

ETUDE DES TRANSITIONS DE PHASE LIQUIDE \rightleftharpoons SOLIDE \rightleftharpoons SOLIDE D'UN CRISTAL IONIQUE FINEMENT DIVISE DANS UN MATERIAU POREUX. CAS DU NITRATE D'ARGENT

B. MARTINIE

Laboratoire de Génie Electrique et Ferroélectricité, I.N.S.A., 69621 Villeurbanne Cedex (France)

M. BRUN

Laboratoire de Machines Thermiques, Ecole Centrale de Lyon, 69130 Ecully (France)

M. REPELLIN et J.F. QUINSON

Laboratoire de Génie Chimique et de Chimie Appliquée, E.R.A. 300 C.N.R.S., Université Claude Bernard, 69621 Villeurbanne (France)

(Reçu le 28 avril 1982)

ABSTRACT

Thermal analysis of phase transformations of finely divided silver nitrate was carried out using scanning differential microcalorimetry. The division was obtained by penetration of silver nitrate into the cavities of mesoporous materials. The pore radii lie between 7.3 and 65 nm. This study points out the decrease of the liquid \rightleftharpoons solid transition point with the pore radius for rising and falling temperatures while the polymorphic transition temperatures, still greatly decreased for cooling, are increased for heating. Nucleation theory allows to connect these transition temperature differences of finely divided material to the size of critical nuclei taking into account the elastic energy due to specific volume variations.

RESUME

L'analyse thermique des transformations de phase du nitrate d'argent finement divisé a été entreprise par microcalorimétrie différentielle à balayage. Cet état de division a été obtenu en faisant pénétrer le nitrate d'argent dans les cavités de matériaux mésoporeux dont les rayons de pores sont compris entre 7,3 et 65 nm. Cette étude met en évidence des abaissés des points de transformation liquide \rightleftharpoons solide en fonction du rayon des pores pour les montées et les descentes de température tandis que les températures des transformations polymorphiques encore plus fortement abaissées au refroidissement, sont relevées au réchauffement.

La théorie de la nucléation permet de relier ces écarts de température de transformation du matériau divisé à la taille des germes critiques en tenant compte de l'énergie élastique mise en jeu lors des variations de volume spécifique.

INTRODUCTION

Les transformations du premier ordre se caractérisent par leur dissymétrie par rapport au sens de variation de la température. En effet lors d'un refroidissement le changement d'état nécessite un phénomène de nucléation qui ne s'observe pas, dans le cas général des phases finies, lors du réchauffement. Ainsi, alors qu'en montée de température la transformation a lieu toujours au même point, en descente de température on observe par contre des surrefroidissements aléatoires. C'est là une manifestation du second principe de la thermodynamique. Il n'y aurait pas de surrefroidissement si l'abaissement de température était infiniment lent: la transformation serait réversible.

Le deuxième principe de la thermodynamique s'interprète donc dans le cas des transformations du premier ordre en disant que la nature est réticente aux abaissements brusques d'entropie. Ceci correspond bien à la "loi des réactions successives" de Ostwald [1].

Les ruptures de surrefroidissement lors des abaissements de température étant aléatoires, les physiciens en ont déduit que c'était un phénomène probabiliste et ont utilisé la statistique pour le traiter. Une étude statistique nécessitant l'observation d'un grand nombre de systèmes, les expérimentateurs, dans un souci d'efficacité, ont multiplié ces systèmes en les divisant. La technique la plus utilisée est la fabrication d'émulsions formées de gouttelettes du produit à étudier noyées dans un fluide non miscible. Malheureusement il est vite apparu que l'émulsifiant et surtout la taille des gouttelettes avaient une influence non négligeable sur les phénomènes de nucléation. Aussi l'étude expérimentale de la cinétique de nucléation par cette méthode ne permet pas de dissocier l'influence de la taille et de la vitesse de nucléation sur les abaissements de températures de transition, ni de déterminer les températures d'équilibre dans le cas des phases divisées.

En effet, comme il a été montré depuis longtemps [2], la taille d'une phase a une influence sur la température de ses transformations. Pour évaluer l'influence du volume de la phase sur le phénomène de germination tout en éliminant l'aspect aléatoire il faut se placer dans une situation telle que la probabilité de nucléation soit toujours égale à l'unité dès que les conditions thermodynamiques de transition sont atteintes; c'est-à-dire en remontée de température. La seule possibilité d'observer une transformation de phase du premier ordre par nucléation en montée de température est l'étude des transformations polymorphiques.

Dans ce travail nous avons donc étudié la transformation polymorphique du nitrate d'argent divisé. Nous avons obtenu cet état de division en faisant pénétrer le nitrate d'argent dans des matériaux poreux de distributions de rayons de pore parfaitement connues. Ainsi cet état de division est totalement stable dans le temps.

