

## ETUDE DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES ET CARACTERISATION DES FORMES ALLOTROPIQUES DU SOUFRE CONDENSE DANS UN MILIEU POREUX

J. F. QUINSON,\* M. BRUN,\*\* M. ROUBIN\*\*\*

\**Université Lyon I, Laboratoire de Chimie Appliquée et de Génie Chimique E. R. A. au C. N. R. S n° 300; 43, Boulevard du 11 Novembre 1918-69622 Villeurbanne Cedex (France)* \*\**Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Laboratoire de Génie Electrique et de Ferroélectricité 20, Avenue Albert Einstein 69621 Villeurbanne (France)* \*\*\**Université Lyon I, Laboratoire de Chimie Minérale III, 43, Boulevard du 11 Novembre 1918-69622 Villeurbanne Cedex (France)*

(Reçu le 27 Juin 1980)

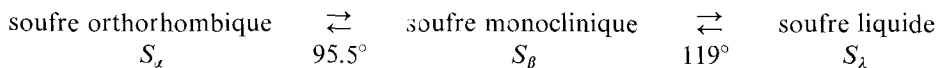
The X-ray analysis of sulphur held in a mesoporous material reveals essentially an orthorhombic crystalline structure. This form does not undergo phase transition before melting.

The calorimetric analysis of such a divided sulphur corroborates the theoretical results which were established for liquid  $\rightleftharpoons$  solid transformation inside a porous material in a previous paper. Moreover, this analysis helps determine its melting entropy and the solid-liquid surface tension  $\gamma_{ls}$  of sulphur.

A thermodynamic study also permits a predetermination of the stability range of  $\alpha$  and  $\beta$  allotropic forms in the case of divided sulphur.

L'influence de la division des matériaux sur leurs propriétés thermodynamiques a déjà fait l'objet de nombreux travaux aussi bien dans le cas de brouillard [1] que d'émulsion [2, 3] ou de condensat capillaire [4–7]. Quel que soit le procédé envisagé, les variations de la pression interne du matériau dues à la tension des surfaces et régies par la formule de Laplace entraînent le déplacement des courbes d'équilibre des différentes phases.

Il est alors apparu intéressant d'effectuer une étude de ce type sur du soufre en raison de la multiplicité des formes allotropiques qu'il peut présenter [8–10]. Parmi celles-ci, les plus stables au cours d'un cycle de température sont successivement:



La réversibilité de ces transformations ne se produit pas toujours, et suivant les conditions opératoires on peut observer la formation d'une autre forme monoclinique (soufre  $\gamma$ ), d'une forme amorphe (soufre  $\mu$ ) en proportion réduite, ou même des variétés plus rares. Une étude thermodynamique du soufre condensé dans une matrice poreuse ne prendra toute sa signification que si elle est accompagnée d'une identification permanente des phases en présence.

## Protocole expérimental

### Nature des échantillons

Les essais ont été réalisés à l'aide de matériaux poreux obtenus par compression à chaud d'une poudre d'alumine  $\gamma$ . Outre des spectres de répartition de rayons de pores très étroits, les deux échantillons utilisés présentent les caractéristiques suivantes:

Tableau 1

	$R_p$ (nm)	$\Sigma \Delta V$ (mm <sup>3</sup> /g)	$f_t$
Echantillon I	9.6	490	1.84
Echantillon II	5.8	424	1.82

$\Sigma \Delta V_p$  représente le volume poreux total,  $R_p$  le rayon de pore correspondant à 50% de ce volume poreux, et  $f_t$  le facteur de forme thermodynamique [11]. Les valeurs voisines de 2 trouvées pour  $f_t$  sont caractéristiques de pores sensiblement cylindriques.

Le soufre utilisé, commercialisé par Fluka, est d'une pureté supérieure ou égale à 99.999%.

### Analyse calorimétrique

#### a) Préparation de l'échantillon

Le mélange "alumine  $\gamma$ -soufre" est réalisé en proportion telle qu'il subsiste un excès de soufre lorsque tous les pores de l'échantillon sont remplis. Quatre à cinq grammes de ce mélange sont introduits dans une cellule calorimétrique étanche. Celle-ci est reliée à une rampe à vide qui permet le dégazage de l'échantillon. Cette opération est effectuée à une température modérée (60°) pendant 4 heures environ.

