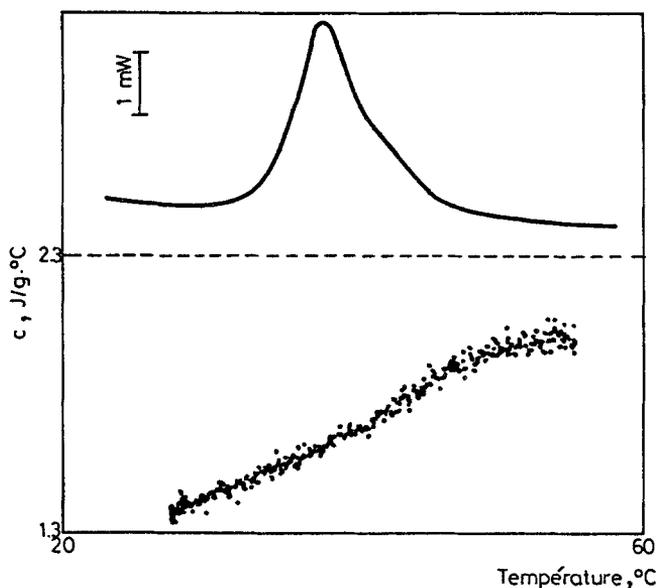


Fig. 12 Thermogrammes d'analyse thermique différentielle et de chaleur spécifique correspondants à la transition phase solide cristallin → phase plastique de l'alliage $\text{PG}_{0.50}\text{NPG}_{0.50}$

Au refroidissement, à cause du phénomène de l'hystérésis thermique, l'échantillon se trouve hors de l'équilibre et la transition a lieu dans un intervalle de températures très étroit. Conséquemment les variations de chaleur spécifique dans la transformation sont très rapides.

Finalement, si l'on compare les évolutions données par les figures 13 et 14 on peut voir que les valeurs de la chaleur spécifique des phases solide cristallin et plastique obtenues au chauffage et au refroidissement sont les mêmes.

Conclusions

Les mesures que nous avons fait par calorimétrie AC montrent qu'il est possible d'obtenir valeurs de chaleur spécifique d'échantillons en poudre avec la même résolution que dans les mesures sur monocristaux ou liquides.

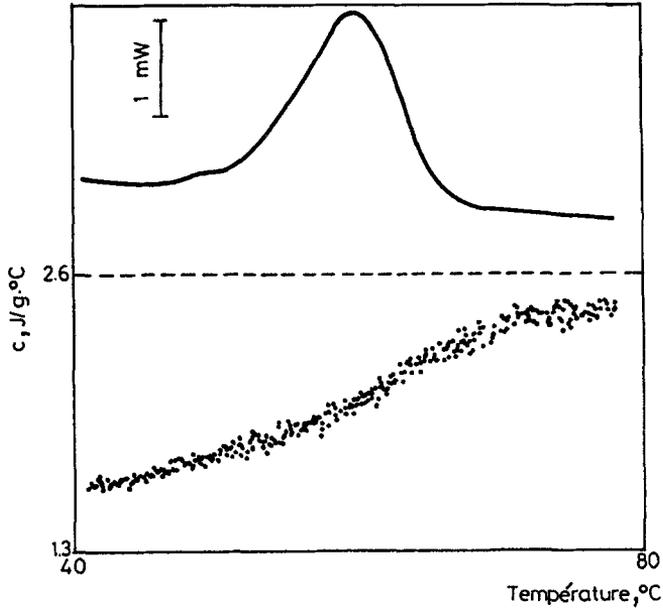


Fig. 13 Thermogrammes d'analyse thermique différentielle et de chaleur spécifique correspondants à la transition phase solide cristallin \rightarrow phase plastique de l'alliage PG_{0.70}NPG_{0.30}

Dans des travaux antérieurs [15, 16] on avait montré qu'en utilisant vitesses de programmation de température suffisamment petites, le signal différentiel reproduit, avec bonne approximation, la forme de l'évolution de la chaleur spécifique avec la température. Dans le présent travail on a déterminé en plus les valeurs absolues des chaleurs spécifiques par calorimétrie AC, en régime dynamique de températures. L'accord entre les résultats obtenus en régimes isotherme et dynamique montre la validité du protocole suivi dans les mesures en programmation de température.

