

55376
1965
12



55376
1965
12

N° D'ORDRE
131

THÈSES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre Jean DEVRAINNE

Ingénieur E. N. S. C. L. — Attaché de Recherches du C. N. R. S.

1^{re} THÈSE. — CRISTALLISATION DES SOLUTIONS SURSATURÉES EN PRÉSENCE DE GERMES.
— LE PROBLÈME DE LA FORMATION DE CENTRES DE CRISTALLISATION
DIFFÉRENTS DE L'ENSEMENCEMENT — CAS DU NITRATE DE POTASSIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 avril 1965 devant la Commission d'examen.

MM. HEUBEL *Président.*
TRIDOT } *Examineurs.*
WERTHEIMER }
CHRÉTIEN *Membre invité.*

PARIS
GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}, ÉDITEUR-IMPRIMEUR
55, Quai des Grands-Augustins, 55

1965



030 020771 3

২২২২২

১৩৬২

১৩

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

<i>Doyens honoraires</i>	MM. LEFEBVRE, PRUVOST.
<i>Professeurs honoraires</i>	MM. ARNOULT, CAU, CHAPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, M ^{me} LELONG, MM. MAZET, A. MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, WIEMANN, ZAMANSKI.
<i>Doyen</i>	M. TILLIEU, Professeur de Physique.
<i>Assesseurs</i>	MM. DURCHON, Professeur de Zoologie. HEUBEL, Professeur de Chimie minérale.

PROFESSEURS

MM.		MM.	
BACCHUS.....	Astronomie; Calcul numérique.	LIÉBART.....	Radioélectricité.
BÉCART.....	Physique.	LINDER.....	Botanique.
BERKER.....	Mécanique des Fluides.	LUCQUIN.....	Chimie minérale.
BONNEMAN-BEMIA.....	Chimie et Physico-chimie industrielles.	MARION.....	Chimie.
BONTE.....	Géologie appliquée.	M ^{lle} MARQUET.....	Mathématiques.
BOUISSET.....	Physiologie animale.	MARTINOT-LAGARDE..	Mécanique des Fluides.
BOURIQUET.....	Botanique.	MAUREL.....	Chimie.
CELET.....	Géologie.	MENESSIER.....	Géologie.
CORSIN.....	Paléobotanique.	MONTREUIL.....	Chimie biologique.
DECUYPER.....	Mathématiques.	PARREAU.....	Mathématiques.
DEDEKER.....	Professeur associé Mathématiques.	PEREZ.....	Physique expérimentale.
DERRETIN.....	Biologie marine.	PHAM MAU QUAN.....	Mécanique rationnelle et expérimentale.
DEHORS.....	Physique industrielle.	POITOU.....	Algèbre supérieure; Calcul numérique.
DELATTRE.....	Géologie.	PROUVOST.....	Géologie.
DELEAU.....	Géologie.	ROUELLE.....	Physique et Électricité industrielle.
DESCOMBES.....	Calcul différentiel et intégral.	SAVARD.....	Chimie générale.
GABILLARD.....	Radioélectricité et Électronique.	SCHALLER.....	Zoologie.
GERMAIN.....	Chimie générale et Chimie organique.	SCHILTZ.....	Physique.
GLACET.....	Chimie.	M ^{me} SCHWARTZ.....	Analyse supérieure.
GONTIER.....	Mécanique des Fluides.	TRIDOT.....	Chimie.
HEIM DE BALSAC.....	Zoologie.	VIVIER.....	Biologie animale.
HOCQUETTE.....	Botanique générale et appliquée.	WATERLOT.....	Géologie et Minéralogie.
LEBÈGUE.....	Botanique.	WERTHEIMER.....	Physique.
LEBRUN.....	Radioélectricité et Électronique.		
M ^{lle} LENOBLE.....	Physique.		

MAITRES DE CONFÉRENCES

MM.		MM.	
ANDRÉ.....	Zoologie.	HERZ.....	Mathématiques.
BEAUFILS.....	Chimie appliquée.	HUARD DE LA MARRE.	Calcul numérique.
BLANCHARD.....	Chimie générale.	LACOMBE.....	Mathématiques.
BLOCH.....	Psychophysiologie.	M ^{me} LEBÈGUE.....	Physique.
BOILLET.....	Physique.	M ^{me} MAES.....	Physique.
BUI TRONG LIEU.....	Mathématiques.	MONTARIOL.....	Chimie.
COMBET.....	Mathématiques.	MORIAMEZ.....	Physique.
CONSTANT.....	Physique.	MOUVIER.....	Chimie.
DANZE.....	Géologie.	NGUYEN PHONG CHAU.	Physique.
DELHAYE.....	Chimie.	POUZET.....	Mathématiques.
FOUATA.....	Mathématiques.	RAUZY.....	Mathématiques.
FOURET.....	Physique.	VAZARD.....	Botanique.
GAVORET.....	Physique.		

<i>Conseiller d'Administration Universitaire</i>	MM. JARRY.
<i>Attaché principal</i>	FACON.
<i>Attachés d'Administration</i>	COLLIGNON, LEROY.

A MON MAITRE

MONSIEUR JOSEPH HEUBEL

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE

A MES PARENTS

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de M. HEUBEL, Professeur à la Faculté des Sciences de Lille.

Je tiens à marquer ma plus vive reconnaissance à M. HEUBEL qui a inspiré ce travail et n'a cessé de me guider avec une bienveillante attention. Je le remercie particulièrement pour les nombreux encouragements et conseils prodigués durant ces années de recherches.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma respectueuse gratitude à M. CHRÉTIEN, Professeur à la Sorbonne qui m'a fait l'honneur, malgré ses lourdes charges, de faire partie de mon Jury de Thèse.

Je remercie MM. les Professeurs TRIDOT et WERTHEIMER de m'avoir honoré de leur confiance en acceptant d'examiner ce travail.

Ma reconnaissance va aussi à M. le Professeur MICHEL qui s'est intéressé à mon travail tout au long de mes années de recherches et qui a bien voulu accepter d'être mon Parrain auprès du C. N. R. S.

Je témoigne ma gratitude au Centre National de la Recherche Scientifique qui m'a permis, en m'octroyant une allocation pendant plusieurs années, de mener à bien cette étude.

Grâce aux connaissances linguistiques étendues de M. DA NYLLO, assistant étranger auprès de notre Faculté, j'ai pu exploiter de nombreuses données bibliographiques en particulier celles publiées en langues slaves. Qu'il en soit chaleureusement remercié.

Enfin, je tiens à exprimer ma sympathie et ma reconnaissance aux chercheurs et techniciens du laboratoire pour la part qu'ils ont prise à ce travail et la cordialité de leurs relations.

Cristallisation des solutions sursaturées en présence de germes

Le problème de la formation de centres de cristallisation différents de l'ensemencement. Cas du nitrate de potassium

par

Pierre-Jean DEVRAINNE ⁽¹⁾,

Faculté des Sciences de Lille, Laboratoire de Chimie minérale
(Professeur J. Heubel).

INTRODUCTION.

Le problème de l'obtention de cristaux de granulométrie déterminée intéresse depuis longtemps l'industrie. S'y trouvent intimement liés tous les travaux sur la cristallisation provoquée par les méthodes les plus diverses : ultrasons ([1], [2]), décharges oscillantes de haute tension ([3], [4]), champs électriques ([4], [5], [6], ...), champ magnétique [7], irradiation par rayonnements à haute énergie [8], etc. Plus récemment, la nécessité de pouvoir disposer de monocristaux de grande taille a été à l'origine de très nombreux travaux et a incité la recherche fondamentale à essayer de préciser les mécanismes de cristallisation ainsi qu'à définir les nombreux paramètres, encore partiellement inconnus, qui régissent le phénomène. Ainsi les travaux sur la cristallisation à partir de la phase vapeur, des liquides purs ou des solutions ne se comptent plus.

Parmi les travaux effectués sur des solutions, il semble que l'effort le plus important ait porté sur le phénomène de nucléation tridimensionnelle, d'une part ([9] à [14], [21]) pour n'en citer que quelques-uns sur le grossissement des cristaux ou nucléation bidimensionnelle, de

⁽¹⁾ Mémoire présenté à la Faculté des Sciences de Lille le 28 avril 1965 pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences physiques.

l'autre ([15], [16]). Les méthodes les plus diverses ont été utilisées : microscopie [17], réfractométrie [18], conductimétrie [19], analyses granulométriques [20], mesures thermiques [23], etc.

Par contre, on trouve relativement peu de mémoires qui envisagent les deux phénomènes à la fois, en d'autres termes qui s'intéressent à ce qui se passe lorsqu'on ensemence une solution sursaturée avec des cristaux du soluté ([22], [23], [20], [24] à [28]).

Or un refroidissement rapide d'une solution en cours de cristallisation de même que l'agitation de cette solution favorisent la formation de fins cristaux que nous désignons par la suite par le nom de « fines ». Mais, alors que pour certains sels il faut des sursaturations élevées et une forte agitation, pour d'autres le phénomène s'observe pour des sursaturations faibles et avec des vitesses d'agitation peu élevées.

Il est donc particulièrement malaisé d'obtenir dans certains cas de gros cristaux bien formés. Un cas type en est le nitrate de potassium. Il nous a paru intéressant d'étudier le mécanisme de formation de ces « fines » après ensemencement dans le but plus lointain de le contrôler.

Cette étude, comme les études de cristallisation en général, est délicate parce qu'elle exige des conditions méticuleuses de propreté et de reproductibilité des phénomènes et que l'intervention de cristallisations spontanées fortuites — du moins en apparence — exige une multiplication anormale des expériences. Des cristallisations spontanées, dont on ne connaît pas toujours tous les facteurs peuvent se produire à n'importe quel moment, et souvent par périodes.

Par ailleurs, la reproductibilité des essais est souvent sujette à caution. Il n'est pas rare de trouver des travaux où la reproductibilité n'est obtenue, qu'avec des erreurs de 50 et même 100 %. En règle générale, la dispersion des points expérimentaux est classique dans les travaux sur la cristallisation ([29], [22], [18]).

Nous avons abordé le problème en utilisant diverses techniques dont la principale est l'enregistrement de l'effet thermique de cristallisation au moyen d'un montage à thermistance qui possède entre autres l'avantage d'avoir une très grande sensibilité. Le premier chapitre donne toutes indications utiles sur les techniques générales.

Puis nous avons vérifié pour le nitrate de potassium la validité des résultats acquis pour d'autres sels ([30], [31]). Ces essais font l'objet du deuxième chapitre.

Dans le chapitre III nous avons examiné l'influence de la masse d'ensemencement, de la granulométrie et de la sursaturation à vitesse d'agitation constante sur le nombre de « fines ». Ces essais ont été faits avec un nombre élevé de cristaux d'ensemencement. Les résultats ont été complétés par des expériences faites à partir d'ensemencement avec des cristaux gainés de résines synthétiques.

Cette façon de procéder, c'est-à-dire dégrossir le problème, ne pouvant donner que des résultats statistiques, nous avons travaillé ensuite avec un nombre réduit de cristaux d'ensemencement triés 1, 2, 4, 8.

A partir des courbes enregistrées nous avons calculé la masse et la surface des cristaux pendant tout le déroulement du phénomène. Ceci nous a permis de mettre en évidence l'important phénomène de la dimension critique qui se manifeste par une cassure sur la courbe $\log S_t = f(\log M_t)$. Ces expériences sont décrites au chapitre IV.

En vue de nous affranchir des aléas dus aux individus cristallins eux-mêmes (état de surface en particulier) nous avons formé l'ensemencement en solution de façon à obtenir un lot homogène puisque formé dans les mêmes conditions. La technique d'immersion temporaire d'un ou plusieurs cristaux nous a permis d'aboutir à ce résultat et de calculer les dimensions critiques que nous avons reliées ensuite au nombre de cristaux et à la sursaturation. Le chapitre V est consacré à ces essais.

Ces diverses expériences nous ont montré qualitativement le rôle de l'état de surface et quantitativement l'influence des facteurs : agitation, sursaturation, grosseur des cristaux sur la production de « fines ».

Le sixième et dernier chapitre essaye de découvrir les causes profondes de ce phénomène et d'en donner une démonstration expérimentale claire. Nous y avons rassemblé toute une série d'expériences adaptées à chaque mode de nucléation pressenti :

— Rôle de l'état de surface : nucléation bidimensionnelle d'un cristal lavé par élimination préalable des cristallites peu adhérents. Suppression totale de la nucléation par enrobage de l'ensemencement.

— Rôle des chocs, brisures et phénomènes électrostatiques : bombardement par projectiles insolubles de cristaux en cours de croissance, de cristaux insolubles ou peu solubles et de cristaux gainés de résine, brisures de cristaux, brisures de corps amorphes, introduction de charges électrostatiques sous divers potentiels.

Ces essais, objets de soins très particuliers, confirment les hypothèses dégagées peu à peu tout au long de ce travail.

Note. — En vue de faciliter la lecture du Mémoire, nous avons rassemblé ci-dessous les notations couramment utilisées.