#### b) Relevé du thermogramme de changement d'état

Une fois isolée de la rampe à vide, la cellule calorimétrique est introduite dans un calorimètre différentiel à balayage, utilisant un détecteur à thermorésistances de platine. Soumis à une variation linéaire de température, le calorimètre délivre le thermogramme des transformations de phase de l'échantillon étudié, qui représente par conséquent la puissance thermique dégagée en fonction de la température.

L'utilisation d'un thermocouple placé au sein même de l'échantillon et de vitesses de variation de température suffisamment faibles (7°/h) ont permis respectivement

- de connaître avec précision (à 1/10° près) la température réelle du changement d'état,
- d'avoir à tout instant un état d'équilibre thermodynamique et d'assurer une bonne uniformité de la température dans la cellule.

La gamme de température décrite au cours de nos essais est comprise entre la température ambiante et  $140^{\circ}$ . Elle est ainsi située en-dessous du domaine où s'observent des variations anormales des propriétés physiques du soufre, liées à l'apparition de forme amorphe,  $S_{\mu}$ .

### Analyse par diffraction X

Nous avons pu suivre l'évolution de la structure des échantillons en fonction de la température à partir de clichés effectués sur film à l'aide d'une chambre chauffante Guinier – Lenne de fabrication Enraf – Nonius qui permet de travailler depuis la température ambiante jusqu'à  $1200^{\circ}$ . La radiation utilisée est celle du cuivre ( $\lambda_{CuK\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$ ), le porte-échantillon est constitué par une grille de platine. La durée des montées ou des descentes linéaires de température peut varier de 6 à 120 heures. La vitesse de déplacement du porte-film a été fixée à  $2 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$  pour toutes les expériences.

## Résultats expérimentaux

### Analyse calorimétrique

#### a) Allure des thermogrammes

A titre d'exemples, les thermogrammes relevés pour des comprimés de l'échantillon II au cours des cycles de température, sont schématisés sur la figure 1 :

– Au cours de la première montée de température, on observe les deux pics (a) et (b) correspondants respectivement à la transition Soufre  $\alpha$ –Soufre  $\beta$  et à la fusion de cette seconde phase. L'énergie mise en jeu lors de cette dernière transformation est toutefois inférieure à l'énergie normale de changement d'état liquide  $\rightleftharpoons$  solide. En effet la fusion du soufre s'accompagne ici de sa pénétration dans la matrice poreuse et ce phénomène libère l'énergie de mouillage du matériau qui vient en déduction de l'énergie de fusion.

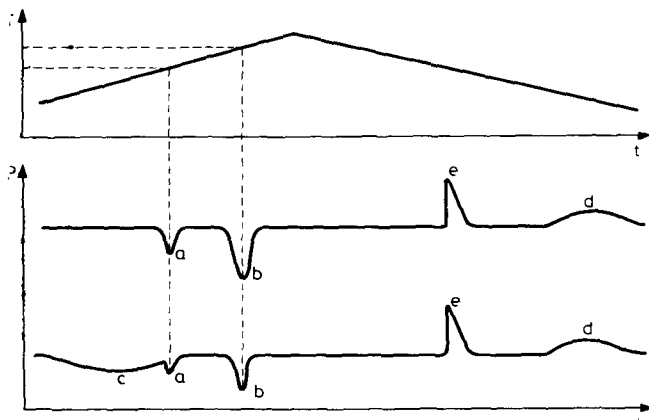


Fig. 1

– En descente de température, les deux transformations précédentes se produisent simultanément pour le soufre en excès par suite d'un phénomène de surfusion et libèrent l'énergie représentée par le pic ©. La transformation du soufre retenu dans les pores du matériau produit ensuite un pic étalé Ⓓ dans un domaine de température inférieure à celui où se produisent les transformations du soufre non divisé.

