

## DESHYDRATATION DE L'ALUN D'AMMONIUM II. Interprétation des résultats expérimentaux

*F. Mauss*<sup>1</sup>, *M. Murat*<sup>3</sup>, *J. M. Missiaen*<sup>2</sup> et *B. Guilhot*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CRESA Centre SPIN Ecole des Mines de Saint-Etienne

<sup>2</sup>LTPCM ENSEE de Grenoble

<sup>3</sup>GEMPPM URA CNRS 341 INSA de Lyon, France

(Reçu le 15 Février 1996)

### Abstract

The formation of the two kinds of partially dehydrated amorphous alum can be explained by the water vapour gradient which appears within the sample during dehydration and by existence of a critical water pressure  $P_c$  at the reaction interface. The mechanisms of dehydration at "low" and "high" pressure are described.

**Keywords:** alum, ammonium alum, amorphous solid, dehydration

### Introduction

L'étude expérimentale de la déshydratation sous pression d'argon nous a conduit à l'hypothèse de la formation d'un mélange de 2 types d'alun amorphe que nous avons dénommés amorphe "faible" et "forte" pression [1]. Dans cet article nous donnons une interprétation de ces résultats expérimentaux.

### Evolution du rapport d'alun amorphe "faible" et "forte" pression en fonction de la pression d'argon

Le solide amorphe à 160°C obtenu par déshydratation sous pression intermédiaire se décompose en alun anhydre en donnant quelles que soient les conditions ultérieures de pression un pic endothermique vers 220°C et un pic exothermique vers 285°C [1].

La présence simultanée de ces 2 pics semble indiquer que ce solide amorphe est un mélange d'amorphe "faible" et "forte" pression.

Pour chaque pression d'argon exercée, nous pouvons déterminer les fractions:

$$x_1 = \frac{\Delta H_1(P)}{\Delta H_1}$$

et

$$x_2 = \frac{\Delta H_2(P)}{\Delta H_2}$$

où:  $\Delta H_1(P)$ : mesure de l'intensité du pic exothermique à 285°C sous la pression  $P$ ,  $\Delta H_2(P)$ : mesure de l'intensité du pic endothermique à 220°C sous la pression  $P$ ,  $\Delta H_1$ : variation d'enthalpie observée au cours de la transformation de l'amorphe "faible" pression en anhydre,  $\Delta H_2$ : variation d'enthalpie observée au cours de la transformation de l'amorphe "forte" pression en anhydre (en  $\text{kJ mole}^{-1}$  d'alun).

Ces fractions représentent les fractions d'amorphe "faible" et "forte" pressions.

Expérimentalement, nous montrons que quelle que soit la pression d'argon  $P$  exercée, il se forme un mélange en vérifiant que  $x_1 + x_2 = 1$ . L'évolution du pourcentage d'amorphe "faible" et "forte" pressions est représentée sur la figure 1.

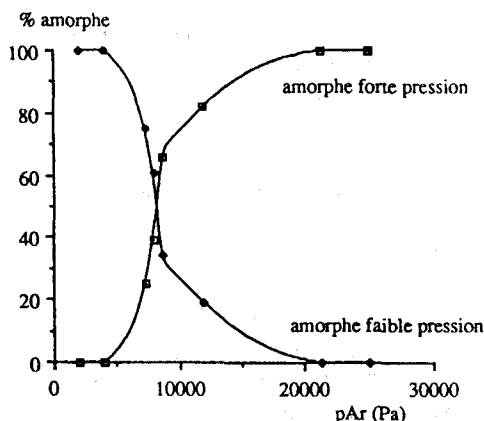


Fig. 1 Evolution du pourcentage d'amorphe "faible" et "forte" pression d'argon en fonction de la pression d'argon statique

## Origine de la formation des 2 types d'alun amorphe

Afin d'interpréter le rôle de la pression d'argon, nous avons analysé, par diffraction des rayons X, la surface et le coeur de produits cuits à 160, 260 et 360°C sous différentes pressions d'argon:

- Sous "faible" pression, il n'y a pas de différence de composition entre le coeur et la surface des grains. En effet, à 160 et 260°C, la totalité du produit est amorphe. A 360°C, l'intégralité de l'échantillon est de l'alun anhydre cristallisé.
- Sous pression intermédiaire, il existe une différence de composition entre le coeur et la surface des grains d'alun cuits à 260°C de même qu'entre le pro-

duit du fond et celui de la surface de la nacelle. L'analyse des échantillons obtenus à cette température pour plusieurs pressions intermédiaires indique que l'anhydre cristallisé n'apparaît en surface des grains que pour une pression d'argon d'environ 10640 Pa contre 7980 Pa pour le coeur des grains (figure 2). On peut en déduire que l'amorphe "forte" pression se forme préférentiellement au coeur des grains, et au fond de la nacelle, puisque l'anhydre cristallisé à 260°C provient de l'amorphe "forte" pression.