- $\left(\frac{d\Delta}{dt}\right)_0$, tangente à l'origine à la courbe température temps;
 Δ , élévation de température mesurée lors de la cristallisation;
 Δ_0° , $\theta_s - \theta_l$ en degrés;
 Δl , élongation du stylet;
 ΔM , sursaturation exprimée en grammes pour 63,8 cm³;
 ΔM_c , sursaturation au point de cassure des courbes $\log S_t = f(\log M_t)$ en milligrammes;
 ΔR , variation de résistance;

Δ_t ,	élévation de température mesurée à l'instant t ;
Δ'_t ,	élévation de température corrigée à l'instant t ;
Δ''_t ,	$\theta''_0 - \theta_t$ ou différence entre θ_s et température actuelle;
$\Delta\theta$,	variation de température (en général);
f ,	facteur géométrique;
m ,	masse d'un cristal;
M ,	masse totale des cristaux;
M_0 ,	masse d'ensemencement;
M_t ,	masse totale des cristaux à l'instant t ;
μ ,	masse en eau de l'ensemble : solution, vase de précipitation et accessoires;
N ,	nombre total de cristaux;
ρ ,	masse spécifique;
S ,	surface totale des cristaux;
S_c ,	surface totale des cristaux au point de cassure des courbes $\log S_c = f(\log M_t)$;
S_t ,	surface totale des cristaux à l'instant t ;
σ ,	surface d'un cristal;
Th_p ,	thermostat de précipitation;
Th_s ,	thermostat de saturation;
θ ,	température;
θ_i ,	température de début d'enregistrement;
θ_s ,	température de saturation.

I. — APPAREILLAGES ET TECHNIQUES.

On peut définir la vitesse réelle de cristallisation V_r comme étant la masse précipitée, dm en un intervalle de temps infiniment court dt , soit $V_r = \frac{dm}{dt} = \text{Cte} \frac{dQ}{dt}$, où dQ représente la chaleur dégagée par la cristallisation de la masse dm . Cette relation entre dm et dQ reste valable du moins dans l'intervalle restreint de température où nous opérons, la solubilité variant peu et l'état de solvatation pouvant être considéré comme constant. Si l'on désigne par μ l'équivalent en eau de la solution, du vase et accessoires et des cristaux, on a $V_r = \text{Cte} \frac{dQ}{dt} = \text{Cte} \mu \frac{d\Delta'}{dt}$, où $d\Delta'$ représente l'élévation de température provoquée par la précipitation de dm . La masse de cristaux et, du fait de la précipitation, la chaleur spécifique de la solution varient en cours d'essai. En raison des faibles masses précipitées 50-200 mg pour une masse de solution de l'ordre de 100 g, on peut considérer ces variations comme négligeables. Finalement pour une solution donnée on a $V_r = K_2 \frac{d\Delta'}{dt}$, avec $K_2 = \text{Cte} \mu$; K_2 représente donc le facteur de proportionnalité entre l'élévation de température et la masse précipitée.

La mesure proprement dite revient à amener une solution saturée à la température θ_s (thermostat de saturation Th_s) à la température θ_i inférieure à θ_s (thermostat de précipitation Th_p). θ_i étant constante et parfaitement définie, on provoque la cristallisation et l'on enregistre la température en fonction du temps. Les tangentes menées en divers points permettent, compte tenu des corrections de déperdition, d'atteindre $\frac{d\Delta'}{dt}$, soit V_r au facteur K_2 près.

Ces mesures sont effectuées à l'aide d'un montage à thermistances très sensible. Elles sont complétées par l'analyse granulométrique et microscopique des résidus cristallins et, dans certains cas, par un enregistrement cinématographique.

L'appareillage proprement dit comprend :

- les thermostats;
- les vases et les accessoires;
- les dispositifs détecteurs;
- les dispositifs de filtration;
- les dispositifs d'analyse des résidus cristallins.

Dans un dernier paragraphe on traitera des produits utilisés.

1. Thermostats.

A. GÉNÉRALITÉS.

Ce sont des bacs en PCV d'une contenance de 20 l environ ajustés dans un cadre métallique. L'eau y est brassée constamment par des agitateurs solidaires, par un système de poulies et de renvois, d'un moteur asynchrone unique. La régulation thermique est assurée par un thermomètre à contact Vertex associé au relais correspondant. Celui-ci commande des thermo-plongeurs en pyrex de 10, 25, 40 W suivant les cas, avec la plupart du temps un chauffage permanent pour limiter l'amplitude des variations de températures.

Les thermomètres de contrôle sont de deux types. Pour le Th_s on utilise un thermomètre série précision à visibilité colorée gradué au 0,1°C. Étalonné, il sert de thermomètre de référence pour tous nos travaux.

Par contre, dans Th_p , on utilise un thermomètre différentiel de Roberteau gradué au 0,01°C et étalonné par rapport au précédent. Un tel thermomètre est nécessaire pour contrôler la constance de la température qui doit être de l'ordre de $\pm 0,005^\circ\text{C}$.

B. STABILISATION DE LA TEMPÉRATURE.

Dans le thermostat de saturation Th_s on utilise un régulateur Vertex au degré. Des enregistrements fréquents de longue durée montrent que l'écart maximal dans le saturateur est de $\pm 0,01^\circ\text{C}$. Cet écart maximal

est dû surtout à des fluctuations longues attribuables aux variations de température dans la pièce. Leur période est de l'ordre d'une ou plusieurs heures et l'on peut admettre que les équilibres de solubilité s'établissent assez rapidement pour suivre ces fluctuations. De ce fait, l'incertitude sur θ_s se ramène aux fluctuations courtes dues au chauffage par tout ou rien, elles-mêmes amorties par la dissolution et la cristallisation du sel. Les crêtes sont ainsi distantes d'environ $0,005^\circ\text{C}$, soit $\pm 0,0025^\circ\text{C}$ qui représente l'incertitude réelle.

Il est possible d'utiliser l'effet de dissolution et cristallisation pour réaliser un thermostat très précis et très stable, utilisant comme liquide une solution saturée d'un sel très soluble mis en présence de cristaux. Une série d'essais encourageants ont été réalisés mais des problèmes de corrosion restent à résoudre.

Pour le thermostat de précipitation Th_p , on utilise un régulateur Vertex au $0,1^\circ\text{C}$. Les fluctuations sont alors réduites au sein du liquide thermostatique à $\pm 0,005^\circ\text{C}$, ce qui nous permet de maintenir dans le vase de cristallisation à pertes calorifiques réduites (type d'Arsonval) la température constante à $\pm 0,001^\circ\text{C}$ pendant plusieurs heures, ce qui est largement suffisant pour la conduite de nos expériences et se rapproche d'ailleurs de la sensibilité limite de notre détecteur.

2. Vases et accessoires.

A. DISPOSITIF DE SATURATION.

Il est constitué par un flacon rodé en verre pyrex, placé dans le thermostat Th_s . Le rodage est un RIN 8. Il permet d'ajuster parfaitement un bouchon tronconique en matière plastique percé de trous permettant :

- l'agitation de la solution à l'aide d'un agitateur en verre commandé par un axe métallique monté sur roulements à billes;
- la mesure des températures par différents dispositifs : thermomètre de Roberteau et thermistance.

Ce thermomètre, gradué par comparaison avec notre thermomètre de référence, sert aussi dans le vase de cristallisation. La précision de lecture sur $\theta_s - \theta_i$ est donc celle qu'on peut attendre d'un thermomètre de Roberteau, soit $\pm 0,004^\circ\text{C}$ en raison des deux lectures. Dans la majorité des expériences, $\theta_s = 25^\circ\text{C}$.

B. DISPOSITIF DE MESURE.

On utilise ici un vase transparent à doubles parois, vidé à l'aide d'une pompe à palettes. Ce vase se met donc assez lentement à l'équilibre de température et en première approximation, on peut considérer la précipitation qui s'y produira comme adiabatique.

Ce vase est coiffé lui aussi d'un bouchon en matière plastique parfaitement ajusté.

Celui-ci est percé :

— d'un trou central pour le passage de l'agitateur en verre;

— de différents trous pour le passage du thermomètre, de la thermostance, du dispositif d'introduction des germes et occasionnellement d'un accessoire (dispositif de chauffage de la solution par exemple), soit quatre trous d'un diamètre de 9 mm.

La tige d'agitation en verre comporte à son extrémité une hélice à quatre pales inclinées d'environ 45° sur l'horizontale. Elle est commandée à partir d'un moteur asynchrone « Interrupt » de 20 W muni d'un réducteur permettant différentes vitesses d'agitation.

C. CONDUITE D'UN ESSAI.

Le vase de cristallisation soigneusement nettoyé et séché est mis à l'équilibre de température dans le thermostat de saturation Th_s . On arrête l'agitation dans le saturateur et laisse déposer les cristaux pendant au moins 1 h en vérifiant la constance de température. On prélève ensuite la solution avec une pipette étalonnée de 63,8 cm³ légèrement préchauffée, pour la vider dans le vase. On équipe celui-ci de son couvercle, des instruments de mesure et d'agitation et porte l'ensemble dans le thermostat Th_p , où la solution se refroidit lentement. Lorsqu'on arrive au voisinage de θ_i on met l'agitation en marche. Quand θ_i est atteint on en vérifie la constance et met l'expérience en route. L'ensemencement est toujours mis à l'équilibre de température dans le thermostat Th_p .

D. CORRECTIONS DE TEMPÉRATURE.

Le vase est à perte calorifique réduite mais non nulle. Les enregistrements ne sont utilisables directement que lorsque le temps de cristallisation est très court. Dans tous les autres cas des corrections sont nécessaires, basées sur un étalonnage mentionné plus loin.

3. Dispositifs détecteurs.

L'enregistrement de l'effet thermique de cristallisation en fonction du temps constitue la base de ce travail. Le dispositif utilisé est décrit ci-dessous.

Accessoirement, nous avons utilisé des films cinématographiques pour conserver une trace visuelle des essais (Caméra Pathé Webó M 16, équipée pour macrophotographie).

A. APPAREILLAGE.

Pour repérer la température de la solution en expérience et pour enregistrer son évolution de façon continue, il est nécessaire d'adopter

un dispositif électrique de mesure, les variations de la grandeur envisagée étant transcrites sur un galvanomètre enregistreur.

Nous avons donc repris le montage classique d'une thermistance dans l'une des branches d'un pont de Wheatstone. La thermistance est de fabrication CICE, sa résistance à 25° est de l'ordre de 1 k Ω et son coefficient de température de — 3,6 %. La résistance ajustable est constituée par une série de boîtes AOIP (assoprèci) de précision maximale (0,2 %), les deux autres branches par une boîte rapport, qu'on place sur la valeur 1.

Le dispositif d'alimentation du pont se compose d'une batterie de grande capacité (2 V, 75 Ah) et de deux boîtes à cavaliers AOIP ($\times 1$ et $\times 100$) dont le rôle est de régler la sensibilité de la mesure en agissant sur le courant qui traverse le pont.

L'enregistrement est effectué avec un graphispot SEFRAM GR 4 VAD.

B. CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT.

Le dispositif précédent a été utilisé par J. Heubel lors de ses premières études du phénomène de cristallisation. Mais lorsqu'on a voulu atteindre la sensibilité de 1 mm pour 0,001°C, on s'est aperçu qu'il fallait multiplier les précautions.

1° La thermistance doit se trouver dans un milieu dont l'éclairement est relativement constant. On travaillera par exemple dans une salle éclairée artificiellement et de façon constante pendant les heures d'enregistrement.

Si l'on ne prend pas cette précaution :

— le fait d'allumer une lampe derrière le vase pour observer la cristallisation, provoque une déviation du suiveur;

— mieux encore, si l'on travaille à la lumière du jour, le passage d'un nuage dans le ciel clair provoque cette déviation.

2° Le courant d'alimentation doit être constant. En effet, la résistance de la thermistance à une température déterminée varie si le courant varie. Ce phénomène avait déjà été observé par Bianchi et Rossi [32].

C. ÉTALONNAGE DE LA THERMISTANCE.

1° *Principe.* — Cet étalonnage s'effectue pour un éclairement déterminé et pour un courant de pont bien défini; celui qui permettra dans les conditions optimales d'utilisation du galvanomètre, d'obtenir une déviation de l'enregistreur de 1 mm pour 0,001°C.

2° *Méthode.* — On place la thermistance à étalonner et le thermomètre de Roberteau dans un vase à pertes calorifiques réduites contenant de l'eau en quantité suffisante pour immerger le réservoir du thermomètre.

Un agitateur à quatre pales tournant à 350 t/mn homogénéise la solution. Le vase est placé dans le thermostat Th_p (le mieux stabilisé).

On attend que la température du liquide du vase d'Arsonval soit constante (au thermomètre). On équilibre alors le pont de mesure et note R et θ .

Pour avoir un autre repère, on porte le thermostat Th_p à une autre température. On enregistre le courant de déséquilibre.

Lorsque celui-ci est constant, on rééquilibre le pont, note R et θ (lecture à la loupe).

La courbe en traits pleins de la figure 1 représente la relation entre θ et R lors d'un premier étalonnage. On voit qu'une variation de résistance de 5Ω correspond à une variation de température de $0^{\circ},218$.

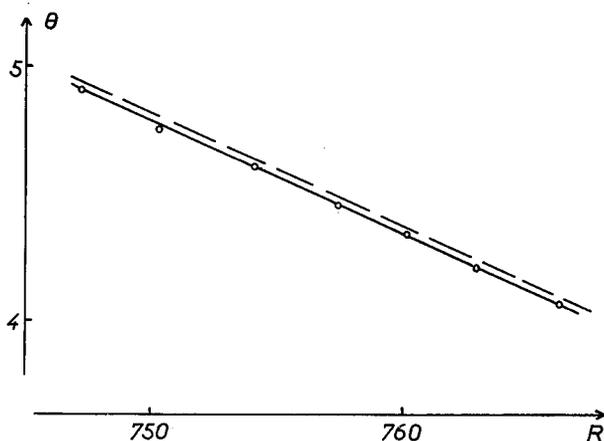


Fig. 1. — Courbe de correspondance entre la température et la résistance de la thermistance.

Résistance R (en Ω).

Température θ (lecture Roberteau).

En trait plein : Courbe d'étalonnage.

En pointillé : Courbe obtenue lors des mesures de cristallisation.

On remplace alors la thermistance par une boîte AOIP, pose 755Ω sur celle-ci (valeur moyenne), équilibre le pont.