– Au cours des montées de température suivantes, le thermogramme présente à nouveau un seul pic étalé © dû au condensat capillaire, puis les deux pics classiques de transformation du soufre en excès.

Lors de la solidification, l'unicité du pic de transformation du soufre divisé aurait pu être attribuée à une surfusion entraînant la simultanéité des changements d'état liquide  $\rightarrow$  solide  $\beta \rightarrow$  solide  $\alpha$ . Lors d'un réchauffement une telle interprétation n'est plus possible et on doit conclure qu'il ne se produit pas de transition solide  $\rightarrow$  solide dans les pores du matériau.

#### b) Exploitation des thermogrammes

Pour les échantillons comprimés I et II, le tableau 2 donne successivement la température de fusion  $T_F$  et celle de solidification  $T_C$  mesurées au sommet des thermogrammes ainsi que les énergies de changement d'état. Ces valeurs peuvent être comparées à celles des sulfures non divisés  $\alpha$  et  $\beta$ , déduites de la littérature [12].

Tableau 2

	Echantillon I	Echantillon II	Soufre $\alpha$ non divisé	Soufre $\beta$ non divisé
$T_F$	98.3	86.5	112.8	119.0
$T_C$	91	67.5		
$W_J, \text{kg}^{-1}, 10^{-3}$	24.9	19.1	49.8	38.3

Ce tableau met en évidence une diminution importante des températures de transformation et de l'énergie de changement d'état avec la taille des pores, sans toutefois permettre de déterminer la forme allotropique  $\alpha$ ,  $\beta$ , ou même  $\gamma$  du soufre concerné.

#### Analyse par diffraction X

Seule une analyse par diffraction X permet d'identifier la forme allotropique du soufre stabilisé dans le matériau poreux.

– A la température ambiante, les clichés de diffraction X du soufre retenu dans les pores des échantillons I et II sont identiques et caractéristiques des formes allotropiques  $S_\alpha$  et  $S_\gamma$ .

Toutefois la comparaison des intensités des raies caractéristiques de ces deux phases montre que plus de 95% du soufre condensé est du soufre  $\alpha$ .

– L'étude de ces clichés au cours d'une montée linéaire de température ne dépassant pas 140° montre que l'alumine  $\gamma$  ne subit aucune modification et que

les phases  $\alpha$  et  $\gamma$  du soufre fondent successivement sans jamais se transformer en soufre  $\beta$ . La même expérience réalisée sur des échantillons de soufre pur permet de mettre en évidence sans ambiguïté la transformation  $S_\alpha \rightarrow S_\beta$ .

### *Interprétation*

Les résultats de l'analyse cristallographique montrent que c'est essentiellement le changement d'état soufre  $\alpha \rightleftharpoons$  soufre liquide qui se produit dans les pores et qui est à l'origine du pic étalé obtenu en analyse enthalpique.

Dans ces conditions, la température de référence à considérer pour mesurer les abaissments de température que subit cette transformation au sein des corps poreux sera celle du soufre  $\alpha$  :  $T_0 = 112.8^\circ$ . Il faut toutefois remarquer que l'analyse cristallographique ne permet pas de déceler la présence éventuelle de la variété amorphe  $\mu$  du soufre. L'existence de cette phase provoquerait pour la température de référence  $T_0$  un abaissement qui pourrait atteindre  $2^\circ$  [8]. Cette incertitude influera sur la précision des résultats.

## **Etude du processus du changement d'état soufre $\alpha \rightleftharpoons$ soufre liquide dans les pores**

### *Rappel théorique*

L'étude thermodynamique du refroidissement d'un condensat capillaire [6–7] montre que l'équilibre entre les trois phases, liquide, solide, gaz, peut être préservé en-dessous du point triple normal si la pression du liquide est inférieure à celle du solide d'une quantité telle que leurs potentiels chimiques restent égaux. Cette condition se réalise au sein d'un capillaire par le fait que les phases liquide et solide sont séparées par un ménisque qui s'incurve progressivement au cours de l'abaissement de température et maintient une différence de pression  $\Delta P_{ls}$  de plus en plus importante entre les deux phases. La valeur de  $\Delta P_{ls}$  est donnée par la relation de Laplace :