- Sous forte pression, la surface et le coeur des grains cuits à 260 et 360°C présentent sensiblement la même quantité d'anhydre cristallisé.

La vingtaine de milligrammes d'alun disposée dans une nacelle de TG-DSC correspond à un empilement de 5 à 6 grains d'alun d'environ 1 à 2 mm de diamètre. Au sein de l'échantillon, se crée au cours de la déshydratation un gradient de pression de vapeur d'eau intra- et intergranulaire. Dans le cas de grains initiaux compacts, les modèles montrent que l'écart de pression de vapeur d'eau  $\Delta P$  en régime stationnaire entre l'extérieur de l'échantillon et l'interface réactionnelle est dû essentiellement à la diffusion intergranulaire [3].  $\Delta P$  augmente avec la vitesse de réaction, la profondeur  $z$  et la pression d'argon  $P$  (par l'intermédiaire du coefficient de diffusion en phase gazeuse  $D_e$ ).

En supposant l'apparition d'un état "liquide" pour une pression de vapeur d'eau critique  $P_c$  à l'interface réactionnelle:

- aux "faibles" pressions d'argon,  $D_e$  est très grand et  $\Delta P$  est tel que la pression de vapeur d'eau en tout point du grain reste inférieure à  $P_c$ . Il n'y a pas passage par l'état "liquide".

- aux pressions intermédiaires d'argon,  $D_e$  est plus faible. Au début de la réaction, la vitesse de réaction est faible (ceci est lié au fait que la température est la plus basse en début de réaction) et  $\Delta P$  est tel que la pression de vapeur d'eau est partout inférieure à  $P_c$ . Puis la vitesse de réaction augmente lorsque la température augmente. A partir d'une certaine vitesse le gradient  $\Delta P$  au fond de la nacelle (là où il est maximal) augmente et la pression de vapeur d'eau devient supérieure à  $P_c$ . L'interface réactionnelle est à une position  $r_0$  à l'intérieur des grains. L'état liquide apparaît alors à l'interface pour tous les grains du fond de la nacelle. Lorsque la vitesse continue d'augmenter  $\Delta P$  est tel que la pression de vapeur d'eau devient supérieure à  $P_c$  à la profondeur  $z$ : l'état liquide apparaît à cette profondeur  $z$ , pour une position de l'interface plus proche du coeur (voir schéma ci-dessous). Après le maximum de vitesse, le gradient de pression à la profondeur  $z$  va diminuer jusqu'à ce que la pression de vapeur d'eau descende en dessous de  $P_c$ . L'état "liquide" disparaît alors, d'abord pour les grains plus proches du haut du creuset, pour finir par les grains au fond du creuset. Ceci explique donc la raison pour laquelle il se forme préférentiellement de l'amorphe "forte" pression au fond de la nacelle et au coeur des grains.

– aux "fortes" pressions d'argon,  $D_e$  est très petit, donc  $\Delta P$  est très grand: l'état "liquide" apparaît plus tôt et disparaît plus tard. Il ne se forme quasiment que de l'amorphe "forte" pression.