Puis on fait varier cette résistance de 5Ω et règle le courant i à l'aide de la boîte à cavaliers de sorte que la déviation due au déséquilibre soit égale à 218 mm.

A partir des repérages de θ et R faits lors d'expériences de cristallisation, on peut tracer une nouvelle courbe $R = f(\theta)$ (fig. 1, courbe pointillée). On vérifie que celle-ci n'est que la translation de la première. En raison de la proximité des deux courbes, nous avons supprimé les points expérimentaux sur la deuxième où la précision est la même que sur la première.

3° *Précision.* — Il est connu que les indications des thermistances fluctuent de façon assez notable dans le temps, même si l'on prend les précautions concernant l'éclairage. Il n'est donc pas indiqué de se baser sur les valeurs de résistance pour déterminer avec précision une température dans l'absolu, du moins si les essais sont faits à plusieurs jours d'intervalle.

On a ainsi par exemple (tableau I).

Or une variation de $0,1 \Omega$ correspond normalement à une variation de $0,004^\circ\text{C}$. En prenant la valeur de $745,2 \Omega$ comme repère, $744,8 \Omega$ devraient correspondre à $34,946^\circ\text{C}$, soit un écart de $0,016^\circ\text{C}$.

TABLEAU I.

(1).	(2).	(3).
34,93	745,2	0
34,93	745,2	+2
34,93	745,1	+4
<u>34,93</u>	<u>744,8</u>	<u>+6</u>
34,92	745,3	0
34,92	745,2	+3

(1) Température θ ($^\circ\text{C}$).

(2) Résistance R (en Ω).

(3) Nombre de jours d'écart avec la première mesure.

Pour des mesures de θ_s et θ_t on utilisera les indications du thermomètre. L'écart étant de $0,2^\circ\text{C}$ au minimum, on peut évaluer la précision à au moins $\pm 2 \%$.

Par contre, les fluctuations sont négligeables sur un faible intervalle de temps, donc en particulier pour une expérience donnée, ainsi que le montre le tableau II, relatif à trois vérifications effectuées régulièrement, soit :

- Concordance entre Δl et ΔR avant et après chaque essai;
- Concordance entre $\Delta\theta$ et Δl pendant l'essai;
- Concordance entre ΔR et $\Delta\theta$.

TABLEAU II.

(1).	(2).	(3).
80	80	78,5
80	80	78,5
138	136	135
85	82	83
50	47	48
50	48	48

(1) $\Delta\theta$ ($\pm 0,004^\circ\text{C}$).

(2) Δl ($\pm 1 \text{ mm}$).

(3) Δl ($\pm 4 \text{ mm}$) calculé à partir de R.

Cette concordance qui se vérifie toujours, à de très rares exceptions près, montre que la correspondance 1 mm pour 0,001°C est valable dans tous les cas. Comme la précision de lecture de l'enregistrement est quatre fois supérieure à celle du thermomètre, nous nous basons sur les indications du galvanomètre dans le cas des faibles variations de température.

4. Dispositif de filtration.

Il est constitué par un entonnoir filtrant de diamètre 70 mm, et de porosité 3. Cet entonnoir ainsi que la fiole à succion, sont placés dans un four maintenu à une température légèrement supérieure à celle de l'expérience, ceci pour éviter toute cristallisation lors de la filtration. Le rinçage et l'entraînement des cristaux sont effectués au moyen d'une solution saturée dans le thermostat Th_p .

5. Dispositifs d'analyse des résidus cristallins.

Les cristaux issus des expériences sont, après séchage, tamisés sur une machine Alternagit. Les tamis utilisés sont en acier inox de fabrication Saulas. La numérotation correspond aux largeurs de mailles suivantes (en mm) :

40.	60.	80.	90.	100.	120.
0,45	0,28	0,21	0,18	0,16	0,145
150.	180.	200.	220.	250.	300.
0,11	0,09	0,08	0,075	0,063	0,050

Les différents lots sont photographiés en totalité sur papier 21 × 27. Pour cela, on les répartit dans une cuve (30 × 39 mm) mise à la place du porte-film d'un agrandisseur. Le grandissement utilisé est donc voisin de 7.

Pour obtenir un ordre de grandeur des dimensions des cristaux, on en fait un cliché au microscope (fabrication Nachet). On choisit la plage de sorte qu'elle soit représentative du lot examiné (cliché 6 × 6). Pour des raisons d'économie, ces photos sont prises directement sur papier. A l'occasion on utilise un film. Une Note de laboratoire [33] a décrit en détail l'appareil simplifié utilisé.

6. Produits.

Pour tous les essais nous avons utilisé du nitrate de potassium qualité pour analyses recristallisé deux fois, dans l'eau bidistillée dans un appareil en silice (résistivité de l'ordre de $10^7 \omega.cm$). Après essorage soigné, le sel est remis en solution à chaud. La solution est filtrée sur verre fritté (porosité 4) pour utilisation.

II. — VÉRIFICATION DE L'INFLUENCE DE LA SURSATURATION ET DE LA SURFACE DE L'ENSEMENCEMENT SUR LA VITESSE DE CRISTALLISATION.

On a montré que la vitesse de cristallisation était une grandeur proportionnelle à la sursaturation et à la surface des cristaux immergés dans la solution [31]. Nous avons voulu, avant d'aborder notre étude proprement dite, vérifier encore une fois la validité de ces conclusions puisque nos raisonnements et nos calculs se basent en partie sur elles.

La vitesse d'agitation étant maintenue constante : 980 ou 500 t/mn pour deux séries d'essais.

Nous avons fait varier successivement :

— la sursaturation à masse constante d'ensemencement de même granulation;

— la masse d'ensemencement à granulation et sursaturation constante, ceci pour quatre granulations différentes (40/60, 90/100, 180/200, 250/300.)

Après prélèvement de la solution à θ_s , on refroidit lentement dans le thermostat Th_p . On attend la constance rigoureuse de température de la solution agitée (θ_i); le stylet décrit une horizontale. La sursaturation est alors parfaitement connue, proportionnelle à $(\theta_s - \theta_i)$, soit Δ''_0 , puis on ensemence. La réponse de l'enregistreur est pratiquement immédiate.

Sur la courbe obtenue on trace la tangente à l'origine et l'on mesure la pente, soit $\left(\frac{d\Delta}{dt}\right)_0$ qu'on exprime pour des raisons de commodité en millimètres d'ordonnée par centimètre d'abscisse. De cette façon, on s'affranchit des corrections de température, puisqu'on se trouve au voisinage de θ_i et l'on opère dans des conditions parfaitement connues (sursaturation à l'origine).

Influence de la sursaturation (cristaux 40/60, masse 50 mg). — Un ensemble de résultats est représenté à titre d'exemple par la figure 2.

L'erreur sur le repérage des températures, dans ces mesures effectuées lors de l'initiation à la technique est un peu supérieure à celles faites par la suite, de l'ordre de $\pm 0,005$, soit environ ± 2 % dans le cas le plus défavorable. L'erreur sur la détermination des pentes peut être évaluée en moyenne à ± 4 %. L'indétermination globale est de l'ordre de ± 6 %, ce qui est vérifié par l'écart des valeurs par rapport à la droite moyenne.

Influence de la surface (sursaturation $\Delta''_0 = \theta_s - \theta_i = 0,80$). — Un certain nombre de résultats sont portés sur la figure 3.

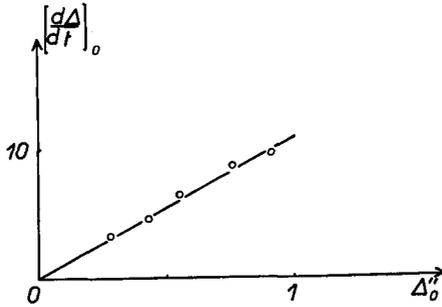


Fig. 2. — Influence de la sursaturation sur la vitesse initiale de la cristallisation.
 Sursaturation initiale Δ_0'' (en °C); Vitesse initiale de cristallisation $\left(\frac{d\Delta}{dt}\right)_0$ (en mm/cm);
 Ensemencement : 50 mg cristaux broyés 40/60; Vitesse d'agitation : 980 t/mn.

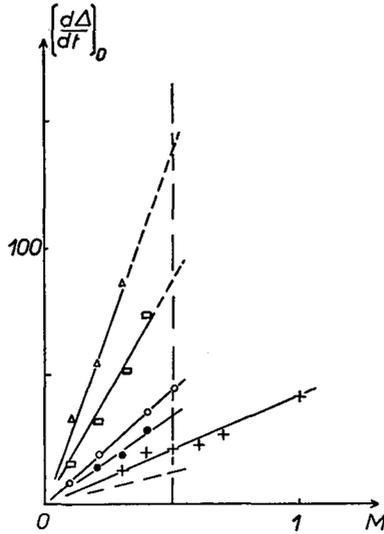


Fig. 3. — Influence de la masse d'ensemencement, de la granulation et de la vitesse d'agitation sur la vitesse initiale de cristallisation.

Masse d'ensemencement M_0 (en g).

Vitesse initiale de cristallisation $\left(\frac{d\Delta}{dt}\right)_0$ (en mm/cm).

Sursaturation constante : 0,8°C.

Δ	Ensemencement 250/300	} Vitesse d'agitation : 980 t/mn.
\square	» 180/200	
\circ	» 90/100	
$+$	» 40/60	
\bullet	» 90/100	} Vitesse d'agitation : 500 t/mn.
---	» 40/60	

Pour une granulation donné, on obtient une droite dans la limite des erreurs expérimentales. L'écart des ouvertures des tamis par rapport à l'ouverture moyenne est importante dans le cas des petits numéros, allant jusqu'à 20 %. Mais comme dans chaque lot la répartition est statistique, cette erreur est considérablement réduite, chaque prise ayant à peu près la même constitution statistique. Dès lors, l'erreur provient surtout de la détermination des pentes, soit environ ± 4 %.

De fait, les écarts des valeurs expérimentales par rapport à la droite moyenne sont de cet ordre.

Pour comparer les diverses droites entre elles, c'est-à-dire des lots de granulométrie différente, nous remarquons que la surface totale du lot peut être exprimée en fonction de $\frac{1}{d}$, d représentant la dimension linéaire du cristal.

Ainsi en supposant les cristaux sphériques, la masse d'un cristal est donnée par $\frac{4}{3} \pi r^3 \times \rho = m$, où r est le rayon, ρ la masse spécifique du cristal. Si M_0 désigne la masse de l'ensemencement $\frac{M_0}{m}$ donne le nombre de cristaux N du lot dont la surface totale sera $N \times 4 \pi r^2 = S$. On aura donc

$$S = \frac{4 \pi r^2 \times M_0}{\frac{4}{3} \pi r^3 \rho} = \frac{3 M_0}{\rho r} = \frac{6 M_0}{\rho d},$$

où d désigne le diamètre d'un cristal.

Avec des cristaux cubiques on aurait de même : $S = \frac{6 M_0}{\rho d}$. D'une façon générale, avec des cristaux de faciès identiques $S = \frac{M_0 f}{\rho d}$, avec f facteur géométrique constant. Si donc à sursaturation constante l'expression de la vitesse peut s'écrire :

$$V = k S = K \frac{M_0 f}{\rho d},$$

on a $V \times d = K \frac{M_0 f}{\rho}$, soit une constante pour un sel donné et une masse d'ensemencement donnée, où d représente une dimension linéaire du cristal. Nous prenons pour d la valeur moyenne des ouvertures des deux tamis entre lesquels le lot a été recueilli.

A partir de ces données nous calculons l'expression $\left(\frac{d\Delta}{dt}\right)_0 d$. Les résultats sont consignés dans le tableau III.

La valeur moyenne de $\left(\frac{d\Delta}{dt}\right)_0 d$ est donc $0,774 \pm 0,023$, soit une précision de l'ordre de 3 %.

Remarque. — Les résultats reproduits sur les figures 2 et 3 ne sont pas directement comparables entre eux. Les mesures ont été faites à des époques différentes avec des vitesses de déroulement de papier compatibles avec le maximum de précision dans chacun des deux cas. Le rapport des vitesses est de 2,5. De plus, la sensibilité a été légèrement améliorée pour les mesures reportées sur la figure 2.

TABLEAU III.

(1).	(2).	(3).	(4).
21	40/60	0,371	7,76
45	90/100	0,170	7,65
88	180/200	0,085	7,5
140	250/300	0,056 5	7,95

(1) $\left(\frac{d\Delta}{dt}\right)_0$, vitesse initiale de cristallisation correspondant à un ensemencement de 500 mg.

(2) Numéros des tamis.

(3) d , ouverture moyenne (mm).

(4) $\left(\frac{d\Delta}{dt}\right)_0 d$.

Influence de l'agitation.

Nous avons contrôlé l'influence de l'agitation avec deux granulations différentes à sursaturation constante. Les mesures ont été faites pour deux vitesses d'agitation 980 et 500 t/mn. Les vitesses extrapolées pour 0,500 g de germes introduits sont dans les rapports 45/35 pour les cristaux 90/100 et 21/15 pour les cristaux 40/60, soit 1,28 et 1,40 respectivement (*fig. 3*). La valeur de ces rapports montre clairement que l'efficacité de l'agitation est une question de brassage de cristaux, donc de diffusion et qu'on a intérêt à travailler avec des vitesses élevées, d'autant plus que les cristaux de départ sont plus gros. D'ailleurs, le défaut de brassage est nettement visible à 500 t/mn pour les cristaux 40/60 qui ne montent pas jusqu'à la surface du liquide. Nous avons donc choisi, pour la plupart des expériences, la valeur 980 t/mn, qui assure dans tous les cas une bonne répartition des cristaux.