PROCEDE EXPERIMENTAL

Matériaux utilisés

La recherche d'une corrélation entre la taille des particules d'AgNO₃ et leur condition de transformation de phase nécessite l'emploi de matrices poreuses dont les dimensions des cavités soient bien connues. Nous avons utilisé des matériaux poreux obtenus par compression de poudres réfractaires, en général de l'alumine. Les caractéristiques obtenues par thermoporométrie [3,4] pour les différents échantillons utilisés sont données dans le Tableau 1 où $r_{v/2}$ représente la rayon de pore mesuré à mi-hauteur de la courbe des volumes cumulatifs $\Sigma\Delta v = f(r)$ et r_{\max} le rayon obtenu au point d'inflexion de cette courbe c'est-à-dire au maximum de la courbe de répartition des rayons de pores

$$\frac{\Delta v}{\Delta r} = f(r)$$

Condensat

Le nitrate d'argent utilisé est un produit "CARLO ERBA" de pureté 99,8%, les caractéristiques de ses transformations à l'état non divisé sont rappelées dans le Tableau 2.

Mode opératoire

L'analyse thermique du condensat divisé est réalisée par calorimétrie différentielle à balayage dans un micro-calorimètre SETARAM DSC101. Une vingtaine de milligrammes de matériaux poreux sont placés dans la nacelle laboratoire du calorimètre avec une quantité d'AgNO₃ légèrement supérieure au volume poreux de l'échantillon qui est ainsi totalement saturé de condensat dès la première montée en température. L'ensemble est alors

TABLEAU 1

Caractéristiques des matériaux poreux utilisés

Echantillon	$r_{v/2}$ (nm)	r_{\max} (nm)	v (mm ³ g ⁻¹)
1	7,3	8,0	400
2	9,6	9,6	490
3	18	18	250
4	25	25,5	255
5	65	55	880

TABLEAU 2

Caractéristiques des deux formes cristallines du AgNO_3 , non divisé et de leurs transitions

	Température (°C)	ΔH (J g ⁻¹)	Forme cristalline	Paramètres de maille (Å)	Volume spécifique (cm ³ mole ⁻¹) ^c
Transition L \rightleftharpoons S _I	210 ^b	67,93 ^b			
Solide I			Hexagonale ^a	$a = b = 5,168$ ^a $c = 16,903$ à $\theta = 159,4^\circ\text{C}$	29,43
Transition S _I \rightleftharpoons S _{II}	159,7 ^b	15,01 ^b			
Solide II			Orthorhom- bique ^a	$a = 6,994$ $b = 7,330$ $c = 10,13$ à $\theta = 23^\circ\text{C}$	39,03

^a W.B. Pearson (Ed.), Structure Reports, Oosthoek, Utrecht, Vol. 19, 1955; Vol. 20, 1956.^b R.C. Weast (Ed.), Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Cleveland, 56th edn. 1975-1976.^c Calculé à partir des paramètres de mailles et de la masse molaire 169,87 g mole⁻¹.

soumis à un cycle de température généralement compris entre 290 et 500 K. La vitesse de variation de température doit être suffisamment faible pour que l'équilibre thermodynamique soit en permanence réalisé. Des essais effectués à vitesse décroissante montrent qu'une précision satisfaisante sur les déterminations de température de transformation est obtenue à partir de vitesse inférieure à 30 K h⁻¹ grâce aux faibles dimensions des échantillons.

RESULTATS

Allure des thermogrammes

Les thermogrammes des transformations de phases relevés lors de la première montée en température sont altérés par la pénétration du condensat dans le matériau poreux qui libère l'énergie de mouillage. Les thermogrammes ne sont donc étudiés seulement qu'à partir de la descente suivante. Leur allure générale est représentée dans la Fig. 1. En descente de température elle révèle quatre transformations:

pic 1—solidification de l'excès de condensat

pic 2—solidification du condensat renfermé dans les pores

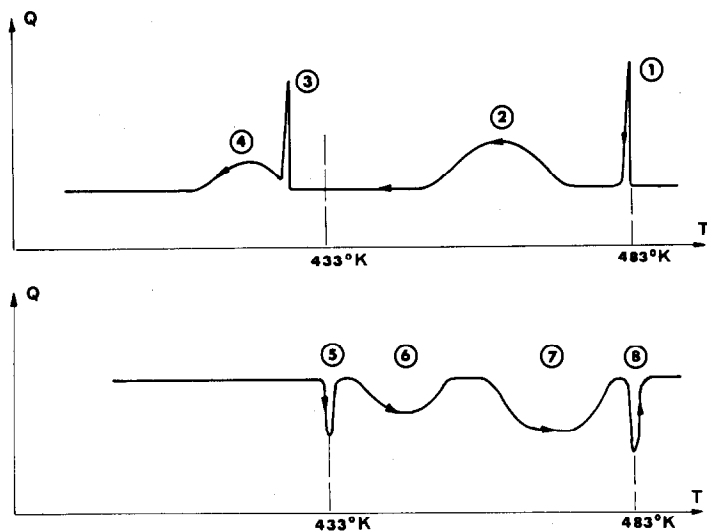


Fig. 1. Allure générale des courbes d'analyse calorimétrique du AgNO_3 condensé dans un matériau poreux et de son excès.

pic 3—transition solide I \rightarrow solide II de l'excès de condensat

pic 4—transition polymorphique du condensat renfermé dans les pores

En montée de température le thermogramme met encore en évidence les quatre types de transformation mais dans un ordre de succession différent:

pic 5—transition solide II \rightarrow solide I de l'excès de condensat

pic 6—transition polymorphique du condensat renfermé dans les pores

pic 7—fusion du condensat renfermé dans les pores

pic 8—fusion de l'excès de condensat

Remarque 1

L'étude calorimétrique du nitrate d'argent non divisé seul montre que la transition $S_I \rightarrow S_{II}$ (en descente de température) se produit avec des dépassements de températures (surrefroidissement) très importants et aléatoires tandis que la transition $S_{II} \rightarrow S_I$ se produit systématiquement à 433 K.