$$\Delta P_{ls} = C_{ls} \cdot \gamma_{ls} \quad (1)$$

où  $C_{ls}$  et  $\gamma_{ls}$  représentent respectivement la courbure moyenne et la tension superficielle de l'interphase liquide-solide. Lorsque le condensat sature complètement le milieu poreux, l'abaissement  $\Delta T$  de la température du point triple s'obtient par la combinaison des équations de Laplace et de Gibbs – Duhem [7] :

$$\Delta T = - \int \frac{v_l}{\Delta S_F} d(\gamma_{ls} C_{ls}) \quad (2)$$

où  $\Delta S_F$  est l'entropie de fusion du condensat et  $v_l$  le volume spécifique de la phase liquide. La présence de  $C_{ls}$  dans cette relation pourra conduire à des valeurs différentes de  $\Delta T$  suivant le sens du changement d'état :

a) *Solidification*

La solidification au sein d'un capillaire peut s'effectuer, soit par pénétration progressive du ménisque liquide-solide formé à l'entrée du pore à la température du point triple normal, soit par le mécanisme classique de nucléation.

Quel que soit le mécanisme envisagé, une condition restrictive apparaît toutefois. Dans un pore de rayon  $R_p$  l'interphase solide-liquide, sensiblement sphérique au moment de la solidification et de rayon  $R_n$ , ne pourra présenter, pour des raisons d'encombrement évidentes une courbure inférieure à  $\frac{2}{R_p - t}$  :

$$C_{ls} = \frac{2}{R_n} > \frac{2}{R_p - t} \quad (3)$$

avec  $t = R_p - R_n$ , épaisseur de la couche de condensat liée aux parois et ne subissant pas le changement d'état.

Dans ce pore, la solidification ne pourra donc débiter qu'à une température  $T_C$  inférieure à celle du point triple normal  $T_0$  et telle que :

$$\Delta T_C = T_C - T_0 = -2 \int_{T_0}^{T_C} \frac{v_l}{\Delta S_F} d \left( \frac{\gamma_{ls}}{R_p - t} \right). \quad (4)$$

b) *Fusion*

Au cours de la solidification, le cristal a progressivement épousé la forme du pore. Lors de sa fusion, sa courbure moyenne  $C'_{ls}$  sera donc celle de cette cavité.

Dans le cas de pores sphériques la courbure du cristal sera ainsi la même que celle du germe de solidification. Les abaissements de température de fusion  $\Delta T_F$

et de solidification  $\Delta T_C$  sont alors identiques et le rapport  $\frac{\Delta T_C}{\Delta T_F}$ , appelé facteur de forme thermodynamique, est égal à 1.

Dans le cas de pores cylindriques de longueur infinie, la courbure moyenne du cristal est :

$$C'_{ls} = \frac{1}{R_p - t} + \frac{1}{\infty} = \frac{C_{ls}}{2}. \quad (5)$$

L'abaissement de température, qui a alors pour expression :

$$\Delta T_F = - \int_{T_0}^{T_C} \frac{v_l}{\Delta S_F} d \left( \frac{\gamma_{ls}}{R_p - t} \right) \quad (6)$$

est deux fois plus faible à la fusion qu'à la solidification et le facteur de forme thermodynamique est égal à 2.

### Chaleur de fusion du soufre $\alpha$ condensé dans les pores

La diminution de l'énergie de fusion mise en évidence dans le tableau 2 peut être attribuée:

- au fait que le soufre se trouve à l'état divisé;
- à la présence d'une interphase qui, au contact de la paroi du matériau poreux, ne subit pas le changement d'état;
- au remplacement progressif de l'interphase paroi-soufre  $\alpha$  par l'interphase paroi-soufre liquide.

Les deux premiers phénomènes seront étudiés séparément. Le troisième, généralement moins important [6], ne peut pas se déduire des essais effectués ici.

#### a) Entropie de fusion du soufre divisé

L'entropie de fusion du soufre divisé est modifiée pour deux raisons:

- la transformation s'effectue à une température différente de celle du point triple normal;
- les phases liquide et solide sont à des pressions différentes.