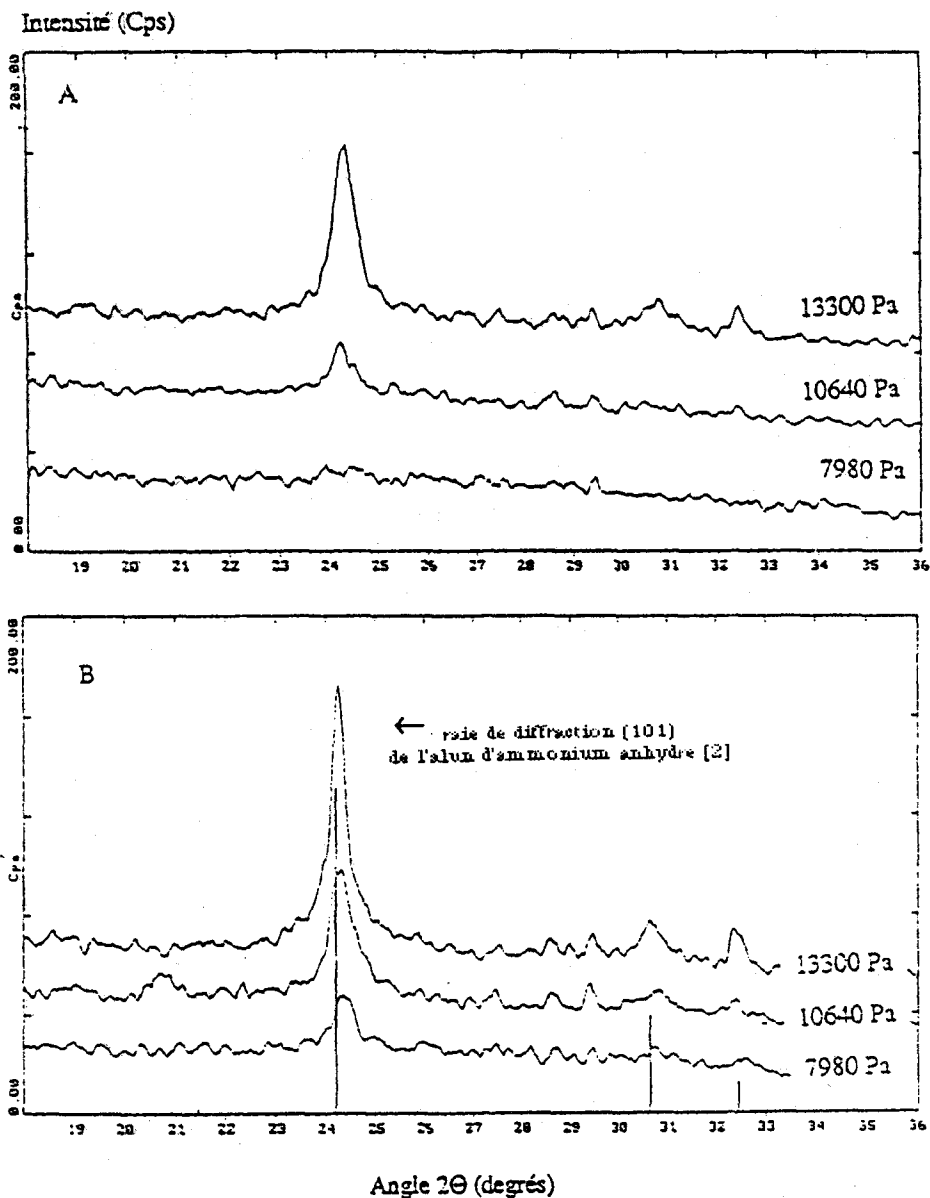
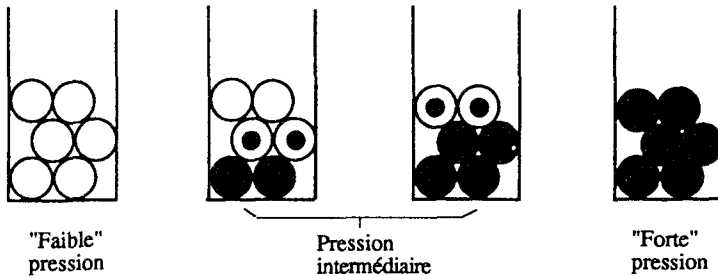


Fig. 2 Diffractogrammes de rayons X d'alun déshydraté à 260°C sous pression intermédiaire d'argon (7980, 10640 et 13300 Pa), A: analyse en surface des grains, B: analyse au coeur des grains

Schématiquement:



■ Partie du grain d'alun où la pression à l'interface dépasse la pression critique

## Autres paramètres influençant la formation d'un mélange des 2 types d'alun amorphe et interprétation

### *Influence de la granulométrie*

La dimension des grains d'alun initiaux est réduite par broyage. Après avoir vérifié que ce procédé ne modifie pas la phase initiale, nous conservons une tranche granulométrique inférieure à  $30\ \mu\text{m}$ . Cet alun broyé (20 mg) est décomposé sous 7980 Pa d'argon en TG-DSC. La comparaison de la courbe thermoanalytique obtenue avec celle de l'alun non broyé (figure 3) indique que le pic vers  $210^\circ\text{C}$  caractéristique de l'amorphe "forte" pression a disparu. Ces expériences sont confirmées par ATD et indiquent que le broyage favorise la formation d'amorphe "faible" pression au cours de la déshydratation.

### *Influence de la vitesse de montée en température*

L'alun non broyé (20 mg) est déshydraté sous pression intermédiaire (7980 Pa) d'argon à 2 vitesses de montée en température (figure 4). L'augmentation de la vitesse de montée en température entraîne l'augmentation d'intensité du pic endothermique vers  $220^\circ\text{C}$ . Le phénomène est également observé en ATD et montre que l'augmentation de vitesse favorise la formation d'amorphe "forte" pression.

### *Influence de la quantité de produit*

Trois quantités d'alun non broyé (10, 31 et 53 mg) sont déshydratés en TG-DSC à la vitesse de montée en température de  $5^\circ\text{C}\ \text{min}^{-1}$  sous 7980 Pa d'argon (figure 5).

L'augmentation de la masse d'alun favorise la formation d'amorphe "forte" pression au détriment de l'amorphe "faible" pression. Par ATD, il est également possible de vérifier que l'augmentation de la prise d'essai a le même effet que ci-dessus.