En présence de milieu poreux la transition $S_I \rightarrow S_{II}$ de l'excès se produit généralement en même temps que celle débutant dans les pores. La transition de l'excès est donc déclenchée par la phase S_{II} contenue dans les pores qui servent de germe et font cesser le surrefroidissement de l'excès de nitrate.

Dans les matériaux à faibles rayons de pore ($r \leq 25$ nm) les transitions $L \rightarrow S_I \rightarrow S_{II}$ du nitrate d'argent dans les pores apparaissent généralement systématiquement aux mêmes températures, mettant en évidence l'absence de surrefroidissement.

Dans le cas de matériaux à grand rayons de pore la transition $S_I \rightarrow S_{II}$ a parfois lieu, au contraire, après un surrefroidissement tel que la transforma-

tion présente alors un caractère brutal du même type que celui observé lors d'une rupture de surfusion.

Quel que soit le matériau la transition $S_{II} \rightarrow S_I$ apparaît au contraire systématiquement à une température qui n'est fonction que de la taille des pores.

On en conclut que lorsque le nitrate d'argent est suffisamment divisé la transition $S_I \rightarrow S_{II}$ perd son caractère aléatoire alors que cet aspect aléatoire, caractéristique de l'état non divisé, se conserve dans le cas de matériau à grands rayons de pore. Dans le cas de ces matrices poreuses, pour être sûr que la transition apparaisse dès qu'elle est thermodynamiquement possible nous avons effectué les essais en conservant de l'excès en phase S_{II} afin qu'il puisse servir de germe pour la transition dans les pores. Dans ce but le passage en descente de température est effectué au cours de la transition $S_{II} \rightarrow S_I$ de l'excès.

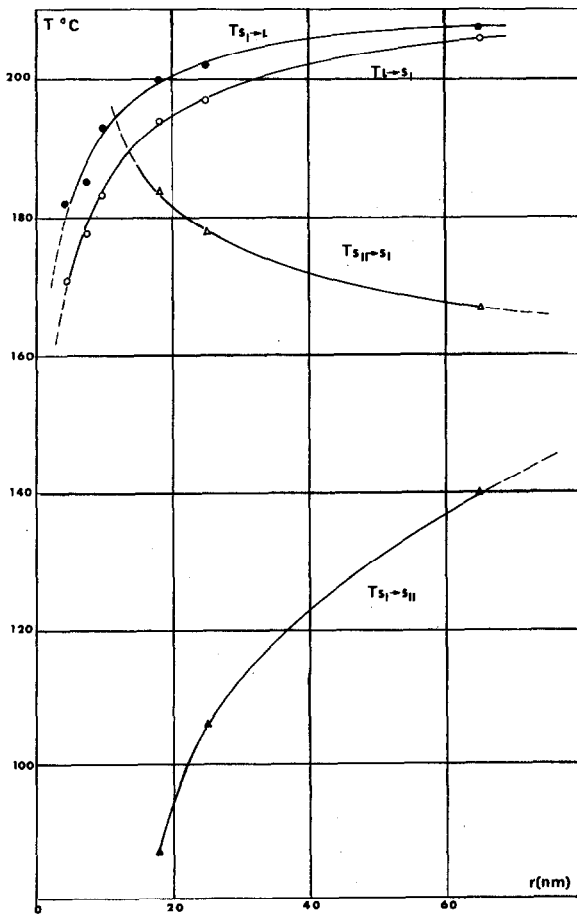


Fig. 2. Températures des transitions du AgNO_3 contenu dans les pores en fonction du rayon des pores.

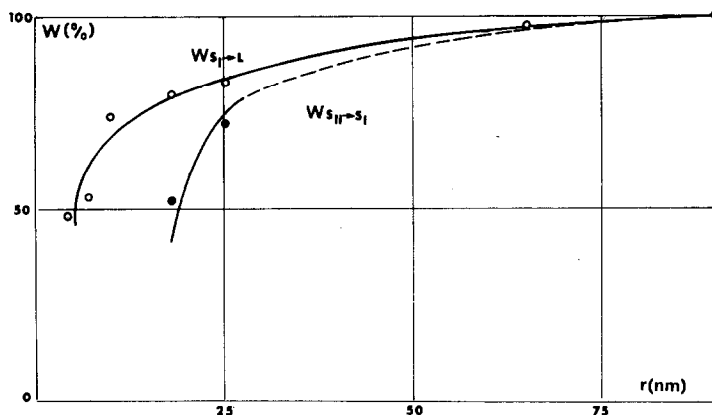


Fig. 3. Energies apparentes des transitions $S_1 \rightarrow L$ et $S_{II} \rightarrow S_I$ du $AgNO_3$ contenu dans les pores exprimées en pourcentage des énergies du $AgNO_3$ non divisé.