En conclusion nous pouvons dire que la vitesse de cristallisation s'exprime par la relation

$$V_c = k' S \Delta_0^n,$$

où S représente la surface totale des cristaux immergés et Δ_0^n la sursaturation de la solution en degrés. En multipliant Δ_0^n par la pente de la courbe solubilité en fonction de la température, pour le volume de solution utilisée, soit K_1 , on a $V_c = k S \Delta M$ (ΔM , sursaturation en grammes pour 63,8 ml).

Il est hors de doute que d'autres facteurs interviennent dans l'absolu, en particulier la viscosité de la solution et la constante diélectrique.

L'influence de la viscosité est difficile à isoler car, ou bien on joue sur l'influence de la température en travaillant sur un même système binaire (KNO_3 -eau, par exemple) et l'on ne connaît pas *a priori* l'influence de la température sur la vitesse intrinsèque : le changement dans l'hydratation des ions, les variations de solubilité, de viscosité, et de constante diélectrique interviennent simultanément, ou bien on travaille à température constante sur des systèmes ternaires en ajoutant un deuxième solvant visqueux et là encore on modifie en particulier la constante diélectrique, la solvatation et la solubilité.

Le problème de l'influence de la solution devient fort complexe dès qu'on essaye de comparer les vitesses de cristallisation de deux sels différents, car on ne peut dire *a priori* si c'est la surface géométrique qui influe sur la vitesse ou au contraire le nombre d'ions par unité de surface, ce qui n'apparaît pas lorsqu'on étudie un seul sel.

Comme nos systèmes contiennent les deux mêmes constituants, et que les comparaisons sont faites pour des températures voisines, la formule ci-dessus est suffisante, les paramètres signalés restant constants et compris dans K.

III. — LE PROBLÈME DE LA FORMATION DES FINES ABORDÉ PAR DES EXPÉRIENCES STATISTIQUES.

1. Ensemencements avec un nombre N_1 de cristaux élevés avec granulation et sursaturation variables.

Dans le chapitre précédent nous avons vérifié l'influence de deux facteurs primordiaux pour la croissance des cristaux; surface des germes et sursaturation de la solution, à partir des vitesses à l'origine où la nucléation hétérogène (solution donne cristal) produit un effet thermique insignifiant par rapport à la nucléation homogène (croissance d'un cristal de dimensions supérieures aux dimensions submicroscopiques).

Or le problème qui nous intéresse est celui de la formation de fines, c'est-à-dire de cristaux distincts de l'ensemencement.

Nous avons alors étendu nos déterminations non plus seulement à l'origine, mais à l'ensemble du phénomène en faisant l'analyse granulométrique des précipités par séparation des fines de l'ensemencement initial.

La formation de fines devient sensible sur la courbe enregistrée du fait que leur croissance produit une augmentation importante de la surface totale qui dépasse l'effet de désaturation et se manifeste par une inflexion de la courbe enregistrée. Alors que la croissance d'un lot unique donne

une courbe de type *a*, s'il y a formation de fines, on obtient au contraire un enregistrement du type *b* où l'inflexion est d'autant plus accentuée que la formation de fines est importante (fig. 4).

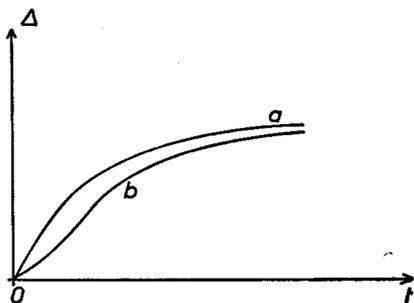


Fig. 4. — Aspect de courbes de cristallisation :

Effet thermique Δ en fonction du temps t .

a. Croissance d'un lot unique.

b. Formation de fines.

L'agitation restant constante (980 t/mn), nous avons fait successivement les mesures dans les conditions suivantes :

Sursaturation 0°,8 : granulation 40/60; $M =$ variable;

Sursaturation 0°,25 : granulation 40/60; $M =$ variable;

Sursaturation 0,28-1°,20 : granulation 40/60; $M = 0,05$ g;

Sursaturation 0°,25 : granulation 120/150; $M =$ variable; cristaux broyés, cristaux issus de solutions.

La masse d'ensemencement est désignée par M_0 .

Le principe des manipulations est le suivant : Le lot d'ensemencement est introduit. On enregistre la courbe $\Delta = f(t)$ ⁽²⁾ jusqu'au moment où la température commence à redescendre. On arrête alors l'agitation, la cristallisation étant sensiblement terminée, filtre aussitôt sur fritte maintenue à 0,5°C au-dessus de la température de Th_p . On lave avec une solution de KNO_3 saturée à la température θ_s du thermostat de saturation. La filtration est rapide et la cristallisation ou dissolution sur filtre sont insignifiantes. La vérification a été faite de nombreuses fois. Les résultats sont beaucoup plus aléatoires si l'on a affaire à une solution visqueuse ($NaNO_3$).

On tamise les cristaux et les classe en deux lots, ceux retenus au tamis 60 ou 150 respectivement et ceux qui passent ou fines. Les deux lots sont pesés et l'on fait une photographie d'un échantillon de chaque. Ayant eu à prendre de très nombreux clichés de contrôle, nous avons projeté

(2) Δ , élévation de température mesurée lors de la cristallisation.

l'image des cristaux placés sous le microscope directement sur papier par souci d'économie. Nous reproduisons des calques pris sur les documents eux-mêmes, pour l'expérience relative au tableau IV (fig. 5).

Les photos permettent ensuite d'évaluer la dimension moyenne des cristaux. Cette opération prête à critique puisque la statistique qu'on, peut faire est assez restreinte du fait que la plage photographiée ne comprend que quelques cristaux. Nous n'avions pas encore envisagé ici, comme plus tard, une photographie globale du lot, mais dans un souci d'objectivité le choix des plages photographiées a été fait par une personne ignorant tout du sujet.

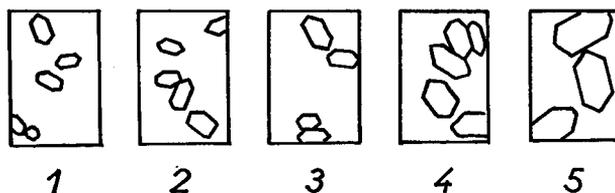


Fig. 5. — Aspects des fines issues de la cristallisation.

Sursaturation : $\Delta s_0 = 0,8^\circ\text{C}$.

Vitesse d'angulation : 980 t/mn.

1. $M_0 = 1000$ mg;

2. $M_0 = 700$ mg;

3. $M_0 = 500$ mg;

4. $M_0 = 300$ mg;

5. $M_0 = 100$ mg.

Si l'on admet que les cristaux sont des parallélépipèdes rectangles avec épaisseur = largeur, on peut calculer un volume moyen. Ce calcul est entaché d'une erreur systématique, puisque les cristaux bien formés sont des prismes hexagonaux terminés par deux pyramides à six côtés, dont le volume est donné par $\sqrt{\frac{3}{4}} L^3$.

A partir du volume moyen on détermine m masse d'un cristal et, connaissant M masse totale du lot, N_2 le nombre de cristaux qui, en raison de l'erreur systématique sur le volume est connu à un facteur constant près. N_1 est déterminé par un calcul analogue se basant sur l'ouverture moyenne des deux tamis correspondant au lot.

Sursaturation 0,8°C. *Granulation* 40/60. — Les résultats figurent au tableau IV. Les erreurs sont assez importantes en raison du mode de calcul et de l'imprécision des déterminations. Cependant, on trouve une proportionnalité entre N_1 nombre de cristaux d'ensemencement, et N_2 , nombre de fines. Il est possible de tracer la courbe $N_2 = f(N_1)$,

mais étant donné la différence d'ordre de grandeur, il est préférable d'utiliser la courbe logarithmique : $\log N_2 = f(\log N_1)$. Sa pente est sensiblement égale à 1 et l'ordonnée à l'origine indique $N_2 = 110$ pour $N_1 = 1$ (fig. 6, courbe a).

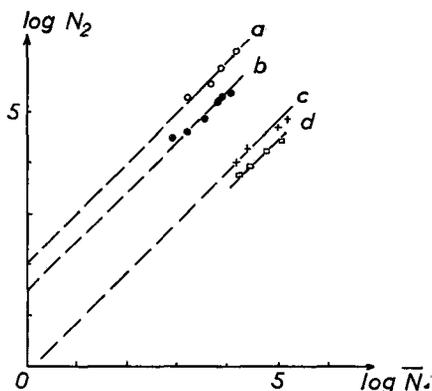
TABLEAU IV.

Nombre de fines N_2 fonction du nombre de germes initiaux N_1 .
Sursaturation : 0,80°C.

(1).	(2).	(3).	(4).	(5).	(6).
0,100	1 600	1,215	2,57	0,505	$1,975 \cdot 10^5$
0,300	4 800	0,45	0,95	0,375	3,95 »
0,500	8 000	0,180	0,380	0,315	8,3 »
0,700	11 200	0,144	0,304	-	-
1,000	16 000	0,112	0,236	0,429	$18,2 \cdot 10^5$

- (1) Masse d'ensemencement M_0 (g).
 (2) Nombre de cristaux d'ensemencement N_1 .
 (3) Volume d'une fine (10^{-6} cm³).
 (4) Masse d'une fine m (10^{-6} g).
 (5) Masse des fines recueillies (g).
 (6) Nombre de fines N_2 .

Nous verrons que cette proportionnalité n'est pas conservée lorsqu'on ensemence par trempage d'un ou plusieurs cristaux. Les présents résultats ont l'avantage de porter sur un nombre N_1 assez élevé et de pouvoir être considérés comme statistiques.

Fig. 6. — Variation du $\log N_2$ en fonction du $\log N_1$.

N_2 , nombre de « fines » produites;

N_1 , nombre de cristaux d'ensemencement.

- a. ○ Ensemencement 40/60 broyé; sursaturation initiale : 0,8°C.
 b. ● Ensemencement 40/60 broyé; sursaturation initiale : 0,25°C.
 c. + Ensemencement 120/150 broyé; sursaturation initiale : 0,25°C.
 d. □ Ensemencement 120/150 cristallisé non broyé; sursaturation initiale : 0,25°C.

Sursaturation 0,25°C. *Granulation* 40/60. — Les résultats figurent au tableau V et leur représentation logarithmique sur la figure 6, courbe b. En extrapolant à $\log N_1 = 0$, soit $N_1 = 1$, on trouve pour N_2 environ 30 fines.

TABLEAU V.

Nombre de fines f (nombre de germes initiaux).
Sursaturation : 0,25°C.

(1).	(2).	(3).	(4).	(5).	(6).	(7).
0,050	800	3,72	1.15	2,43	0,076	$3,14 \cdot 10^4$ (*)
0,100	1 600	7,44	0,527	1,045	0,043	4,07 »
0,200	3 200	14,88	0,195	0,412	0,030	7,4 »
0,400	6 400	29,76	0,049	0,103	0,017 3	16,8 »
0,500	8 000	37,20	0,037	0,078	0,016 5	21,1 »
0,700	11 200	52,08	0,012	0,025	0,007 4	29,8 »

(*) 0,028°C.

(1) Masse d'ensemencement M_0 (g).

(2) Nombre de germes d'ensemencement N_1 .

(3) Surface totale de l'ensemencement S_0 (cm²).

(4) Volume d'une fine (10⁻⁶ cm³).

(5) Masse d'une fine m (10⁻⁶ g).

(6) Masse de fines recueillies (g).

(7) Nombre de fines N_2 .

Sursaturation variable 0,28°C à 1,20°C. *Granulation* 40/60; $M = 0,05$ g. — Les résultats sont représentés par la figure 7. Il faut signaler que dans ce cas l'évaluation de la masse des fines est entachée d'une erreur assez importante. La raison principale en est que le nombre N_1 est particulièrement faible et, comme nous le verrons plus tard, si les cristaux issus

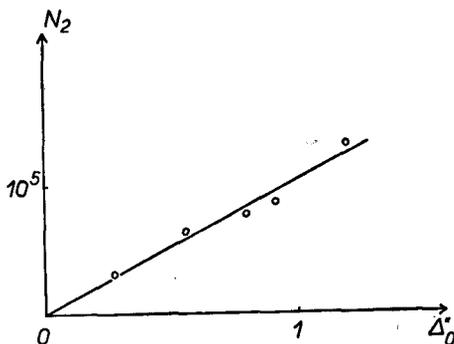


Fig. 7. — Variation du nombre de fines produites en fonction de la sursaturation initiale.

Ensemencement : 50 mg cristaux 40/60.

Vitesse d'agitation : 980 t/mn.

N_2 , nombre de fines produites.

Δ_0 , sursaturation initiale (en °C).

de N_1 grossissent suffisamment, la filiation continue à partir des N_2 cristaux formés. Or si N_1 est petit, N_2 est relativement faible et leur grossissement est important surtout à forte sursaturation. Le lot de fines en fin de compte est hétérogène et nous avons dû nous contenter de l'évaluation d'une dimension moyenne. Pour cette raison, il est malaisé de dégager une signification quantitative de la figure 7; ce qui est certain cependant, c'est que N_2 croît avec la sursaturation.

Sursaturation 0,25°C. Granulation 120/150; cristaux broyés (b) et cristaux issus de solutions (c). — Les résultats, tableau VI, sont représentés sur la figure 6 (courbes *c* et *d*). Pour pouvoir tracer la courbe $N_2 = f(N_1)$ dans ces deux cas, nous avons évalué le nombre N_1 en calculant la masse d'un germe avec l'hypothèse d'un cristal sphérique, s'il résulte d'un broyage en utilisant l'ouverture moyenne des tamis entre lesquels le lot est recueilli.

TABLEAU VI.