## Interprétation et discussion

### Influence de la granulométrie

En réduisant la dimension des grains, la diffusion intragranulaire est favorisée tandis que la diffusion intergranulaire n'est pratiquement pas modifiée. Donc globalement, la diffusion de la vapeur d'eau au sein des pores de l'échantillon se fait plus facilement. Le gradient de pression de vapeur d'eau créé au sein d'un produit broyé est inférieur à celui d'un solide non broyé, ce qui explique la formation d'amorphe "faible" pression.

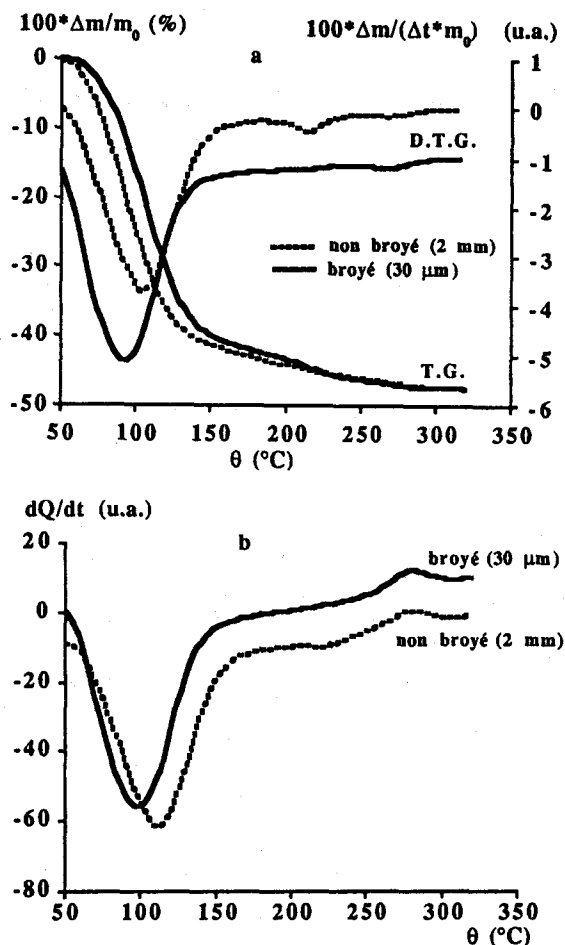


Fig. 3 Influence de la granulométrie sur la déshydratation de l'alun sous pression intermédiaire d'argon (7980 Pa); a: Perte de masse et dérivée de la perte de masse en fonction de la température, b: Flux de chaleur en fonction de la température

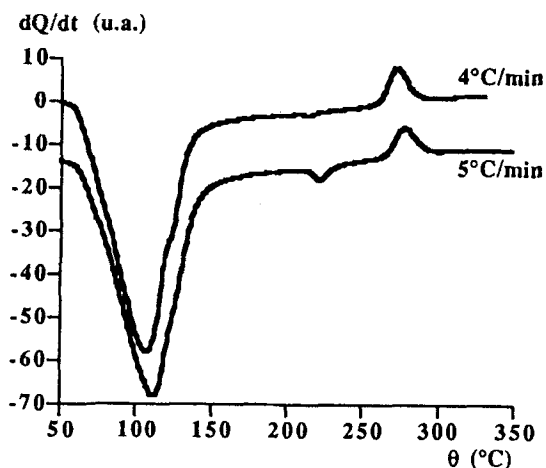


Fig. 4 Influence de la vitesse de montée en température sur la déshydratation de l'alun sous pression intermédiaire d'argon (7980 Pa). Flux de chaleur en fonction de la température

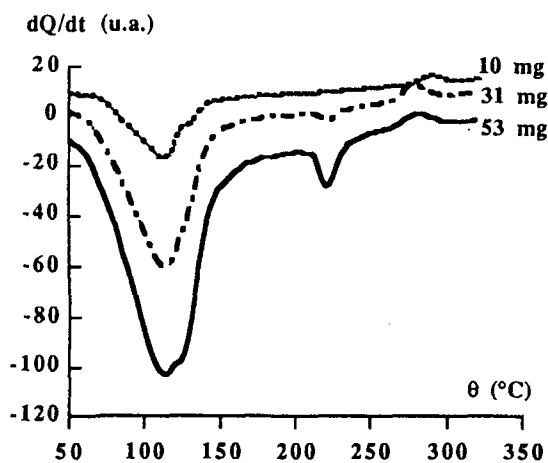


Fig. 5 Influence de la quantité de produit sur la déshydratation de l'alun sous pression intermédiaire d'argon (7980 Pa). Flux de chaleur en fonction de la température

### *Influence de la vitesse de montée en température*

L'augmentation de la vitesse de montée en température entraîne l'augmentation de la vitesse de déshydratation. La conséquence est un gradient de pression de vapeur d'eau intragranulaire et intergranulaire plus élevé qui favorise la formation d'amorphe "forte" pression.