Remarque 2

Dans le cas des matrices poreuses de rayon de pore inférieur à 10 nm les pics de transition solide \rightleftharpoons solide n'apparaissent plus.

Température et énergie de transition

Pour les différents échantillons, les températures de transformation relevées en montée et en descente de température ont été reportées sur la Fig. 2 en fonction du rayon de pore moyen $r_{v/2}$ des matériaux utilisés. Pour chaque essai en mesurant les aires des pics de fusion de l'excès il était possible de mesurer la quantité d'excès et d'en déduire par différence avec la quantité totale de nitrate d'argent la masse du condensat renfermé dans les pores du matériau. L'aire des pics de transformation correspondant à ce condensat divisé permet alors de déterminer les énergies apparentes de transformation en fonction du rayon des pores qui sont représentées dans la Fig. 3.

INTERPRETATION DES RESULTATS

Transformation liquide \rightleftharpoons solide I

Pour ces transformations les abaissements de température et d'énergie de changement d'état s'interprètent bien par le concept de tension superficielle qui implique la formation de ménisques de courbure uniforme aux interphases [5]. La solidification s'effectue alors dans les pores conformément à la Fig. 4:

soit par pénétration dans le pore du ménisque formé à son orifice par l'interphase excès solidifié-condensat capillaire liquide et ceci seulement à la

température pour laquelle le rayon du ménisque devient égal à celui du pore. soit par nucléation homogène dans le pore lorsque le rayon du germe critique, supposé sphérique, devient inférieur à celui du pore. Ces deux

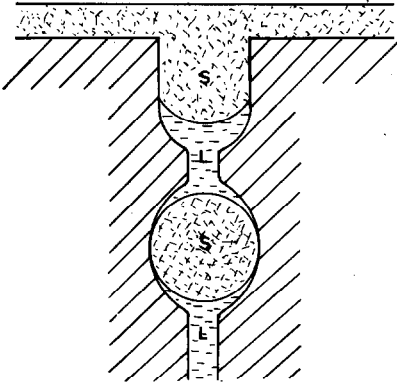


Fig. 4. Les deux processus de solidification d'un condensat retenu dans des pores: pénétration de la phase externe et nucléation.

phénomènes se produisent selon la thermodynamique classique dans des conditions de température et de pression identiques de sorte qu'il est difficile de déterminer lequel des deux prévaut.

La fusion pouvant commencer à la surface externe des cristaux ainsi formés les conditions de formation de la phase liquide dépendent étroitement de leur courbure c'est-à-dire de la forme des pores. La différence des mécanismes mis en jeu à la solidification et à la fusion explique les écarts de température de transformation de phase $L \rightleftharpoons S$ entre les montées et les descentes de température puisqu'il ne peut y avoir identité que dans le cas de pores sphériques. Il est cependant remarquable qu'au refroidissement comme au réchauffement les températures de transformations sont abaissées par rapport à celle du produit non divisé. Ceci implique que ces phénomènes sont dus essentiellement à l'effet de la taille des particules. En effet l'effet probabiliste d'un retard de transformation pourrait expliquer les phénomènes observés en descente de température par un retard de transformation d'autant plus intense que les particules sont petites mais il ne permettrait pas d'interpréter l'abaissement de la température de fusion dans les pores.

Transformation solide $I \rightleftharpoons$ solide II

Quel que soit le sens d'évolution de la température la formation d'une nouvelle phase cristalline nécessite la création préalable d'un germe. En effet contrairement à ce qui se passe lors de la fusion d'une phase de dimension finie qui s'effectue par "émancipation" des molécules à la surface de la phase solide, la transformation polymorphique $\alpha \rightarrow \beta$ ne peut s'effectuer que si un

nombre suffisant de particules issues de la phase α s'ordonnent suivant la structure de la phase β et conservent cet agencement. Cependant une fois cette nouvelle phase créée son extension peut encore se produire au sein du matériau poreux soit par de nouvelles nucléations, soit par pénétration progressive de la phase β dans des pores de plus en plus étroits. Les augmentations et abaissements de températures de la transformation polymorphique peuvent alors être attribuées à deux causes distinctes.

Hypothèse 1

Déplacement des conditions thermodynamiques de coexistence des phases concernées se traduisant par:

une variation de la température de formation de germes dans le processus de nucléations successives;

une variation de la température de déplacement des ménisques dans le processus de pénétration de la phase β .

Hypothèse 2

Retard à la germination dû à une vitesse de nucléation finie dépendant de la taille des pores.

Ces deux phénomènes peuvent évidemment coexister et leur effet se cumuler. Le retard à la transformation est alors compté à partir de la température où les germes peuvent exister, même si leur probabilité de formation est alors infiniment faible. Des essais complémentaires ont été effectués pour tenter d'estimer les importances relatives de ces phénomènes.

(a) Une série de cycles de température à des vitesses de programmation allant de 6 à 90 K h⁻¹ ont été réalisés sur un même matériau avec et sans excès. Dans les deux cas les écarts de température observés aux points de transitions pour ces différentes vitesses restent négligeables jusqu'à 30 K h⁻¹ et suffisamment faibles au-delà pour pouvoir être attribués essentiellement au déséquilibre thermique de calorimètre.