*Nombre de fines f (nombre de germes 120/150).
Sursaturation : 0,25°C.*

(1).	(2).	(3).	(4).	(5).	(6).	(7).
<i>Ensemencement broyé.</i>						
0,030	1,5 · 10 ⁴	7,2	0,325	0,68	0,007 2	10 600
0,050	2,5 »	12	0,175	0,365	0,007 4	20 000
0,200	10 ⁵	48	0,215	0,46	0,023	50 800
0,300	1,5 · 10 ⁵	72	0,22	0,46	0,032 7	71 000
<i>Ensemencement cristallisé.</i>						
0,030	1,77 · 10 ⁴	—	0,215	0,46	0,003	6 500
0,050	2,94 »	—	0,39	0,72	0,006 5	9 100
0,100	5,88 · 10 ⁵	—	0,36	0,75	0,014	18 500
0,200	1,17 »	—	0,30	0,63	0,019	30 000

- (1) Masse d'ensemencement M_0 (g).
- (2) Nombre de germes d'ensemencement N_1 .
- (3) Surface totale de l'ensemencement S_0 (cm²).
- (4) Volume d'une fine (10⁻⁶ cm³).
- (5) Masse d'une fine m (10⁻⁶ g).
- (6) Masse de fines recueillies (g).
- (7) Nombre de fines N_2 .

Pour les cristaux bien formés nous avons utilisé la formule donnant la masse d'un cristal constitué par un prisme hexagonal terminé par deux pyramides à six côtés, en nous basant sur les dimensions moyennes des microphotos.

Dans le premier cas, la masse est donnée par $\frac{4}{3} \pi r^3 \rho$, avec $r = \frac{d}{2} = \frac{0,122}{2}$ mm, soit $2,01 \cdot 10^{-3}$ mg par cristal de surface $\sigma = 4 \pi r^2$, soit $4,7 \cdot 10^{-4}$ cm².

Dans le deuxième cas, la masse s'obtient en utilisant la formule $\frac{L}{4} l^2 \sqrt{3}$, où L désigne la longueur entre pointes et l la largeur entre deux arêtes opposées. On trouve une masse $m = 1,7 \cdot 10^{-3}$ mg et $\sigma = 4,3 \cdot 10^{-4}$ cm².

On voit qu'à masse égale les valeurs de N_1 sont un peu plus élevées dans le cas des cristaux bien formés avec une surface légèrement plus faible.

On constate :

— que la proportionnalité entre N_1 et N_2 se conserve pour un même lot d'ensemencement (fig. 6, courbes a, b, c, d);

— que N_2 croît moins vite avec N_1 si les cristaux de départ sont bien formés (fig. 6, courbes c et d);

— qu'à nombre égal de cristaux d'ensemencement, N_2 est plus fort si les germes sont plus gros. Il suffit pour le voir de comparer deux courbes correspondant aux mêmes sursaturations (0,25°C) et à des grosseurs de germes différentes (40/60 et 120/150 germes broyés, fig. 6, courbes b et c);

— que pour des granulations différentes, le nombre N_2 est nettement plus fort, à surface totale d'ensemencement égale si les N_1 cristaux de départ sont plus gros. Il suffit de comparer les courbes a et b de la figure 8.

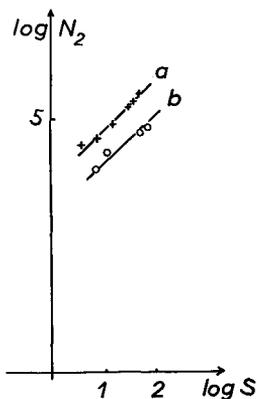


Fig. 8. — Variation de $\log N_2$ en fonction du $\log S$.

N_2 , nombre de fines produites.

S, surface de l'ensemencement.

a. × Enseignement 40/60 ; sursaturation initiale : 0,25°C;

b. ○ Enseignement 120/150; sursaturation initiale : 0,25°C.

Elles ont été tracées en portant $\log N_2$ en fonction du logarithme des surfaces d'ensemencement pour deux granulations différentes 40/60 et 120/150 broyées à même sursaturation, 0,25°C.

Les conclusions qu'on peut en tirer sont les suivantes :

1° La formation de fines dépend de l'état de surface du cristal. Elle est moins importante pour une surface régulière. Cela semble indiquer un mécanisme de détachement d'aspérités submicroscopiques lors de l'immersion du germe ou, à la rigueur, une action à distance de nature électrostatique plus intense lorsque le cristal a subi des déformations par broyage. La première de ces hypothèses sera vérifiée par la suite.

2° Lorsqu'on compare deux granulations différentes, la génération de fines n'est proportionnelle ni à la masse totale (tableaux), ni à la surface totale de l'ensemencement (*fig. 8*), ni à N_1 (*fig. 6*). Au contraire, N_2 décroît à N_1 égal lorsque la dimension des germes décroît.

La taille des germes est donc elle aussi déterminante dans la formation de fines. Plus elle est faible, moins la formation de fines rapportée à un cristal est importante.

Les conclusions de ce deuxième paragraphe, que nous considérons comme qualitatives en raison de l'imprécision des mesures, nous conduiront au chapitre suivant à l'importante notion de dimension critique.

Dès maintenant nous dégageons deux mécanismes : détachement de fines particules mal fixées, qui explique la proportionnalité entre N_1 et N_2 pour un lot homogène et, puisque la taille intervient, possibilité de formation de fines par chocs de cristaux.

2. Ensemencements avec cristaux enrobés de résines synthétiques.

A la suite des essais précédents nous nous sommes posé la question de savoir si un cristal donné ne pouvait pas produire à petite distance, une nucléation tridimensionnelle.

Pour ce faire nous avons tenté d'enrober les cristaux avec une résine synthétique. Disons tout de suite que nous n'avons pas pu atteindre le but recherché en raison d'un défaut inhérent aux techniques utilisées. Des essais fructueux selon un autre procédé seront décrits plus loin (chap. VI).

Cependant, en raison même de l'échec des techniques d'enrobages, nous sommes parvenu à un autre résultat lui aussi, intéressant.

Plusieurs résines synthétiques industrielles ont été essayées. Toutes, sauf le rhodoid font flotter les germes. C'est donc ce dernier qui a été retenu.

Deux procédés d'enrobage ont été utilisés :

— Pulvérisation latérale ou axiale de solution acétonique sur les cristaux maintenus dans un cyclone;

— Immersion du lot d'ensemencement dans la solution acétonique suivie de filtration ou centrifugation à l'essoreuse MSE 6 000 t/mn.

La première technique a donné peu de résultats car l'excès de solution de rhodoïd plaque la plupart des cristaux sur la paroi ou le fond.

Dans le deuxième cas, il a fallu abandonner la filtration en raison du bouchage des pores.

La dissolution du vernis dans l'acétone après expérience nous a permis de déterminer la masse fixée.

Nous avons vérifié que le rhodoïd ne produisait ni cristallisation, ni inhibition, ni accélération.

Nous avons réalisé les expériences avec deux enrobages différents représentant respectivement 6,55 % de rhodoïd en poids par rapport à la masse de lot homogène 40/60 introduit (lot 2) et 3,62 % de rhodoïd (lot 1) avec deux vitesses d'agitation 980 et 500 t/mn (sursaturation constante, 0,8°C et lot de masse constante, 0,2 g). On évalue l'épaisseur de l'enrobage à environ 5 et 9 μ respectivement. A chaque cristallisation correspond un enregistrement fait strictement dans les mêmes conditions (sensibilité de la thermistance, vitesse d'enregistrement, température de début de précipitation). Ces conditions nous permettent de comparer directement les pentes des tangentes à la courbe $\Delta = f(t)$ à l'instant 0.

TABLEAU VII.

Étude relative aux cristaux enrobés de rhodoïd.

(1).	(2).	(3).	(4).	(5).	(6).
<i>Ensemencement</i> M_0 : 200 mg, 40/60. <i>Sursaturation initiale</i> Δ_0'' : 0,8°C.					
<i>Vitesse d'agitation</i> : 980 t/mn.					
Lot nu.....	8	0,75	—	—	3,4.10 ⁵
» 1, 3,62.....	7	0,066	0,139	0,257	18,5 »
» 2, 6,55.....	7	0,211	0,403	0,345	8 »
<i>Ensemencement</i> M_0 : 200 mg, 40/60. <i>Sursaturation initiale</i> Δ_0'' : 0,8°C.					
<i>Vitesse d'agitation</i> : 500 t/mn.					
Lot nu.....	5	—	—	—	—
» 1.....	5	0,600	1,26	0,459	3,6.10 ⁵
» 2.....	5	0,685	1,44	0,362	2,5 »

(1) Ensemencement.

(2) Vitesse initiale (mm/cm).

(3) Volume d'une fine (10^{-6} cm³).

(4) Masse d'une fine m (10^{-6} g).

(5) Masse des fines recueillies (g).

(6) Nombre de fines.

On tamise ensuite le précipité sur tamis 60 et l'on procède comme pour les cristallisations avec germes nus.

Les chiffres relatifs à ces essais sont rassemblés dans le tableau VII. On remarque que si la masse relative de rhodoïd augmente, N_2 commence par croître (lot 1, 3,62 %), puis décroît (lot 2, 6,55 %). Par ailleurs, on voit que la pente à l'origine n'est pas nulle, mais devient légèrement plus faible dans les cas de l'enrobage que dans le cas des germes nus. Cela signifie qu'il y a croissance du germe malgré l'enrobage, mais croissance plus lente, donc que le recouvrement du cristal est imparfait laissant des points à découvert, les plus actifs (gradins, dislocations). Cette hypothèse est confirmée par le fait que les cristaux enrobés déposés dans une goutte d'eau sous le microscope se dissolvent, plus lentement que les cristaux nus, mais de façon incontestable, la dissolution se faisant par points d'attaque avec formation de poches et détachement de particules de rhodoïd.

Il est donc certain que des cristallites croissent sur les parties découvertes en s'étendant probablement latéralement par-dessus le rhodoïd, ce qui diminue leur adhérence et favorise leur détachement. Les microphotographies des ensemencements après expérience montrent nettement ces excroissances irrégulières qui paraissent mal fixées. Elles sont d'ailleurs très friables.

Signalons enfin que ces excroissances sont moins nombreuses lorsque le pourcentage de rhodoïd est plus élevé. Dans ce cas, il est permis de penser que les parties découvertes sont moins nombreuses. Ces essais reviennent finalement à diminuer l'adhérence des cristallites de surface et comme la formation de fines s'en trouve favorisée nous confirmons l'une des conclusions du paragraphe : possibilité de détachement de cristallites du germe, conclusion qui rejoint celle de Strikeland-Constable [28] et que nous avons annoncée simultanément [27].

On voit aussi que pour des lots correspondants N_2 est nettement plus faible si la vitesse d'agitation décroît. Ceci est compréhensible : les excroissances étant mal fixées, sont détachées plus facilement lorsque l'énergie cinétique des cristaux est plus élevée.

IV. — MISE EN ÉVIDENCE DE LA NOTION DE DIMENSION CRITIQUE.

Dans le chapitre précédent, des expériences statistiques nous ont permis de mettre en évidence deux causes de formation de fines :

— Détachement de cristallites des germes et nucléation tridimensionnelle due à un facteur en relation avec la taille de cristaux. Nos essais permettent de soupçonner que cette nucléation a son origine dans

les chocs entre cristaux. Les expériences statistiques ont un inconvénient majeur, celui de ne séparer que qualitativement les deux mécanismes de formation de fines. La surface relativement importante de l'ensemble des germes et leur nombre élevé laissent prévoir une contribution du même ordre pour les deux mécanismes. En vue de mieux les séparer nous avons travaillé avec un ensemencement numériquement très faible. Ceci nous permet par ailleurs d'utiliser des individus calibrés triés et mesurés sur photos : 1, 2, 4 et 8 cristaux.

Pour éviter des nombres de fines trop élevés nous avons choisi des sursaturations faibles, ce que la méthode permet grâce à sa grande sensibilité. Ces sursaturations sont, exprimées en degrés, 0,19; 0,30; 0,37 et 0,46. Chaque essai est accompagné de l'enregistrement de la température en fonction du temps t . Il est suivi d'une filtration dans les conditions déjà indiquées et d'une analyse granulométrique par lots.

On dispose donc de deux informations complémentaires concernant le même phénomène.

Les conditions initiales étant ici plus nettement définies, nous nous sommes efforcés de tirer le maximum de renseignements de ces informations.

1. Exploitation des résidus cristallins.

Les cristaux filtrés et séchés sont tamisés en divers lots 25/40, 40/60, 60/80, 80/90, 90, dont on fait un cliché photographique agrandi (voir p. 634). Chaque lot peut ainsi être compté exactement pour peu que les cristaux ne soient pas trop petits (fig. 16, cliché 3). Dans ce dernier cas, un quadrillage de la photographie permet encore une précision acceptable. Ce procédé permet également de repérer la plage où les dimensions sont les plus représentatives du lot, plage qui fait l'objet d'une microphoto pour mensurations.

2. Exploitation des courbes.

A. CORRECTION DE TEMPÉRATURE.

La surface des ensemencements étant faible, la cristallisation est relativement lente (en moyenne 30 mn) et les corrections de températures deviennent indispensables. On utilise pour cela un étalonnage précis fait avec une solution de KNO_3 saturée à θ_s , agitée à 980 t/mn. On trace la courbe de vitesse de refroidissement en fonction de l'écart avec la température d'équilibre de la solution. Cette vitesse s'annule lorsqu'il existe un écart de 0°,12 entre vase et thermostat.