### *Influence de la quantité de produit*

L'influence de la quantité d'alun non broyé se traduit par la variation de l'épaisseur de la couche de produit. Lorsque cette épaisseur augmente le gradient de pression de vapeur d'eau intergranulaire est augmenté. Globalement, le gradient de pression de vapeur d'eau au sein de l'échantillon est plus élevé et par conséquent la quantité d'amorphe "forte" pression est plus importante.

Nous venons de montrer que la formation d'amorphe "faible" ou "forte" pression est un phénomène très sensible aux conditions expérimentales. Ceci semble indiquer l'existence d'une "pression critique". Schématiquement, en-dessous de cette "pression critique", le produit ne se déshydraterait qu'en amorphe "faible pression". Au-dessus, il y aurait formation de l'amorphe "forte" pression.

### **Mécanismes de déshydratation de l'alun. Interprétation du rôle de la pression d'argon**

Dans cette partie, nous chercherons à interpréter le rôle de la pression d'argon sur le type de déshydratation observé expérimentalement, à savoir:

1. Les amorphes obtenus sous "faible" et sous "forte" pressions d'argon ont une température de cristallisation, et une teneur en eau à la cristallisation qui sont différentes, mais qui ne dépendent pas de la pression d'argon dans chacun des cas limites.

2. La déshydratation sous "forte" pression d'argon conduit, à un certain stade du processus, à la formation d'un état "liquide".

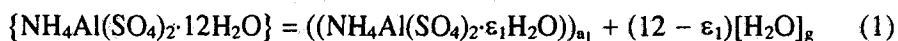
3. Sous pression intermédiaire d'argon, on observe un mélange des 2 types d'amorphes.

Nous écrirons les réactions sous forme globale (non élémentaire).

On notera entre  $\langle \rangle$  les phases cristallisées, que l'on suppose à teneur en eau constante, et entre  $( )_a$  la phase amorphe, pour rappeler qu'il s'agit d'une solution d'eau dans une structure amorphe de l'alun. Les phases gazeuses et liquides sont respectivement notées  $[ ]_g$  et  $( )_l$ .

#### *Déshydratation sous "faible" pression d'argon (Mécanisme $M_1$ )*

- Formation d'un amorphe " $a_1$ " (amorphe "faible" pression) avec dégagement d'eau gazeuse



Rappelons que cette écriture est globale, et que les coefficients  $\varepsilon_1$  et  $(12 - \varepsilon_1)$  ne sont pas des coefficients stoechiométriques, mais résultent de



l'équilibre entre la phase amorphe et la vapeur d'eau, et dépendent de la pression de vapeur d'eau à l'interface réactionnelle.

Au fur et à mesure que la réaction évolue, la pression de vapeur d'eau à l'interface réactionnelle augmente (au moins dans un premier temps). La valeur de  $\varepsilon_1$  augmente alors. Si au cours de la réaction, la pression de vapeur d'eau ne dépasse jamais la pression de vapeur saturante à la température considérée, ou la pression critique de formation d'une phase amorphe plus riche en eau, alors l'écriture (1) décrit bien la réaction de décomposition à tout instant. Seule la valeur de  $\varepsilon_1$  évolue au cours de la réaction. Dans le cas contraire, il faudra envisager un autre mécanisme (voir plus loin).

- Evolution de la composition de l'amorphe avec la température (perte d'eau progressive sans changement de phase)

Après la fin de la première étape de déshydratation (formation de l'amorphe), l'eau diffuse dans l'enceinte et la pression de vapeur d'eau tend vers une valeur constante imposée par les conditions expérimentales (masse de produit, taille de l'enceinte, température du point froid). L'équilibre de l'amorphe avec la vapeur d'eau impose alors une diminution de la teneur en eau de l'amorphe lorsque la température augmente, que l'on peut schématiser entre la température de décomposition et la température de cristallisation:



- Cristallisation de l'amorphe en anhydre



Les valeurs de  $\varepsilon_{\text{c}_1}$  et de la température de cristallisation  $T_{\text{c}_1}$  ne dépendent que de la pression de vapeur d'eau dans l'enceinte.

### *Déshydratation sous "forte" pression d'argon (Mécanismes $M_2$ et $M_2'$ )*

Sous "forte" pression d'argon, il se forme un état "liquide". Cet état "liquide" peut provenir:

- soit de l'eau de décomposition qui condenserait,
- soit de l'amorphe formé, qui serait "liquide" au-delà d'une certaine pression de vapeur d'eau à l'interface

(nous éliminons l'hypothèse d'une fusion congruente du produit de départ, l'alun à 12 moles d'eau, car celle-ci donnerait lieu à un signal endothermique sans perte de masse, ce qui n'a jamais été observé en TG-DSC).

### Formation d'eau liquide (Mécanisme $M_2$ )

Lorsque la pression de vapeur d'eau à l'interface réactionnel dépasse la pression de vapeur saturante, la réaction produit de l'eau liquide:

- Formation d'un amorphe " $a_2$ " (amorphe "forte" pression) avec dégagement d'eau liquide



La valeur de  $\varepsilon_2$  résulte de l'équilibre entre l'amorphe et l'eau liquide. A priori, cet amorphe a une structure différente de l'amorphe en équilibre avec l'eau gazeuse. Pour cette raison, nous le notons, " $a_2$ ".