(b) Des cycles incomplets ont été réalisés pour vérifier si la présence de germe dans la matrice poreuse elle-même peut amorcer la transition dans les pores voisins:

lors d'un cycle effectué sur l'échantillon 4 saturé, le refroidissement a été arrêté avant que tout le contenu des pores soit complètement transformé en solide II et une montée a été alors programmée;

un essai symétrique a été effectué lors d'un réchauffement.

Les Figs. 5 et 6 représentent les thermogrammes enregistrés au cours de ces cycles d'amplitude restreinte. Elles mettent en évidence que le nitrate d'argent transformé dans les pores conserve sa nouvelle forme cristalline après l'inversion du sens d'évolution des températures jusqu'à ce qu'il atteigne la température de transition observée dans les cycles complets.

Les faits que la présence de germe dans l'excès ou dans les pores voisins, ne modifie pas la position des pics de transition et que cette position est

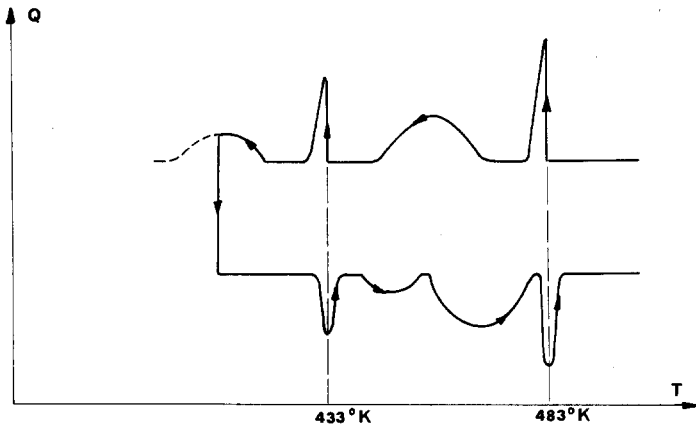


Fig. 5. Allure des courbes d'analyse calorimétrique lors de cycles incomplets: cas de descentes de température interrompues.

relativement peu influencée par les vitesses de programmation montrent que les déplacements des températures de transition ne sont pas dûs à des cinétiques de nucléation et que ces cinétiques sont très rapides par rapport aux vitesses de programmation. En effet l'égalité des énergies dégagées dans un même intervalle de température $T_2 - T_1$ pour des vitesses de programmation différentes signifie que la même quantité de nitrate d'argent change d'état quelque soit la durée de l'intervalle de température ce qui ne serait pas le cas si les déplacements des pics de transition étaient dus à des retards de transformation (cf. Annexe).

Nous pouvons donc attribuer les abaissements et augmentations de température de transition ΔT au déplacement des conditions thermodynamiques de coexistence des phases (hypothèse 1) et considérer que la nucléation est pratiquement instantanée (vitesse de nucléation infinie) dès

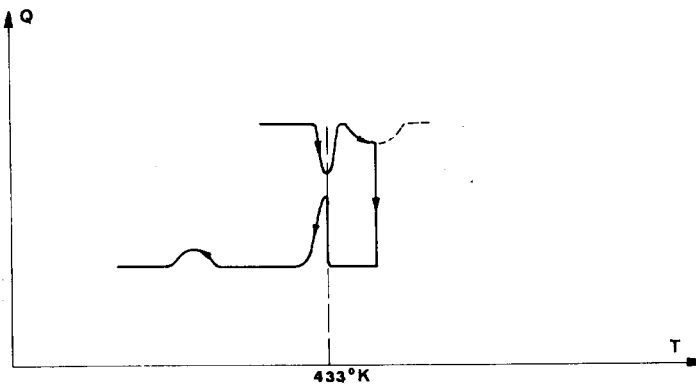


Fig. 6. Allure des courbes d'analyse calorimétrique lors de cycles incomplets: cas de montées de température interrompues.

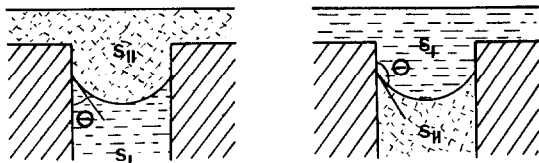


Fig. 7. Processus de transition de phase solide \rightleftharpoons solide: hypothèse de la pénétration.

que les conditions d'existence sont réalisées, abandonnant ainsi l'interprétation cinétique (hypothèse 2).

Comme pour la solidification, les deux mécanismes relevant de la première hypothèse restent donc possibles pour interpréter les phénomènes observés. Toutefois deux éléments doivent être pris en considération.

(1) Le fait que les essais complémentaires conduisent aux mêmes résultats que l'échantillon soit saturé ou non montre bien que le phénomène de nucléation dans les petits pores peut exister.

(2) Le fait que les déplacements du point de transition se produisent en sens inverse en montée et en descente de température ne permet de retenir le mécanisme de pénétration qu'en le soumettant à une hypothèse supplémentaire concernant une hystérésis considérable entre les angles de mouillage du matériau poreux à l'avancée et au retrait de la phase β , conformément à la Fig. 7, seule, susceptible de justifier le renversement des ΔT .

En l'absence d'éléments confirmant cette dernière hypothèse et sans exclure définitivement le processus de pénétration qui reste donc encore plausible dans le cas des cristaux ioniques nous nous attacherons essentiellement à l'étude du mécanisme de nucléation dans les pores dont nous avons vu qu'il existe certainement.