Toutefois la faible valeur des chaleurs de compression des solides et des liquides permet généralement de négliger l'effet des variations de pression et l'expression théorique de l'entropie de fusion devient alors:

$$\Delta S_{F_T} \neq \Delta S_{F_{T_0}} + \int_{T_0}^T \frac{C_p^l - C_p^s}{T} dT \quad (7)$$

où  $\Delta S_{F_{T_0}}$  représente la variation d'entropie de fusion à la température normale  $T_0$  du point triple,  $C_p^l$  et  $C_p^s$ , les chaleurs spécifiques à pression constante du liquide et du solide.

En retenant les valeurs numériques suivantes données par la littérature [12] et exprimées respectivement en  $J \cdot kg^{-1}$  et en  $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ,

$$C_p^{s\alpha} = 0.468 \cdot 10^3 + 0.816 T$$

$$C_p^l = 0.706 \cdot 10^3 + 0.654 T$$

$$\Delta S_{F_{T_0}} = 129.08$$

l'expression numérique de l'entropie de fusion s'écrit:

$$\Delta S_{F_T(J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1})} \neq -1225.9 + 238 \ln T - 0.162 T. \quad (8)$$

#### b) Détermination de l'épaisseur de l'interphase soufre $\alpha$ -paroi

L'étude des fusions successives du soufre mélangé intimement à de la poudre d'alumine, obtenue par broyage grossier de l'échantillon comprimé II, permet une détermination directe du volume de l'interphase qui ne change pas d'état:

- Lors de la première montée en température il apparaît sur le thermogramme un pic supplémentaire précédant ceux produits par les transformations du soufre

en excès. Ce phénomène est dû au fait que l'enrobage des grains d'alumine par le soufre réalise ici une première pénétration superficielle qui permet, avant même d'atteindre la température normale de fusion, la fusion et la pénétration simultanée de tout le volume  $V_1$  de soufre nécessaire au remplissage par capillarité du matériau poreux. L'énergie déduite de ce nouveau pic,  $W_1$ , correspond donc à l'énergie de fusion  $W_{F_1}$  du volume  $V_1$  de soufre diminuée de l'énergie de mouillage  $W_m$  du matériau.

— Lors de la deuxième fusion, seul le volume  $V_2$  de soufre, qui n'appartient pas à l'interphase "soufre  $\alpha$ -paroi", subit le changement d'état en absorbant l'énergie  $W_{F_2}$ .

Compte tenu de la valeur de leur facteur de forme thermodynamique (1.82 et 1.84), on peut admettre que les pores des échantillons sont assimilables à des cylindres de longueur  $l$ . Ainsi on peut écrire:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\pi R_p^2 l}{\pi (R_p - t)^2 l} = \left( \frac{R_p}{R_p - t} \right)^2.$$

La valeur de ce rapport est mesurée par  $\frac{W_{F_1}}{W_{F_2}}$ . La valeur de l'énergie de mouillage,

$W_m$ , nécessaire à la détermination de  $W_{F_1}$  peut, comme nous l'avons vu précédemment, s'évaluer par différence entre l'énergie normale de fusion du soufre et celle mesurée lors de la première montée de température sur l'échantillon non broyé.

Pour un gramme de l'échantillon II, on mesure ainsi:

$$W_m = 8.9 \text{ Joules}$$

$$W_1 = 20.8 \text{ Joules}$$

$$W_{F_2} = 12.7 \text{ Joules}$$

on en déduit une valeur du rapport  $\frac{V_1}{V_2}$  de 2.33 qui conduit à une épaisseur de l'interphase ne changeant pas d'état,  $t = 2.1 \text{ nm}$ .

Une confirmation de ce résultat avec l'échantillon I n'a pas été possible en raison du chevauchement du pic supplémentaire et de ceux relatifs au soufre en excès.