- Evolution de la composition de l'amorphe avec la température



- Cristallisation de l'amorphe en anhydre

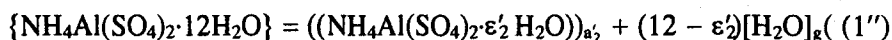


La composition  $\varepsilon_{c2}$  et la température  $T_{c2}$  de cristallisation de l'amorphe " $a_2$ " sont différentes de  $\varepsilon_{c1}$  et  $T_{c1}$  puisque les 2 amorphes " $a_2$ " et " $a_1$ " ont des textures différentes.

### Formation d'un alun "liquide" ou alun fondu (Mécanisme $M'_2$ )

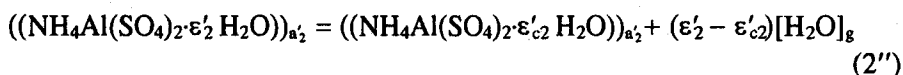
Lorsque la pression de vapeur d'eau à l'interface réactionnelle augmente, il se peut qu'une seconde phase amorphe " $a'_2$ ", plus riche en eau, devienne plus stable que l'amorphe " $a_1$ ". Ceci peut se produire à une pression inférieure à la pression de vapeur saturante. Si cette phase est dans un état proche de l'état liquide (amorphe "forte" pression fondu), on explique ainsi l'apparition d'un "liquide" sous forte pression d'argon.

Formation d'un alun amorphe "liquide" (alun amorphe "forte" pression fondu)



Cette écriture correspond en fait à une fusion non congruente.

- Evolution de la composition de l'amorphe avec la température



- Cristallisation de l'alun anhydre



$\varepsilon'_{c2}$  et la température de cristallisation  $T'_{c2}$  dépendent du type d'amorphe formé.

### *Déshydratation sous pression intermédiaire d'argon*

La déshydratation de l'alun sous pression intermédiaire conduit à la formation d'un mélange d'amorphe "faible" et "forte" pression. Ceci provient d'une hétérogénéité au sein de l'échantillon (paragraphe II). En certaines parties de l'échantillon (surface de la nacelle, surface des grains), le mécanisme de déshydratation  $M_1$  prédomine. En d'autres parties (fond de la nacelle, coeur des grains), le mécanisme de déshydratation  $M_2$  ou  $M'_2$  intervient.

En somme, lorsque nous augmentons la pression d'argon au-dessus de l'échantillon, nous passons d'un mécanisme de déshydratation  $M_1$  à un mécanisme de déshydratation  $M_2$  ou  $M'_2$ , l'origine de ce changement étant lié à des problèmes de diffusion de la vapeur d'eau et à l'existence d'une pression critique de vapeur d'eau  $P_c$ .

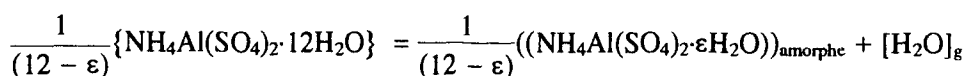
### **Interprétation de la pression critique de vapeur d'eau $P_c$**

La pression critique  $P_c$  est la pression de vapeur d'eau à laquelle apparaît l'état "liquide".

1. Dans le cas où l'état "liquide" provient de la condensation de l'eau de déshydratation, la pression critique  $P_c$  (à laquelle correspond une température critique ( $T_c$ )) est la pression de vapeur d'eau au point d'intersection de la courbe d'équilibre de l'alun d'ammonium hydraté et de l'amorphe "faible" pression avec la courbe d'équilibre liquide-vapeur de l'eau.

2. Dans le cas où l'état liquide correspond à l'alun amorphe "forte" pression "fondu" la pression critique  $P_c$  est la pression de vapeur d'eau au point d'intersection de la courbe d'équilibre de l'alun d'ammonium hydraté et de l'amorphe "faible" pression avec la courbe d'équilibre de l'alun d'ammonium hydraté et de l'amorphe "forte" pression "fondu".

Pour tracer l'allure de la courbe de déshydratation de l'alun en amorphe "faible" pression nous considérerons l'équilibre de déshydratation:



Nous ferons l'approximation que l'amorphe est un composé à teneur en eau constante. Dans ce cas la constante de l'équilibre ci-dessus est égale à la pression de vapeur d'eau, et nous pouvons estimer les variations d'enthalpie et d'entropie standard de déshydratation de l'alun à partir de la droite  $\log P = f(1/T)$ . Nous avons comparé ces valeurs à celles données dans la littérature (Tableau 1).