LA NUCLEATION LORS D'UNE TRANSITION SOLIDE \rightarrow SOLIDE DANS UN MILIEU POREUX

La théorie classique de la nucléation dans les solides à composition constante [6] est simplement une extension de la théorie développée pour les gaz et les liquides. Elle est basée comme elle sur:

une condition thermodynamique de formation des germes de la nouvelle phase dans l'ancienne c'est-à-dire une condition d'équilibre (instable);

une équation cinétique statistique qui fixe la fréquence d'apparition des germes et qui n'interviendra pas ici puisque la nucléation s'effectue quasi instantanément dans les pores dès que la condition précédente s'est réalisée, compte tenu des faibles vitesses de variation de température utilisées.

La condition thermodynamique repose sur l'évaluation de la variation ΔG de l'enthalpie libre généralisée du système lors de la formation d'un germe. Pour un cristal satisfaisant aux relations de Wulff cette formation pourra

s'étudier comme celle d'un germe sphérique de rayon r . Par ailleurs au cours d'une transition solide \rightarrow solide tout transfert de matière au sein des pores semble exclus. Dans une matrice poreuse parfaitement rigide la variation de volume spécifique au cours de la formation de la phase β entraînera une mise sous contrainte du germe pour assurer la constance de son volume molaire V_β . L'énergie élastique volumique $E_{\beta\alpha}$ ainsi créée par la différence des volumes spécifiques normaux des phases α et β est indépendante du rayon du germe tant que les déformations de la phase α environnante et de la matrice restent négligeables. La formation d'un germe de i molécules s'accompagne donc, suivant ce processus, de l'absorption ou de la libération d'une énergie élastique

$$W_c = iV_\beta E_{\beta\alpha}$$

D'autre part, dans un germe de rayon r la pression p_β^r devient d'après la loi de Laplace

$$p_\beta^r = P + \frac{2\sigma}{r}$$

où σ est la tension superficielle du germe équivalent au cristal de Wulff. Le potentiel chimique de la phase β à la température T considérée et à la pression P étant μ_β ce potentiel devient dans le germe

$$\begin{aligned} \mu_\beta^r &= \mu_\beta + \int_p^{p_\beta^r} V_\beta dP \\ &= \mu_\beta + \frac{2\sigma}{r} V_\beta \end{aligned}$$

puisque V_β est le volume molaire de la phase β ainsi contrainte qui peut être supposé constant pour les raisons de limitation stérique précédemment citées.

L'enthalpie libre de formation du germe pourra donc s'écrire

$$\Delta G_\beta = iV_\beta E_{\beta\alpha} + \int_0^i \mu_\beta^r di = i(\mu_\beta + V_\beta E_{\beta\alpha}) + (36\pi V_\beta^2)^{\frac{1}{3}} \sigma i^{\frac{2}{3}}$$

en déduisant di de la relation

$$iV_\beta = \frac{4}{3}\pi r^3$$

Cette formation s'accompagnant de la disparition de i molécules de phase α de potentiel chimique μ_α la variation d'enthalpie libre sera

$$\Delta G = i(\mu_\beta - \mu_\alpha) + iV_\beta E_{\beta\alpha} + (36\pi V_\beta^2)^{\frac{1}{3}} \sigma i^{\frac{2}{3}}$$

ou

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 (\Delta g_{\beta\alpha} + E_{\beta\alpha}) + 4\pi r^2 \sigma \quad (1)$$

où $\Delta g_{\beta\alpha}$ est l'enthalpie libre volumique de transition du matériau à la température T et à la pression P .

En continuant à supposer le germe sphérique et $E_{\beta\alpha}$ et σ indépendants de r la transition s'effectue lorsque $dG/dr \leq 0$ c'est-à-dire à partir d'une taille critique

$$r^* = - \frac{2\sigma}{\Delta g_{\beta\alpha} + E_{\beta\alpha}} \quad (2)$$

L'enthalpie libre de transition est alors positive et vaut pour une nucléation homogène

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta g_{\beta\alpha} + E_{\beta\alpha})^2} \quad (3)$$

La transition n'aura donc lieu dans le pore qui si les molécules peuvent y acquérir une énergie suffisante pour permettre le franchissement de cette barrière de potentiel ΔG^* . La hauteur de cette barrière varie essentiellement avec $E_{\beta\alpha}$ à la température T . En effet d'après la relation de Gibbs-Duhem $\Delta g_{\beta\alpha}$, à la température T et la pression normale P , se déduit de l'entropie normale de transition aux températures et pressions normales T_0 , P en remarquant qu'à pression P constante

$$d\mu = -SdT$$

$$\Delta g_{\beta\alpha} = \frac{1}{V_\beta} (\mu_\beta - \mu_\alpha) = \frac{1}{V_\beta} \int_{T_0}^T \Delta S_{\alpha\beta} dT$$

où $\Delta S_{\alpha\beta} = S_\alpha - S_\beta$ est la différence d'entropie molaire des deux phases. Par ailleurs en négligeant l'épaisseur de l'interphase créée entre le matériau poreux et le germe, il est évident que ce dernier ne pourra pas apparaître dans le pore avant que la température n'atteigne la valeur pour laquelle le rayon du germe critique devient inférieur à celui du pore. La température de transition à la pression normale (et non la température du point triple) sera donc déplacée d'une quantité $\Delta T = T - T_0$ qui peut se déduire facilement du rayon critique si l'on néglige les variations de l'entropie de transition avec la température dans le calcul de $\Delta g_{\beta\alpha}$. Dans un pore de rayon r le déplacement minimum sera ainsi

$$\Delta T = - \frac{2\sigma + rE_{\beta\alpha}}{r\Delta S_{\alpha\beta}} V_\beta \quad (4)$$