B. CALCUL DE LA MASSE PRÉCIPITÉE M_t A UN INSTANT DONNÉ.

La masse précipitée à un instant donné peut se calculer si l'on connaît l'élévation de température corrigée de la solution et le facteur de proportionnalité

$$\frac{\text{Masse cristallisée}}{\text{Élévation de température}} = K_2.$$

Pour atteindre l'élévation de température corrigée Δ'_t on trace les tangentes à la courbe enregistrée (tous les 20 mm d'abscisse, vitesse de déroulement 12 mm/mn). La valeur de la pente est corrigée en fonction de l'écart Δ_t avec la température d'équilibre. Cette valeur corrigée est proportionnelle à la vitesse réelle V_r . Elle est désignée par $V_c = \frac{d\Delta'_t}{dt}$.

On porte les valeurs de V_c en fonction du temps. L'intégration graphique de la courbe vérifiée plusieurs fois par pesées partielles et totales donne l'élévation corrigée Δ'_t en fonction du temps.

K_2 peut être obtenu de deux façons :

— Cristallisation rapide suivie de filtration et pesée.

Après les corrections de déperdition, on a

$$\frac{\text{Masse précipitée}}{\Delta'_t} = K_2;$$

— Enregistrement de la courbe, jusqu'au moment où la température commence à baisser. On admet alors que la sursaturation est nulle (voir plus loin, évaluation de la sursaturation), ce qui n'est vrai qu'approximativement, on a alors

$$K_1 \Delta'_t - K_2 \Delta'_t = 0, \quad K_2 = K_1 \frac{\Delta''_t}{\Delta'_t},$$

K_1 est connu, Δ''_t est mesuré et Δ'_t relevé sur la courbe issue des valeurs corrigées de Δ_t . Cette méthode est beaucoup moins précise. Mais elle est indispensable dans le cas de solutions visqueuses où la filtration donne de mauvais résultats. Elle n'a été utilisée qu'exceptionnellement.

C. CALCUL DE LA SURFACE TOTALE DU LOT CRISTALLIN S_t A UN INSTANT DONNÉ.

Cette valeur peut se calculer en utilisant la formule vérifiée au chapitre II,

$$(1) \quad V_r = KS \Delta M.$$

La vitesse V_c est connue à chaque instant d'après les calculs précédents. On en déduit V_r .

Il faut donc évaluer la sursaturation ΔM (fig. 9) ⁽³⁾.

Si Δ_t'' représente la différence entre θ_s , température de saturation de la solution et θ_t sa température actuelle, la sursaturation à l'instant t sera donnée par l'expression $\Delta M = K_1 \Delta_t'' - K_2 \Delta_t'$, où K_1 est la pente de la courbe de solubilité tracée pour le volume de solution effectivement utilisé (63,8 cm³).

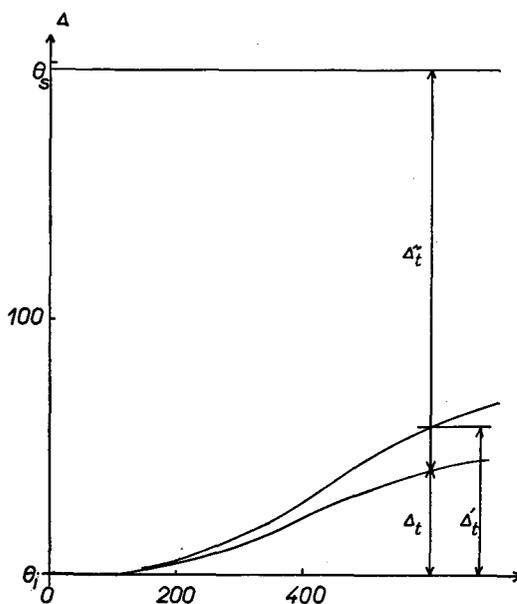


Fig. 9. — Méthode de détermination de la sursaturation à partir de la courbe; effet thermique Δ_t (en mm) en fonction du temps t (en mm).

Les courbes tracées correspondent à l'expérience indiquée dans le texte.

Sursaturation initiale : 0,20°C. Nombre de cristaux introduits : 1.

Vitesse d'agitation : 980 t/mn.

θ_t , température de début de la cristallisation;

θ_s , température de saturation;

Δ_t' , élévation de température corrigée;

Δ_t'' , différence entre θ_s et la température actuelle.

En effet, la sursaturation initiale est

$$K_1 \Delta_0'' = K_1 (\theta_s - \theta_t) = K_1 (\Delta_t'' + \Delta_t').$$

⁽³⁾ Dans les calculs qui suivent en raison de la forme même de (1), nous évaluons la sursaturation en grammes précipitables pour le volume de solution 63,8 ml.

S'il n'y avait pas d'effet thermique (en admettant par exemple que celui-ci est à tout moment compensé par les déperditions, ce qui revient à écrire $\Delta_t = 0$, $\Delta_t'' = \Delta_0''$) la sursaturation ou masse précipitable à l'instant t serait sursaturation initiale — masse déjà précipitée, soit $K_1 \Delta_0'' - K_2 \Delta_t'$. La température de la solution ayant en réalité augmenté de Δ_t , donc pouvant dissoudre $K_1 \Delta_t$. g de sel de plus qu'en θ_s ; cette fraction n'est plus précipitable et doit être retranchée, soit

$$\Delta M = K_1 \Delta_0'' - K_2 \Delta_t' - K_1 \Delta_t, \quad \text{soit} \quad \Delta M = K_1 \Delta_t'' - K_2 \Delta_t'.$$

Le facteur K [form. (1)] est déterminé à partir de nombreux essais du type relaté au chapitre II.

Connaissant S_t et M_t pour différentes valeurs de Δ_t on trace la courbe $\log S_t = f(\log M_t)$.

D. EXPLOITATION DES COURBES $\log S_t = f(\log M_t)$.

Le volume d'un cristal est donné par la relation $v = L l^2 \frac{\sqrt{3}}{4}$; si L désigne la distance entre les deux pointes et l celle entre deux arêtes, opposées avec l'hypothèse que la hauteur d'une pyramide terminale est le quart de la hauteur totale, ce qui correspond au faciès normal. Masse d'un cristal : $m = \rho v$.

Dans ce cas, la surface totale d'un cristal est exprimée par

$$\sigma = \frac{3}{2} \left(L l \times \frac{l}{2} \sqrt{L^2 + 3 l^2} \right).$$

Si les dimensions relatives restent les mêmes, ce qui est assez bien vérifié, on peut écrire $L = a \times l$ et

$$v = \frac{\sqrt{3}}{4} a l^3, \quad \sigma = \frac{2}{3} \left[a l^2 + \frac{l}{2} \sqrt{a^2 l^2 + 3 l^2} \right],$$

$$\sigma = \frac{3}{4} l^2 [2 a + \sqrt{a^2 + 3}].$$

Masse d'un cristal :

$$m = \frac{\sqrt{3}}{4} a l^3 \rho.$$

Masse de N cristaux :

$$(1) \quad M = N m, \quad M = \frac{\sqrt{3}}{4} a l^3 \rho N.$$

Surface de N cristaux :

$$(2) \quad S = \sigma N, \quad S = \frac{3}{4} l^2 (2 a + \sqrt{a^2 + 3}) N;$$

de (1) on tire

$$l^3 = \frac{4M}{a\rho N\sqrt{3}}, \quad \text{donc } l^2 = \left(\frac{4M}{a\rho N\sqrt{3}}\right)^{\frac{2}{3}},$$

$$S = \frac{3}{4} \left(\frac{4M}{a\rho N\sqrt{3}}\right)^{\frac{2}{3}} (2a + \sqrt{a^2 + 3})N,$$

$$S = \frac{2,52 \times 3 \cdot 2a + \sqrt{a^2 + 3}}{4(a\rho\sqrt{3})^{\frac{2}{3}}} M^{\frac{2}{3}} N^{\frac{1}{3}}$$

$$S = \frac{2,52 \times 3}{4(\rho\sqrt{3})^{\frac{2}{3}}} \cdot \frac{2a + \sqrt{a^2 + 3}}{a^{\frac{2}{3}}} M^{\frac{2}{3}} N^{\frac{1}{3}},$$

$$S = 0,794 \underbrace{\frac{2a + \sqrt{a^2 + 3}}{a^{\frac{2}{3}}}}_f M^{\frac{2}{3}} N^{\frac{1}{3}}.$$

Donc

$$\log S = \log f + \frac{2}{3} \log M + \frac{1}{3} \log N,$$

avec

$$\log f = \log 0,794 + \log(2a + \sqrt{a^2 + 3}) - \frac{2}{3} \log a,$$

ce qui permet d'ailleurs connaissant f de déterminer N en extrapolant la courbe jusqu'à la valeur $\log S$ pour $\log M = 0$.

Pour faire le calcul numérique on prend pour a une valeur statistique moyenne de 1,85. On peut montrer d'ailleurs que pour a compris entre 1,2 et 2, la valeur de $\log f$ ne varie pas beaucoup (entre 0,496 et 0,520). Nous avons choisi la valeur 0,51.

D'après la formule

$$\log S_l = \frac{2}{3} \log M_l + \log f + \frac{1}{3} \log N,$$

si pour une même valeur de M_l , S_l est plus élevé, c'est que N a augmenté.

Le calcul montre par exemple que le grossissement simultané de deux lots dans la même solution, l'un de $N_1 = 150$ cristaux de largeur moyenne, $l_1 = 0,4$ mm et de $N_2 = 150$ cristaux de largeur moyenne, $l_2 = 0,04$ mm, se traduit par une pente de 0,77 sur la courbe $\log S_l = f(\log M_l)$ (fig. 10). Cette pente s'accroît d'ailleurs si l'on suppose une nucléation continue.

Par conséquent, tout changement de pente sur la courbe

$$\log S_l = f(\log M_l)$$

calculée à partir des données expérimentales signifiera une production de nouveaux centres de cristallisation.

Si, en particulier, le premier tronçon a une pente $\frac{2}{3}$, la première cassure permettra de dire à partir de quel moment la formation de fines intervient et de relier ce phénomène, soit à la masse, soit à la surface, soit plus généralement à la dimension moyenne des cristallites à partir de laquelle une nucléation tridimensionnelle a lieu.

Plusieurs remarques s'imposent avant d'aborder les résultats expérimentaux eux-mêmes :

— Tout d'abord, l'effet thermique à l'origine est très faible en raison de la surface très petite des cristaux introduits. En admettant une largeur $l = 0,4$ mm pour un cristal 40/60, la surface à l'origine est $\sigma = 4,7l^2$ pour $a = 1,85$, soit $0,75 \cdot 10^{-2}$ cm² pour un cristal et $6 \cdot 10^{-2}$ cm² pour huit cristaux.

L'effet thermique correspondant sera négligeable et décelable seulement lorsque les fines qui se formeront auront une surface appréciable. A ce moment, l'effet de surface des germes initiaux sera très faible vis-à-vis de celui des fines produites surtout si l'ensemencement a été fait avec un ou deux germes. La cassure observée correspondra donc non pas à la formation des premières fines, mais à celle de la seconde génération.

En vue de conserver une notation homogène nous désignerons ici par N_0 le nombre de cristaux introduits ou germes, dont l'influence sur les courbes est souvent négligeable. Donc $N_0 = 1, 2, 4$ ou 8 . N_1 représentera le nombre de fines de première génération jouant elles-mêmes le rôle de « germes parents » dans une seconde génération.

L'avantage de la méthode actuelle est que les N_1 cristaux formés en solution y restent. Leur état de surface peut être supposé identique pour tous et non perturbé par évaporation de solution qui pourrait créer des dépôts non adhérents.

L'inconvénient en est la présence des N_0 germes initiaux qui, si leur nombre est tant soit peu élevé (8 et même 4), peuvent interférer avec l'effet des N_1 fines qui en découlent.

Nous nous libérerons de ce facteur perturbateur dans le chapitre suivant. Dans les meilleures conditions, si N_0 interfère peu avec N_1 , il sera donc possible de s'affranchir de l'état de surface des germes puisque les N_1 cristaux sont formés en solution.

— L'effet thermique très faible en début et en fin d'enregistrement introduit une incertitude dans le tracé des tangentes. Les points correspondants sont suspects, surtout ceux correspondant aux S_t et M_t les plus élevés en raison de la difficulté d'évaluer correctement la sursaturation en fin d'essai. Une certaine prudence sera de rigueur quant à l'estimation de la position des points en début et fin d'expérience.

3. Résultats.

A. COURBES.

Pour ne pas surcharger la présentation des résultats, nous donnons un seul tableau complet de calculs (tableau VIII), et deux courbes, point par point pour donner une idée de la précision des mesures (fig. 10) (résultats pour 0,2°C).

TABLEAU VIII.

Expérience du 24 janvier 1961 (II).

$\theta_s = 5,31$; Vitesse d'agitation : 980 t/mn.
 $\theta_f = 5,10$; » du papier : 12 mm/mn.
 $\theta_f = 5,14$; $N_0 = 1$ germe 40/60.

Analyse granulométrique :

Rejet 40 :		225 cristaux comptés;		240 cristaux calculés;							
40/60 :		130 » » ;		145 » » ;							
Inférieur au 60 :		690 » » ;		370 » » .							
(1).	(2).	(3).	(4).	(5).	(6).	(7).	(8).	(9).	(10).	(11).	(12).
120	1	0	1	198	0,2	133,7	0,3	130,4	0,152	1,379	0,11
160	6,5	1,7	6,8	196,3	2,55	129,7	3,9	125,8	1,03	1,328	0,77
200	7	4	7,65	194	5,6	128	8,5	119,5	1,16	1,261	0,92
240	7,5	6,7	8,5	191,3	9,1	126,3	13,8	112,5	1,29	1,187	1,08
280	8,2	10	9,8	188	13,1	124,2	19,9	104,3	1,49	1,102	1,35
320	9,5	13	11,6	185	16,7	122	25,4	96,6	1,76	1,02	1,72
360	11	17	13,7	181	22	119,3	33,4	85,9	2,08	0,907	2,29
400	11,5	21,5	14,8	176,5	28,9	116,6	43,9	72,7	2,25	0,768	2,93
440	12	26,5	16,1	171,5	35,4	113,3	53,8	59,5	2,45	0,628	3,90
480	11,5	39	16,4	168	41,9	110,7	63,7	47,0	2,49	0,497	5,02
520	9	35	14,6	163,0	47,95	107,5	73	34,5	2,22	0,364	6,10
560	7	38	13,1	160,0	52,95	105,6	80,5	25,1	1,99	0,265	7,51
600	6	41	11,5	157	57,45	103,5	87,4	16,1	1,75	0,17	10,3
640	4	43	10,9	155	61,6	102,3	93,6	8,7	1,655	0,091	18
680	2	44,5	9,1	153,5	65,25	101,3	99,2	2,1	1,31	0,022	62,3

(1) Temps t (en mm).