### c) Détermination de l'énergie apparente de fusion du soufre condensé dans les pores

Dans un pore cylindrique de rayon  $R_p$ , renfermant une masse de soufre  $\frac{\pi R_p^2 l}{v_1}$ , seule une particule de rayon  $R_n = R_p - t$  subit la transformation, l'énergie mise en jeu est donc  $\frac{\pi R_n^2 l}{v_1} \cdot \Delta S_F \cdot T$ .

L'énergie apparente de changement d'état du soufre retenu dans le matériau est alors:



$$W_A = \frac{(R_p - t)^2}{R_p^2} \cdot \Delta S_F \cdot T.$$

En utilisant les valeurs obtenues précédemment pour  $t$  et  $\Delta S_F$ , on calcule:

$$W_A = 27.8 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ pour l'échantillon I}$$

$$W_A = 17.7 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ pour l'échantillon II}$$

La comparaison avec les énergies apparentes mesurées (tableau 2) fait apparaître respectivement des écarts de 10% et 8%. Compte tenu de l'imprécision des mesures expérimentales d'énergie, ce résultat n'implique pas une remise en cause des différentes hypothèses effectuées dans la conduite du calcul, ni la valeur de 21 Å trouvée pour  $t$ .

#### *Energie interfaciale liquide—solide du soufre $\alpha$ divisé*

L'énergie interfaciale  $\gamma_{ls}$  peut se déduire des résultats précédents par l'équation (4) qui s'écrit également:

$$\gamma_{ls} = - (R_p - t) \int_{T_0}^{T_C} \frac{\Delta S_F}{2v_l} dT. \quad (9)$$

En utilisant pour  $\Delta S_F$  une expression approchée déduite de la relation (8):

$$\Delta S_{FT} (\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \# - 63.84 + 0.501 T$$

et en considérant que  $v_l$  reste constant et égal à  $0.5498 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  [8], l'énergie interfaciale  $\gamma_{ls}$  a pour expression numérique:

$$\gamma_{ls} (\text{N} \cdot \text{m}^{-1}) = \frac{-(R_p - t)}{2 \cdot 0.5498 \cdot 10^{-3}} \left[ 0.501 \frac{T_C^2}{2} - 63.84 T_C - 12\,600 \right].$$

Pour les échantillons I et II, les valeurs de  $\gamma_{ls}$  obtenues sont respectivement égales à  $20.0 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$  et  $19.0 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ .

Bien que ces mesures puissent être entachées d'erreur en raison de l'imprécision sur la détermination de  $\Delta T$ ,  $\Delta S_F$ , et de  $t$ , elles présentent néanmoins l'intérêt de constituer une première évaluation de cette énergie,  $\gamma_{ls}$ , qui régit la formation du soufre  $\alpha$ .

#### *Interprétation de la stabilisation du soufre $\alpha$ dans les pores*

Quel que soit l'échantillon utilisé, les rayons X ont révélé que dans les pores, la forme  $\alpha$  du soufre pouvait rester stable jusqu'à sa fusion, sans transition en phase  $\beta$ . Cependant dans le cas de l'échantillon à grand rayon de pore (échantillon I), la calorimétrie a parfois mis en évidence une modification du thermogramme. Celle-ci laisse alors supposer que la succession habituelle des transforma-

tions soufre liquide  $\rightarrow$  soufre  $\beta$   $\rightarrow$  soufre  $\alpha$ , pourrait également se produire aléatoirement dans les pores de grande taille. La température de solidification du soufre  $\beta$  dans des pores de 9.6 nm de rayon est alors de  $80^\circ$ .

Cette formation privilégiée de la phase  $\alpha$  dans les petits pores, qui peut s'interpréter par le fait qu'un cristal de soufre  $\alpha$  se loge plus facilement dans les pores en raison de son faible volume spécifique, trouve également une explication thermodynamique :