Il constituera une diminution de la température de transition en descente de température ($\Delta S_{\alpha\beta} < 0$) et une élévation de cette température au réchauffement ($\Delta S_{\alpha\beta} > 0$).

Cette relation permet de justifier les déplacements observés pour la température de transition du nitrate d'argent. En effet sur le diagramme de phase du nitrate d'argent [8] la courbe d'équilibre des solide I et II présente une pente fortement négative caractéristique d'une diminution de volume spécifique lors du changement de phase solide II \rightarrow solide I.

Ainsi en descente de température, la phase II étant moins dense que la phase I, l'énergie élastique volumique

$$E_{\beta\alpha} = E_{II-I}$$

correspond à une mise sous pression du germe de phase II. Elle est positive et a pour effet d'augmenter l'enthalpie libre de la transition I → II. Le déplacement de température de transition est donc au refroidissement

$$\Delta T_d = - \frac{2\sigma + rE_{II-I}}{r\Delta S_{I-II}} V_{II}$$

Au contraire en montée de température cette énergie élastique est libérée par la phase II qui se retransforme en phase I et $E_{I-II} \neq -E_{II-I}$ est négative. Le déplacement de température de transition est alors au réchauffement

$$\Delta T_m = + \frac{2\sigma - rE_{II-I}}{r\Delta S_{I-II}} V_I$$

Le rapport de ces deux expressions peut s'écrire sous la forme

$$\frac{\Delta T_m}{\Delta T_d} = \left(\frac{1-\delta}{1+\delta} \right) \frac{\Delta S_{I-II} V_I}{\Delta S_{II-I} V_{II}} \text{ avec } \delta = \frac{rE_{II-I}}{2\sigma}$$

La valeur expérimentale de ce rapport permet alors de déterminer l'importance de l'énergie élastique volumique lorsque les valeurs de l'entropie de transition à T_m et à T_d ainsi que celle de σ sont connues avec suffisamment de précision.

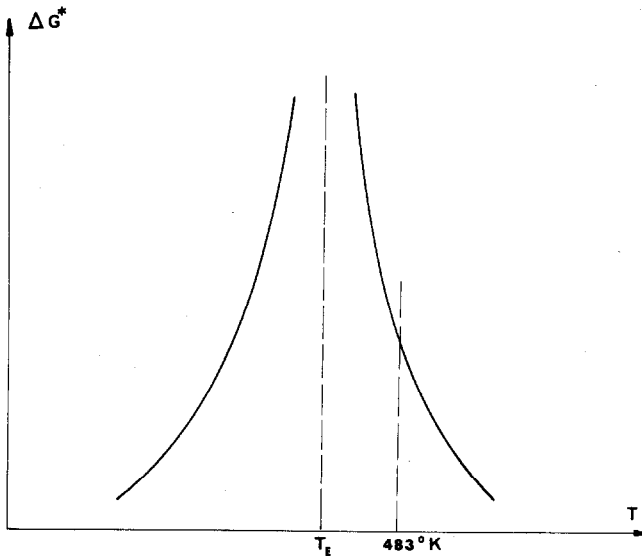


Fig. 8. Allure des variations de l'enthalpie libre de formation d'un germe ΔG^* en fonction de la température.

Cette théorie de la nucléation homogène permet également de justifier les retards à la nucléation observés aux fortes vitesses ou dans les grands pores. En effet la vitesse de nucléation varie de façon inversement proportionnelle à l'exponentielle de la barrière du potentiel ΔG^* . La valeur de cette enthalpie libre de transition est donnée par l'expression (3) et son allure est représentée dans la Fig. 8. Il y apparaît une température T_E pour laquelle l'énergie élastique $E_{\beta\alpha}$ compense l'enthalpie libre de transition en phase non divisée $\Delta g_{\beta\alpha}$. Cette courbe est applicable en montée et en descente de température. Elle pourrait expliquer pourquoi la nucléation, dans les très gros pores, est aléatoire en descente de température seulement.

Remarque

L'interprétation des résultats expérimentaux par une nucléation hétérogène aurait également pu être envisagée. En appliquant la méthode citée par Turnbull [6] elle aurait conduit à considérer, non plus une absence totale de mouillage du support par le nouveau germe de phase β , mais un mouillage partiel caractérisé par un angle θ . Le rayon du pore pouvant loger le germe critique deviendrait alors $r^* \cos \theta$. Toutefois comme dans le cas du mécanisme de pénétration progressive de l'interphase, l'inversion des sens de déplacement des températures de transition au refroidissement et au réchauffement impliquerait un changement de signe de $\cos \theta$ difficilement interprétable en régime d'équilibre. Une solution mixte: nucléation homogène au refroidissement et hétérogène au réchauffement (ou vice versa) pourrait cependant être plausible, un seul des deux phénomènes correspondrait alors à une configuration d'équilibre stable.