D'autre part les mesures en régime dynamique ont apporté une information qualitative sur l'évolution de la chaleur spécifique, qui permet distinguer différents types de transitions. Cette information peut représenter une

aide très importante dans l'étude et l'établissement de diagrammes de phases d'alliages moléculaires.

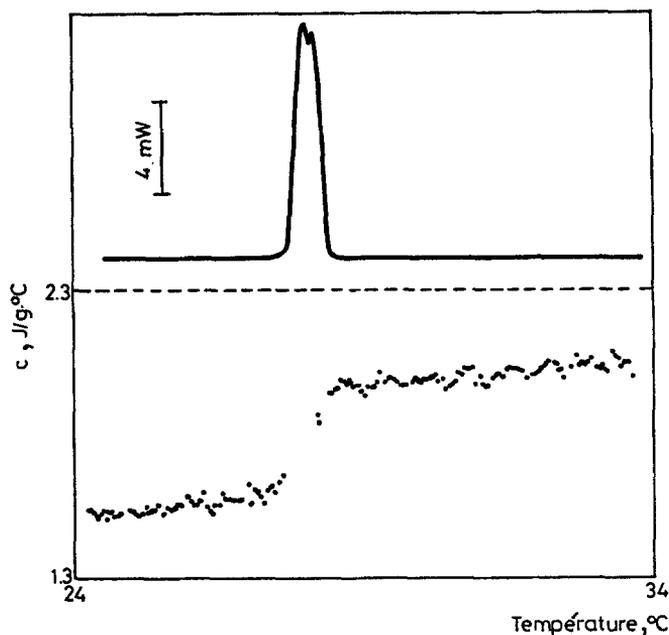


Fig. 14 Thermogrammes d'analyse thermique différentielle et de chaleur spécifique correspondants à la transition phase plastique → phase solide cristalline de l'alliage PG_{0.04}NPG_{0.96}

* * *

Ce travail a été supporté par la C. I. C. Y. T. (projet n° 89000988).

Références

- 1 M. Barrio, J. Font, J. Muntasell et J. Ll. Tamarit, *J. Thermal Anal.*, (à paraître).
- 2 C. W. Garland, *Thermochim. Acta*, 88 (1985) 127.
- 3 C. W. Garland et J. D. Baloga, *Phys. Rev.*, B16 (1977) 331.
- 4 C. C. Huang et J. M. Viner, *Phys. Rev.*, A25 (1982) 3385.
- 5 I. Hatta et A. J. Ikushima, *J. Appl. Phys. Jpn.*, 20 (1981) 1995.
- 6 C. A. Schantz et D. L. Johnson, *Phys. Rev.*, A17 (1978) 1504.
- 7 G. B. Kasting, K. J. Lushington et C. W. Garland, *Phys. Rev.*, B22 (1980) 321.
- 8 J. H. Perry, dans *Chemical Engineers' Handbook* édité par McGraw-Hill Book Company, New York 1974.

- 9 E. Rojas, J. Salan, E. Cesari, J. Font, J. Muntasell et J. Ll. Tamarit, *Thermochim. Acta*, 119 (1987) 301.
- 10 M. Barrio, J. Font, J. Muntasell, J. Ll. Tamarit, N. B. Chanh et Y. Haget, *J. Chim. Phys.* (à paraître).
- 11 D. K. Benson, R. W. Burrows et J. D. Webb, *Solar Energy Materials*, 13 (1986) 133.
- 12 I. Nitta, S. Seki et M. Momotani, *Proc. Japan Acad.*, 26(9) (1950) 25.
- 13 J. Ll. Tamarit, Thèse, Barcelona (1988).
- 14 J. Font, D. O. López, J. Muntasell et J. Ll. Tamarit, *Mat. Res. Bull.*, 24 (1989) 1251.

Zusammenfassung — Mittels AC-Kalorimetrie wurde die spezifische Wärme verschiedener Platkristalle bestimmt. Weiterhin wurde die Entwicklung der Wärmekapazität während verschiedenartiger Feststoffumwandlungen dieser Molekülkristalle miteinander verglichen. Der Einfluß der Kinetik der Umwandlung auf die Form dieser Entwicklung wurde gezeigt.