**Tableau 1** Détermination des  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  et  $P_c$  pour différents résultats expérimentaux

	$\Delta H^\circ/\text{kJ mole}^{-1}$ d'eau	$\Delta S^\circ/\text{J mole}^{-1}$ d'eau $\text{K}^{-1}$	$P_c$
Hepburn <i>et coll.</i> [4]	63,6	164,7	$3,7 \cdot 10^5$ Pa
Acock <i>et coll.</i> [5]	65,4	166	$6,3 \cdot 10^5$ Pa
Nos expériences	242,3	685	$4,2 \cdot 10^4$ Pa

Nos expériences conduisent à des  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  élevées. Ceci provient de notre méthode expérimentale: détermination des températures de début de déshydratation à partir des courbes thermoanalytiques réalisées en programmation de température ( $5^\circ\text{C min}^{-1}$ ).

### *Cas où l'état "liquide" provient de la condensation de l'eau de déshydratation*

A partir de nos résultats et de ceux des auteurs cités ci-dessus nous avons déterminés les pressions critiques  $P_c$  en utilisant l'équation de Clausius-Clapeyron pour l'équilibre liquide-vapeur de l'eau (voir tableau 1 ci-dessus). La pression critique est comprise entre  $4,2 \cdot 10^4$  et  $6,3 \cdot 10^5$  Pa (420 et 6300 mbar). La valeur obtenue à partir de nos expériences est probablement trop faible compte-tenu des approximations faites. L'ordre de grandeur des pressions obtenues semble un peu élevé compte-tenu de nos conditions expérimentales. Toutefois nous n'éliminons pas définitivement l'hypothèse de formation d'eau liquide car l'estimation de la pression de vapeur d'eau à l'interface est délicate (elle nécessite entre autres la détermination précise de la distribution des tailles de pores à la température du premier amorphe formé).

Sur la figure 6 nous avons tracé à partir de nos résultats expérimentaux l'allure de la courbe de déshydratation entre 40 et  $120^\circ\text{C}$  et la courbe d'équilibre liquide-vapeur de l'eau. La pression critique délimite 2 zones:

- en dessous de la pression critique (zone des "faibles" pressions) l'alun se déshydrate en amorphe "faible" pression. Cet amorphe est en équilibre avec la vapeur d'eau.

- au dessus de la pression critique (zone des "fortes" pressions) l'alun se déshydrate en amorphe "forte" pression. Cet amorphe de composition et de tex-

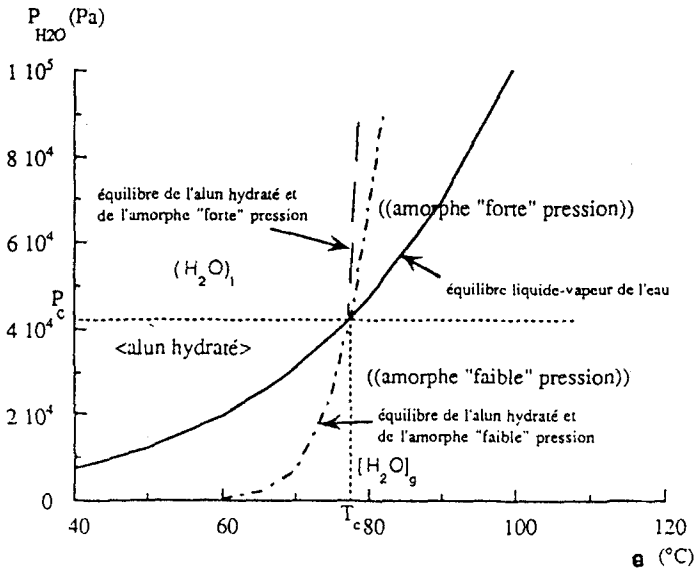


Fig. 6 Allure du diagramme  $P_{H_2O} - T$  de l'alun d'ammonium entre 40 et 120°C. Cas de l'amorphe "forte" pression en équilibre avec l'eau liquide

ture différente de l'amorphe "faible" pression est en équilibre avec l'eau liquide.

On peut noter une certaine analogie entre ce résultat et celui de la déshydratation du sulfate de calcium dihydraté qui conduit à la variété microporeuse de semihydrate dite "variété  $\beta$ " à  $P < P_c$ , et à la variété monocristalline de semihydrate dite "variété  $a$ " pour  $P > P_c$  (déshydratation du gypse "sous eau") [6-7]. Ces semihydrates constituent également une solution solide ( $CaSO_4, \epsilon H_2O$ ) [8].