CONCLUSION

L'étude expérimentale réalisée met en évidence l'influence de la taille d'une phase sur les températures et les énergies de transformation liquide \rightleftharpoons solide et solide \rightleftharpoons solide d'un matériau à liaison ionique tel que AgNO_3 . Contrairement à ce qui avait été observé dans le cas du tétrachlorure de carbone [7], si la température de la transformation polymorphique est encore abaissée lors du refroidissement, elle est maintenant réhaussée au réchauffement.

Ces diminutions et augmentations de température en fonction du rayon des pores s'interprètent dans la théorie de la nucléation par le diamètre maximum possible des germes qui peuvent se loger dans ces pores sans qu'il soit nécessaire de faire appel à des retards de nucléation qui ne revêtent pour les mésopores qu'un aspect secondaire.

De petits volumes de matière peuvent donc exister sous deux formes cristallines, apparemment stables, dans de grands intervalles de température.

A une température appartenant à un tel intervalle le cristal présente alors une forme cristalline qui dépend essentiellement de l'histoire thermique du matériau.

Par ailleurs, la transition $S_I \rightarrow S_{II}$ du nitrate d'argent ne présente plus de caractère aléatoire lorsque la phase S_I est suffisamment divisée ($r \leq 250 \text{ \AA}$) alors que la transition $S_{II} \rightarrow S_I$, en montée de température ne présente jamais ce comportement, quelque soit l'état de division. Si l'élévation de température de transition au réchauffement confirme la notion de germe critique cette absence de cinétique de nucléation qui est observée aussi bien pour les petits que pour les gros pores indique que les barrières de potentiel constituent un obstacle à la formation des germes critiques bien plus important en descente de température qu'en montée.

Dans notre cas, celui d'une matrice poreuse rigide, la théorie de la nucléation ne présente cette dissymétrie qu'en lui associant la notion d'énergie élastique. Pour le nitrate d'argent non divisé, l'énergie élastique n'intervient pas de la même façon et la théorie de la nucléation homogène n'explique pas la dissymétrie observée.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A.R. Verma et P. Krishna, *Polymorphism and Polytypism in Crystals*, Wiley, New York, 1966, Chap. 2.
- 2 M.J. Buerger, dans R. Smoluchowski, J.E. Mayer et W.A. Weyl (Eds.), *Phase Transformations in Solids*, Wiley, New York, 1951, Chap. 6.
- 3 M. Brun, A. Lallemand, J.F. Quinson, B. Martinie, J. Rossignol, B. Rasneur et C. Eyraud, *J. Chim. Phys.*, 6 (1973) 990.
- 4 M. Brun, A. Lallemand, J.F. Quinson et C. Eyraud, *Thermochim. Acta*, 21 (1977) 59.
- 5 R. Defay et I. Prigogine, *Tension Superficielle et Adsorption*, Maison Desoer Editions, Liège, 1951.
- 6 D. Turnbull, in F. Seitz and D. Turnbull (Eds.), *Phase Change in Solid State Physics*, Vol. 3, Academic Press, New York, 1956.
- 7 M. Brun, J.F. Quinson, B. Martinie et C. Eyraud, *J. Chim. Phys.*, 5 (1978) 75.
- 8 E. Rapoport et C. Pistorius, *J. Chem. Phys.*, 44 (4) (1966) 1514.

ANNEXE

Influence de la vitesse de programmation sur l'allure des thermogrammes de changement d'états

Lors d'une programmation de température $T(t)$ on observe une évolution de la vitesse de nucléation $I(T)$ par unité de volume et unité de temps supposée indépendante du rayon r . La densité de distribution du volume poreux $v(r)$ d'un matériau permet de connaître le volume poreux pour les pores de rayons compris entre r et $r + dr$

$$V_0(r) = v(r)dr$$

Si à l'instant t une fraction $V(r, t)$ de ce volume a déjà subi la transformation l'accroissement $dV(r, t)$ pendant le temps dt est

$$dV(r, t) = [V_0(r) - V(r, t)] I[T(t)] dt$$

On obtient à partir de cette équation

$$V(r, t) = V_0(r) \left\{ 1 - \exp \left[- \int_{t_0}^t I(T(\tau)) d\tau \right] \right\}$$

Ce qui donne pour tous les rayons de pores

$$V(t) = V \left\{ 1 - \exp \left[- \int_{t_0}^t I(T(\tau)) d\tau \right] \right\}$$

avec

$$V = \int_0^\infty dr v(r) = \text{volume poreux total du matériau}$$

Pour une programmation linéaire de température $T = kt$, le volume poreux où AgNO_3 a changé de phase pendant l'intervalle de température $[T, T + dT]$ est

$$dV = \frac{dT}{k} VI(T) \exp \left[- \int_{t_0}^t I(\theta) \frac{d\theta}{k} \right]$$

Cette dernière équation montre bien que les thermogrammes sont fortement modifiés par les vitesses de programmation, dans le cas de vitesse de nucléation finie.