(2) Vitesse d'après courbe (10^{-2} mm/mm).

(3) Δ_1 (mm).

(4) Vitesse corrigée (10^{-2} mm/mm).

(5) Δ_1'' (mm).

(6) Δ_1' (mm).

(7) $K_1 \Delta_1''$ (mg).

(8) Masse précipitée $K_2 \Delta_1'$ (mg).

(9) Sursaturation ΔM (mg).

(10) Vitesse réelle V_r (10^{-4} mg/mm).

(11) $K \Delta M$ (10^{-4} mg/mm.cm²).

(12) S (cm²).

Un autre faisceau de courbes, donné à titre d'exemple est tracé en faisant figurer seulement les points remarquables pour que la figure reste lisible. La figure 11 représente le faisceau des courbes obtenues pour une sursaturation de $0,47^{\circ}\text{C}$. D'autres faisceaux ont fait l'objet d'une publication [25].

Au début du travail nous avons surestimé l'imprécision des mesures et rejeté un certain nombre de points paraissant aberrants. Par la suite, après examen méticuleux des résidus de tamisages, dont nous avons gardé trace grâce à nos photos, nous nous sommes rendu compte que ces points

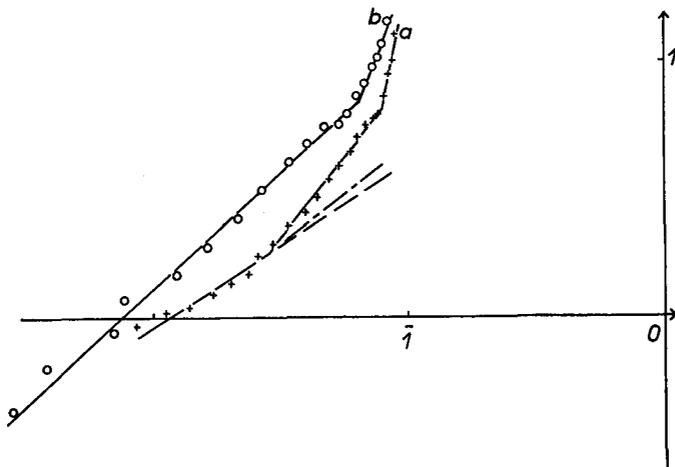


Fig. 10. — Courbe $\log S_t = f(\log M_t)$.
Ensemencement 40/60. Sursaturation initiale : $0,20^{\circ}\text{C}$.
Vitesse d'agitation : 980 t/mn.

○ $N_0 = 8$;

+ $N_0 = 1$ (donné dans le texte).

La courbe en pointillé mixte correspond à la croissance d'un lot.

N_1 , 150 cristaux de largeur moyenne 0,4 mm;

N_2 , 150 cristaux de largeur moyenne 0,04 mm
(calcul théorique).

se plaçaient effectivement sur les courbes et que là où nous avons fait passer une droite unique, il y avait en réalité deux segments reliés par une cassure obtuse. Cela est particulièrement visible sur la courbe *a* de la figure 10 où nous avons supprimé les quatre premiers points.

Toutes les courbes comportent au moins une cassure.

D'une façon générale, les droites correspondant à $N_0 = 8$ ont une pente initiale (1^{er} tronçon) de l'ordre de 0,8 ou plus.

Par contre, pour $N_0 = 4$ et surtout $N_0 = 2$ ou 1, on met bien en évidence un premier tronçon de pente approximativement égale à $\frac{2}{3}$ surtout dans

les faibles sursaturations. Il est limité dans le sens des masses croissantes par une cassure.

Cette cassure a lieu pour des valeurs différentes de M_i et de S_i suivant les essais. Ce n'est donc ni la surface totale du lot, ni la masse totale qui interviennent dans la génération de fines.

Comme souvent les coordonnées de la première cassure se déplacent vers la droite et le haut du graphique si le premier tronçon se déplace vers les valeurs élevées de S_i , ce qui correspond à une valeur élevée de N_i , il y a tout lieu de penser que la formation de fines est une question de masse, de volume ou de surface individuels des « cristaux parents » N_i .

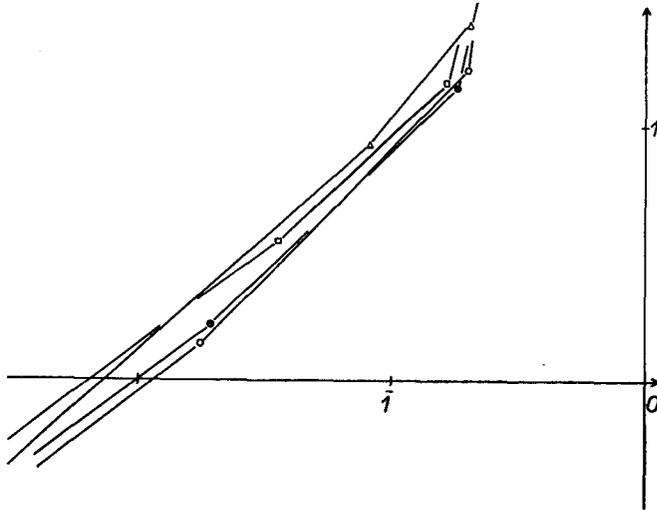


Fig. 11. — Courbes $\log S_i = f(\log M_i)$.
Ensemencement 40/60. Sursaturation initiale $\Delta'_0 : 0,47^\circ\text{C}$.
Vitesse d'agitation : 980 t/mn.

- 1 cristal;
- ⊕ 2 cristaux;
- 4 cristaux;
- △ 8 cristaux.

Nous avons pris l'habitude par la suite d'exprimer ce fait en fonction d'une dimension du cristal et pour cela nous avons choisi le diamètre, c'est-à-dire, la distance l séparant deux arêtes opposées du prisme hexagonal, soit la largeur apparente sous le microscope et l'avons désigné par le terme dimension critique, c'est-à-dire dimension à partir de laquelle il y a génération de fines.

Cette dimension est fonction, comme nous le verrons par la suite, de la sursaturation et du nombre de cristaux en solution, décroissant lorsque ces deux facteurs croissent.

Les essais se voulaient qualitatifs au début et ont été publiés partiellement sans autre conclusion.

En reprenant une à une chaque expérience nous nous sommes aperçu qu'elles se prêtaient souvent au calcul des dimensions critiques. La concordance relativement bonne entre le nombre N_1 extrapolé et la numération directe, nous a encouragé à utiliser aussi ces résultats.

Le principe du calcul sera détaillé au chapitre suivant; nous nous contentons de reporter sur un tableau les dimensions critiques déterminées dans ce chapitre (tableau IX).

TABLEAU IX.

*Détermination des dimensions critiques
à partir des expériences d'ensemencement par 1, 2, 4, 8 germes 40/60.*

(1).	(2).	(3).	(4).	(5).	(6).
1.....	1,5	440	600	0,120	2,8
2.....	1,72	230	155	0,067	4
3.....	0,565	75	110	0,195	4
4.....	2,1	780	930	0,096	2,4
5.....	0,32	-	22	0,205	5,5

- (1) Référence.
 (2) Surface au point de cassure (cm^2).
 (3) Nombre de cristaux N_1 (compté).
 (4) Nombre de cristaux N_1 (extrapolé).
 (5) Sursaturation au point de cassure ΔM_c (mg).
 (6) Dimension critique l (10^{-2} cm).

B. ANALYSE GRANULOMÉTRIQUE.

Après filtration, les lots tamisés sont dénombrés. La numération nous apporte les résultats suivants (tableau X).

a. Le nombre N_1 de cristaux du premier lot augmente généralement avec N_0 sans qu'on puisse en dégager une proportionnalité rigoureuse. Or cette proportionnalité existe statistiquement. Il se confirme donc que le cristal intervient en tant qu'individu, donc en particulier par son état de surface pour une partie du phénomène.

b. Si l'on examine l'influence de la sursaturation en ramenant N_1 à un cristal, on voit que la plupart des points restent groupés entre les valeurs 150 et 300, sans qu'une tendance se dégage quant à la variation de N_1 avec la sursaturation (*fig. 12*). Or, dans le chapitre III, nous avons observé que le nombre de fines de première génération, qui correspond au N_1 actuel croît avec la sursaturation de façon régulière. La différence entre les deux types d'essais est dans l'ordre de grandeur du nombre

TABLEAU X.

Analyse granulométrique.

Sursaturation (°C).	$N_0=1.$	$N_0=2.$	$N_0=4.$	$N_0=8.$	
0,20	1 ^{er} lot.....	220- 240	440- 450	780- 930	1 300-1 700
	2 ^e lot.....	130- 145	800- 700	415- 480	870- 860
	3 ^e lot.....	690- 370	690- 750	500- 380	-
	4 ^e lot.....	-	-	-	-
0,30	1 ^{er} lot.....	290- 315	880- 890	865- 800	3 000-2 300
	2 ^e lot.....	430	1 750-1 740	400- 300	1 770-1 300
	3 ^e lot.....	1 650	5 000-7 250	1 000-1 600	2 000
	4 ^e lot.....	-	*	-	-
0,37	1 ^{er} lot.....	210- 245	400- 320	950- 750	1 480-1 450
	2 ^e lot.....	355- 370	800- 760	700- 500	665- 690
	3 ^e lot.....	3 000-1 500	1 050-1 200	2 000-1 750	1 500-2 500
	4 ^e lot.....	-	300- 150	-	-
0,47	1 ^{er} lot.....	290- 250	350- 250	2 000-2 000	2 100-1 500
	2 ^e lot.....	1 070- 860	940- 910	1 820-1 730	2 400-1 700
	3 ^e lot.....	2 000-1 800	445- 425	2 900-1 700	600- 540
	4 ^e lot.....	500- 600	3 000	-	4 400-3 500

Le premier chiffre correspondant au nombre de cristaux comptés. Le second au nombre de cristaux calculés à partir de leurs dimensions.

(*) Dans ce cas, $N_0=4$.

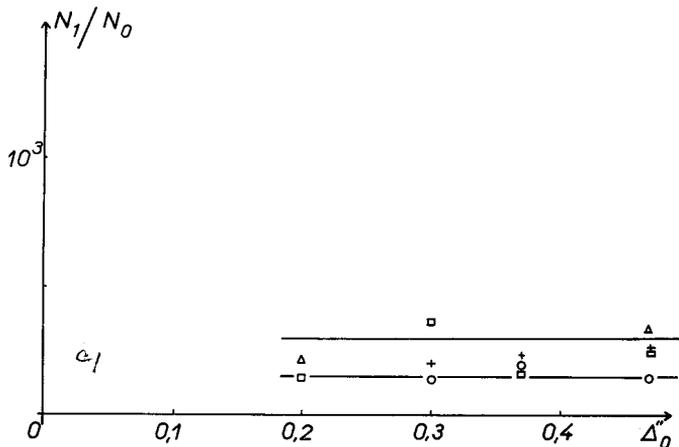


Fig. 12. — Variation du rapport $\frac{N_1}{N_0}$ en fonction de la sursaturation Δ_0'' (en °C).

Vitesse d'agitation : 980 t/mn.

- △ 1 cristal 40/60;
- 2 cristaux 40/60;
- + 4 cristaux 40/60;
- ◻ 8 cristaux 40/60.

Les résultats ayant servi pour ce graphique sont extraits du tableau X.

de germes, 800 dans le premier cas, 8 ou moins dans le cas présent. Or nous verrons que pour 800 germes, la taille des cristaux 40/60 utilisés est nettement supérieure à la dimension critique alors que pour 8, et surtout 1, 2 ou 4 cristaux, la taille 40/60 est inférieure à cette dimension, si la sursaturation reste inférieure à 0,5°C. Le mécanisme de détachement intervient seul pendant un certain temps au moins. Il dépend de l'état de surface, non de la sursaturation. Nous séparons ainsi une nouvelle fois deux types

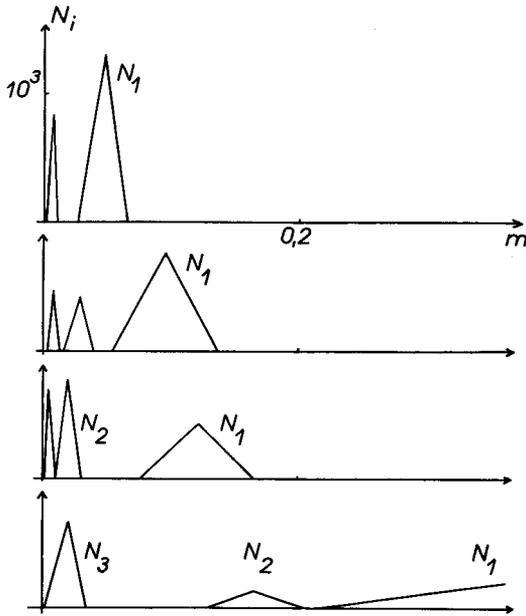


Fig. 13. — Courbes de répartition de lots cristallins suivant le nombre N_0 de cristaux introduits.