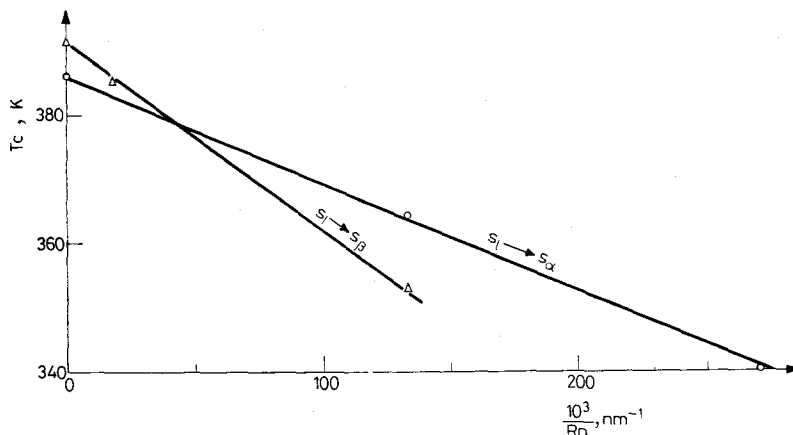


Fig. 2

L'étude de la stabilité des phases  $\alpha$  et  $\beta$  du soufre dans un matériau poreux peut être effectuée à l'aide des courbes de température d'équilibre liquide  $\rightarrow$  solide. La relation (4) montre en effet que les températures de coexistence des deux phases,  $T_C$ , sont sensiblement abaissées d'une quantité inversement proportionnelle aux rayons  $R_n$  des germes.

On vérifie pour la transformation soufre liquide  $\rightarrow$  soufre  $\alpha$ , que la courbe d'équilibre expérimentale  $T_C = f\left(\frac{1}{R_n}\right)$ , représentée figure 2, peut être effectivement assimilée à une droite.

Pour la transformation soufre liquide  $\rightarrow$  soufre  $\beta$  observée seulement sur l'échantillon I et de façon aléatoire, la courbe obtenue en supposant encore une variation linéaire de  $T_C$  avec  $\frac{1}{R_n}$  a une pente supérieure à celle qui caractérise la transformation soufre liquide  $\rightarrow$  soufre  $\alpha$ . L'intersection des deux courbes se produit pour  $R_n = 22.7$  nm, c'est-à-dire  $R_p = 24.8$  nm.

Ce résultat tend ainsi à montrer que dans des pores de taille inférieure à 24.8 nm c'est la transformation soufre liquide  $\rightarrow$  soufre  $\alpha$  qui doit se produire la première, comme cela été observé systématiquement avec l'échantillon II et dans la plupart des cycles de température avec l'échantillon I.

La formation à 80° de la phase  $\beta$  dans cet échantillon I serait alors due à une surfusion du soufre liquide qui permet d'atteindre sans transformation en soufre  $\alpha$  la température de solidification en phase  $\beta$ .

L'aspect aléatoire de ce changement d'état n'a malheureusement pas permis la confirmation radiocristallographique de la nature de la phase ainsi formée.

Toutefois l'interprétation thermodynamique de ce phénomène a pu être corroborée par une étude effectuée sur un échantillon à très grand rayon de pore ( $R_p = 55$  nm).

Dans ce cas où  $R_p$  est supérieure à 24.8 nm on observe la solidification à une température de 112°, et cette fois en l'absence de surfusion, et la fusion à 115°. Dans des pores de cette taille ces températures ne peuvent correspondre qu'aux changements d'état de la phase  $\beta$ . La température de solidification appartient bien en outre à la courbe d'équilibre  $S_{liq.} \rightarrow S_{\beta}$  de la figure 2 qu'elle confirme ainsi.

### Conclusion

L'association des techniques calorimétrique et radiocristallographique a permis de déterminer la configuration du soufre retenu dans un matériau mésoporeux: une interphase désorganisée d'environ 2.1 nm d'épaisseur entourant un noyau de soufre  $\alpha$  stable jusqu'à la fusion.

Les abaissements de température du changement d'état liquide  $\rightleftharpoons$  solide du soufre  $\alpha$  et la diminution de son énergie de transformation suivent les relations thermodynamiques précédemment établies et permettent en outre de déterminer l'énergie interfaciale liquide – solide  $\alpha$ .