*Cas où l'état "liquide" est l'alun amorphe "forte" pression "fondu"*

Sur la figure 7 nous avons tracé les allures des courbes de déshydratation de l'alun en amorphe "faible" pression et de fusion de l'alun entre 40 et 120°C. Comme ci-dessus la pression critique délimite 2 zones:

- en dessous de la pression critique (zone des "faibles" pressions) l'alun se déshydrate en amorphe "faible" pression. Cet amorphe est en équilibre avec la vapeur d'eau

- au dessus de la pression critique (zone des "fortes" pressions) l'alun se déshydrate en un amorphe "forte" pression fondu. Cet amorphe est en équilibre avec la vapeur d'eau. Cette fois nous n'avons pas de données expérimentales pour tracer la courbe de fusion non congruente, et donc estimer la pression critique  $P_c$ . Par conséquent, rien ne nous permet, a priori d'écarter l'hypothèse de

fusion non congruente dans nos expériences pour les pressions d'argon supérieures à 21000 Pa (160 torr).

Remarque: les courbes de déshydratation de l'alun en amorphe "forte" pression (figure 6) et de fusion de l'alun (figure 7) ne correspondent à aucunes données expérimentales.

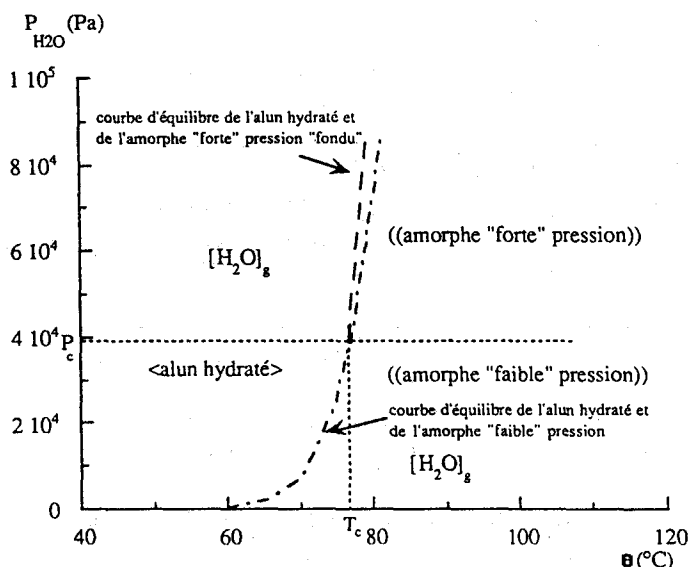


Fig. 7 Allure du diagramme  $P_{H_2O} - T$  de l'alun d'ammonium entre 40 et 120°C. Cas de l'amorphe "forte" pression en équilibre avec la vapeur d'eau

## Conclusion

Au cours de la déshydratation de l'alun d'ammonium hydraté, il se forme un mélange d'amorphe "faible" pression (" $a_1$ ") et d'amorphe "forte" pression (" $a_2$ ").

L'amorphe "faible" pression provient de la déshydratation de l'alun hydraté avec départ de vapeur d'eau.

Par contre l'amorphe "forte" pression résulte de la décomposition de l'alun d'ammonium hydraté avec formation d'un état "liquide" provenant de l'eau de déshydratation ou d'une fusion de l'amorphe.

Lors de la déshydratation sous air (comparable à "forte" pression d'argon) l'alun d'ammonium "passe" par un état liquide transparent. Cette observation semble en fait indiquer que l'alun d'ammonium subit une fusion non congruente et que l'amorphe "forte" pression serait donc un amorphe "fondu".

Les mécanismes de formation des amorphes "faible" et "forte" pression sont distincts, et le passage d'un mécanisme à l'autre se fait de manière discontinue

lorsque la pression de vapeur d'eau à l'interface réactionnelle dépasse une valeur critique. De plus les 2 amorphes ont des teneurs en eau, des températures de cristallisation et des textures différentes. Aussi peut on parler de 2 amorphes distincts. Par contre, il est difficile d'affirmer qu'il s'agit de "phases distinctes", car la caractérisation de l'identité d'une phase est délicate pour des structures amorphes de composition variable.

La pression d'argon statique, la granulométrie de l'alun hydraté, la quantité initiale de produit et la vitesse de montée en température influent sur la déshydratation de l'alun en modifiant le profil de pression de vapeur d'eau au sein de l'échantillon et par conséquent sa proportion d'amorphe "faible" et "forte" pression.

## Bibliographie

- 1 F. Mauss, M. Murat, J. M. Missiaen et B. Guilhot, Déshydratation de l'alun d'ammonium I. Résultats expérimentaux. Article à paraître dans *Journal of Thermal Analysis*.
- 2 Fiche ASTM n°23-1, National Bureau of Standards Mono. 25, Sec 10,5 (1972).
- 3 F. Mauss, Thèse EMSE (1994).
- 4 J. F. Hepburn et R. F. Philips, *J. Chem. Soc.*, (1952) 2569.
- 5 G. P. Acock, W. E. Garner, J. Milsted et H. J. Willavays, *Proc. Roy. Soc. London*, (1947) 189, Ser. A, 508.
- 6 P. Barriac, Thèse Lyon (1968).
- 7 C. Eyraud, M. Murat et P. Barriac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 12 (1967) 4630.
- 8 B. Guilhot, Thèse Lyon (1972).