Il apparaît également que la division provoque un abaissement de température du changement d'état liquide  $\rightleftharpoons$  solide du soufre  $\beta$  nettement plus important que dans le cas du soufre  $\alpha$ . Dans un pore de rayon inférieur à 24.8 nm cette phase orthorhombique se forme donc au cours du refroidissement avant la variété monoclinique qui dès lors n'apparaît plus. Il devient ainsi possible de stabiliser dans les pores une phase habituellement inexistante à cette température.

### Bibliographie

1. R. DEFAY, I. PRIGOGINE, A. BELLEMANS et D. H. EVERETT, *Surface Tension and Adsorption*, Longmans Green, London, 1966.
2. J. P. DUMAS, *J. Phys. C. Solid State Phys.*, 9 (1976) 143.
3. J. P. DUMAS, Thèse Université de Pau, 1976.
4. P. KUBELKA, *Ztschr. Electrochem.*, 36 (1932) 611.
5. I. HIGUTI, *Sci. Rept. Tohoku Univ.*, Ser. 1, 33 (1940) 231.
6. M. BRUN, A. LALLEMAND, J. F. QUINSON et C. EYRAUD, *J. Chim. Phys.*, 6 (1973) 979.
7. M. BRUN, A. LALLEMAND, J. F. QUINSON et C. EYRAUD, *Thermochim. Acta*, 21 (1977) 59.
8. P. PASCAL, *Nouveau traité de Chimie minérale*, Masson Edit., 1960, p. 13.
9. *Elemental, Sulfur, Chemistry and Physics*, 1965, Interscience, New-York.

10. Comprehensive Inorganic Chemistry, Pergamon Press, 2 (1973) 802.
11. A. LALLEMAND, J. F. QUINSON, M. BRUN et C. EYRAUD, C. R. Acad. Sci., 1975, série B, 280, 329.
12. Handbook of Chemistry and Physics, 1978—1979, 59<sup>th</sup> Edition, CRC Press, B 171 et D 63

RÉSUMÉ — L'analyse par diffraction  $X$  a montré que le soufre retenu dans une matrice mésoporeuse se trouve essentiellement sous la forme orthorhombique  $\alpha$  et conserve cette structure cristalline jusqu'à la fusion. L'analyse calorimétrique a confirmé pour ce métalloïde les résultats théoriques régissant le changement d'état liquide  $\rightleftharpoons$  solide et a permis d'en déterminer les paramètres: entropie de fusion et énergie interfaciale liquide-solide  $\gamma_{ls}$ . Cette étude thermodynamique a montré en outre qu'il était possible de prévoir dans le cas d'un soufre divisé par condensation dans un milieu poreux, une modification du domaine de stabilité des formes allotropiques.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Röntgenanalyse von in halbdurchlässigem Material gehaltenem Schwefel zeigt im Wesentlichen eine orthorhombische Kristallstruktur. Diese Form erfährt keinen Phasenübergang vor dem Schmelzen. Die kalorimetrische Analyse eines so verteilten Schwefels erhärtete die theoretischen Ergebnisse, welche in einem vorangegangenen Artikel für Flüssigfest-Umwandlungen im Inneren eines porösen Materials dargelegt worden sind. Ausserdem ermöglicht diese Analyse die Schmelz-Entropie und die Festflüssig-Oberflächen-spannung  $\gamma_{ls}$  des Schwefels zu bestimmen. Eine thermodynamische Studie gestattet auch die Voraussage zum Stabilitätsbereich der  $\alpha$  und  $\beta$  allotropischen Formen von verteiltem Schwefel.

Резюме — Рентгеновский анализ серы, содержащейся в мезопористом материале, в основном, показал орторомбическую кристаллическую структуру. Эта форма не подвергается фазовому переходу перед плавлением. Калориметрический анализ такой отдельной серы подтверждает теоретические результаты, установленные в предыдущей статье авторов о превращении типа жидкость  $\rightleftharpoons$  твердое тело внутри пористого материала. Поэтому этот анализ помогает определить энтропию плавления ее и поверхностное натяжение твердое тело-жидкость  $\gamma_{ж.мб}$  серы. Термодинамическое исследование позволило провести предварительное определение области устойчивости  $\alpha$ - и  $\beta$ -аллотропных форм такой особой серы.