En abscisse : Masse moyenne d'un cristal (en mg).

En ordonnée : Nombre de cristaux N_i .

Ensemencement 40/60. Sursaturation initiale : 0,20°C.

Vitesse d'agitation : 980 t/mn.

De bas en haut :

$$N_0 = 1, \quad N_0 = 2, \quad N_0 = 4, \quad N_0 = 8.$$

Les ordonnées correspondent aux données du tableau X.

de nucléation : l'un par décrochage de particules mal fixées, l'autre par un effet en relation avec la taille et le nombre des cristallites individuels.

c. En représentant les lots par des triangles dont la base représente l'écart entre la masse individuelle des cristaux extrêmes et la hauteur le nombre de cristaux comptés, on obtient pour chaque lot une surface à l'intérieur de laquelle s'inscrit la courbe de Gauss. La position et la sur-

face de ces triangles nous donnent une idée comparative des divers lots (*fig. 13*).

On constate que les valeurs de la masse moyenne d'un cristal d'un lot donné dispersées le long de l'axe horizontal si N_0 est petit ont tendance à se grouper vers les faibles valeurs d'abscisse si N_0 croît. Cette constatation, faite également à propos des expériences statistiques, rejoint celles de Matusevitch [20] à propos de NaNO_3 . L'interprétation en est la suivante :

Comme il existe une proportionnalité approximative entre N_0 et N_1 , la masse à répartir par cristal à sursaturation donnée est plus faible si N_1 , donc N_0 , est plus grand.

D'autre part, à surface individuelle égale et sursaturation identique, la vitesse de cristallisation globale est proportionnelle au nombre de cristaux. Le phénomène est plus rapide et la solution se désature plus vite, si celui-ci croît. Au moment où la dimension critique se fait sentir, la sursaturation est faible et les nouveaux cristaux N_2 grossissent moins. De même pour les lots suivants.

d. On ne peut, à l'aide des résultats de ce chapitre, donner des conclusions certaines, quant au nombre N_2 de fines formées à partir de N_1 , où le détachement ne doit plus intervenir, car à partir d'un certain moment il y a interactions des divers lots (chocs) et l'on n'est pas sûr *a priori* que les tamis de dimension constante séparent bien les lots après le premier.

4. Conclusion.

En résumé, la numération des cristaux tamisés met en évidence une proportionnalité entre N_0 et N_1 . Contrairement aux expériences statistiques, cette proportionnalité est très approximative mettant en évidence l'importance de l'état de surface qui est un facteur de nucléation. Par ailleurs, l'apparition de cassures sur les courbes $\log S_t = f(\log M_t)$ indique, au moins pour la première, une nucléation d'un autre type liée aux dimensions des N_1 cristallites qui forment de nouveaux centres après avoir atteint une dimension critique. Les quelques résultats quantitatifs du tableau XIII en particulier, les essais 2 et 3, montrent que sursaturation et nombre N_1 agissent dans le même sens. En diminuant l'une et en augmentant l'autre, on arrive à en compenser les effets.

On peut s'interroger sur les raisons de la variation du rapport $\frac{N_1}{N_0}$, quand on passe des expériences statistiques aux expériences sur quelques cristaux. En effet, ce rapport est égal à 30 dans le premier cas, de l'ordre de 150 dans le deuxième cas, pour les expériences les plus défavorables ($\Delta''_0 = 0,25^\circ\text{C}$). La comparaison donne 67 et 300 environ pour $\Delta''_0 = 0,47^\circ\text{C}$.

Nous pensons devoir attribuer cette divergence surtout aux approximations faites au chapitre III, en particulier, quant à l'évaluation des masses de cristallites, où notre mode de calcul fait intervenir un facteur de l'ordre de 2,3 par lequel, il faudrait multiplier N_1 extrapolé. Ceci rétablit la concordance à 0,46°C, mais donne encore une erreur de 100 % pour le cas 0,25°C.

Il faut aussi remarquer, que dans le cas présent nous sommes beaucoup plus tributaires des individus que dans le cas des mesures statistiques. Nous nous en rendrons encore mieux compte au chapitre suivant.

V. — DÉTERMINATION DES DIMENSIONS CRITIQUES A VITESSE D'AGITATION CONSTANTE : 980 t/mn.

L'existence d'une « dimension critique » étant apparue dans la série d'essais précédents, il s'agissait de préciser le phénomène, d'en déterminer les paramètres et de décrire la variation quantitative de ces dimensions en fonction des paramètres.

Pour cela, il fallait séparer la nucléation par détachement, dépendant de l'état de surface et celle due aux interactions des cristaux entre eux. En d'autres termes, il s'agissait de produire dans la solution même, en un temps aussi court que possible, un nombre N_1 de centres de cristallisation et des les laisser évoluer. Ceci revient à s'affranchir des aléas du séchage qui peut produire des irrégularités superficielles par évaporation de solution mère. Il est clair que, si le lot est homogène (formation simultanée à partir de cristallites submicroscopiques) et si le facteur géométrique reste constant, la courbe $\log S_t = f(\log M_t)$ est une droite de pente $\frac{2}{3}$. Son équation a été donnée dans le chapitre précédent et l'on a montré qu'en faisant $\log M = 0$ on pouvait, connaissant f , calculer $\log N_1$. Ce calcul est assez imprécis en raison de l'intervention de N_1 sous la forme $\frac{1}{3} \log N_1$ et de l'extrapolation. On devra donc s'attendre à déterminer là, un ordre de grandeur pour N_1 qui sera contrôlé par une numération.

Pour arriver au résultat souhaité, plusieurs méthodes ont été utilisées :

1° Immersion temporaire d'un cristal collé sur une tige de verre (30 s à 1 mn 30 s) pour un temps d'enregistrement total de 40 à 100 mn et, dans certains cas particuliers, de plusieurs heures;

2° Immersion temporaire d'un lot homogène de cristaux triés au microscope, contenus dans un panier de cuivre gainé de matière plastique (résine Alplex);

3° Introduction d'un petit cristal d'un sel homocationique dont la dissolution (quelques secondes), fournit localement des couches fortement sursaturées sans que l'impureté introduite soit supérieure à quelques 10^{-6} (KI, K_2SO_4);

4° Nucléation par une tige de verre chargée électriquement.

Tous ces essais nécessitent des manipulations très méticuleuses : tri au microscope et photographie, préparation des échantillons, équilibres thermiques, protections de la thermistance contre les charges électrostatiques, etc.

Les résultats obtenus à partir des trois méthodes sont concordants. Toutes les courbes sont constituées au moins de deux tronçons de droite et le premier a une pente $0,66 \pm 0,01$. Le calcul de N_1 par extrapolation est confronté avec le résultat du tamisage en fin d'essai. L'ordre de grandeur est toujours respecté et l'écart entre les deux nombres est faible dans tous les cas où les lots ont des dimensions telles que les tamis dont nous disposons peuvent les séparer.

L'écart est parfois important lorsque N_1 est petit, de l'ordre de 50 à 60 % et aussi pour N_1 très grand.

Dans le premier cas, l'erreur est imputable à l'imprécision sur le tracé des tangentes à la courbe expérimentale au voisinage de l'origine, ce qui introduit facilement une erreur de l'ordre de 10 %.

Dans le deuxième cas, il faut incriminer l'échelle logarithmique.

Ainsi dans le cas général nous tenons compte des deux résultats, préférant la numération lorsque les lots sont bien séparés. En raison de ces difficultés nous admettons qu'une erreur assez importante peut entacher les valeurs absolues des résultats. Les calculs de dimensions critiques sont faits en divisant la surface totale au point de cassure S_c par N_1 , ce qui donne la surface individuelle d'un cristal, dont on déduit la largeur l en admettant que $a = \frac{L}{l} = 1,85$, valeur fréquemment trouvée.

On calcule la sursaturation au point de cassure connaissant la sursaturation initiale et la masse précipitée.

On déduit de ces résultats expérimentaux, dont les valeurs numériques sont rassemblées dans le tableau XI un faisceau de courbes, où l'ordonnée représente la dimension critique et l'abscisse la sursaturation, en rassemblant sur une courbe tous les points correspondant à des valeurs de N_1 identiques ou voisines (*fig. 14*).

Les modes de production des N_1 cristaux initiaux présentent tous un inconvénient majeur : il est impossible de produire un nombre N_1 de centres de cristallisation prévu à l'avance. Ce nombre est en apparence très fantaisiste.

Dans le cas de la dissolution d'un cristal homocationique, il est évident que N_1 dépend des conditions locales de sursaturation qui permettent

TABLEAU XI.

Détermination des dimensions critiques.

(1).	(2).	(3).	(4).	(5).	(6).
0,8 -0,71	120	119	165	0,088-0,091	3,8 -3,6
0,356-0,317	103	170	100	0,218-0,215	2,75-2,56
2,96 -2,5	-	-	1 700	0,200-0,192	1,92-1,77
10,2 -9,9	3 640	3 900	3 700	0,06 -0,055	2,45-2,40
0,4 -0,37	22	37	24	0,151-0,149	6,25-6
0,8 -0,76	84	97	51	0,139-0,135	4,5 -4,4
0,8 -0,74	86	95	59	0,126-0,125	4,5 -4,35
0,37 -0,32	100	107	103	0,274-0,275	2,8 -2,6
3,8 -3,7	3 200	-	2 200	0,160-0,159	1,6 -1,58
4,8 -4,7	4 500	-	3 000	0,191-0,139	1,5 -1,4
3,46 -3,1	930	820	600	0,131-0,120	2,8 -2,67
0,61 -0,55	160	174	190	0,168-0,164	2,86-2,7
0,56 -0,40	118	119	-	0,187-0,185	3,2 -2,7
0,79 -0,77	124	135	117	0,106-0,104	3,7 -3,64
1,9 -1,6	330	330	330	0,102-0,098	3,5 -3,2
0,83 -0,63	226	220	310	0,160-0,155	2,8 -2,45
4,9 -4,8	1 400	-	1 400	0,55	2,7 -2,65

(1) Surface au point de cassure S_c (cm²), valeur maximale et valeur minimale.

(2) Nombre de cristaux N_1 comptés.

(3) Nombre de cristaux N_1 calculés d'après les microphotographies.

(4) Nombre de cristaux N_1 extrapolés à partir de la courbe.

(5) Sursaturation au point de cassure ΔM_c (g), valeur maximale et valeur minimale.

(6) Dimension critique l (10⁻² cm), valeur maximale et valeur minimale.

même d'imaginer des cas d'équilibres métastables sans formation de nouveaux centres ou, en tous cas d'un nombre N_1 très faible. Certaines de nos expériences le prouvent.

La nucléation par charges électrostatiques pourrait fournir la solution du problème, mais la mesure précise de ces charges présente de grosses difficultés. Reste l'immersion temporaire de cristaux, mais là encore, comme dans le chapitre précédent, si une proportionnalité statistique entre N_1 et N_0 existe, elle n'est plus respectée, ou alors très grossièrement seulement, quand l'effet individuel se fait sentir.

Le détachement de cristallites semble être la seule interprétation possible, d'autant plus que les germes ne sont pas agités, mais trempés dans le flux de solution. Cette interprétation est confirmée au chapitre VI.

Le faisceau de courbes obtenues présente une importante marge d'erreur qu'il est en pratique impossible d'éliminer. L'erreur minimale est consignée dans le tableau XV. Elle est déterminée en utilisant les écarts maximaux des deux droites qui se coupent, et ne tient pas compte de l'imprécision due à la mesure des tangentes.

Les courbes les plus sûres sont celles correspondant à N_1 : 75-85, 100-120, 250-300, 3 700-4 500.

Pour ne pas encombrer les graphiques, la marge d'erreur n'y figure pas. Un certain nombre de points issus des expériences du chapitre précédent ont été utilisés. Ce sont ceux qui concordent le mieux avec les essais actuels.

Remarque. — Les essais avec 84 et 86 cristaux comptés présentent une divergence assez marquée avec l'extrapolation (51 et 59 cristaux). Étant donné la précision de l'extrapolation dans ce domaine de l'échelle

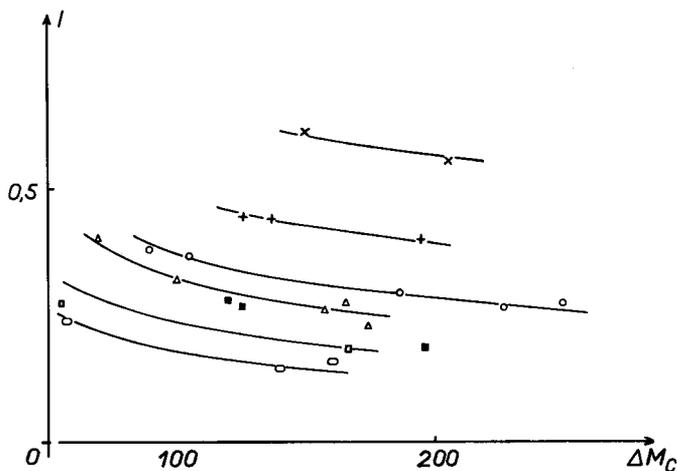


Fig. 14. — Variation de la dimension critique l (mm) d'un cristal en fonction du nombre de cristaux N_1 et de la sursaturation à la cassure ΔM_c (en mg).

Vitesse d'agitation : 980 t/mn.

- × 22 cristaux;
- + 80 cristaux;
- 100 cristaux;
- △ 250 cristaux;
- 1 400 cristaux;
- ∅ 4 000 cristaux;
- Autres points.

Cette figure correspond aux tableaux IX et XI.

logarithmique, cette erreur est surtout imputable au tracé des tangentes, c'est-à-dire à l'exploitation des courbes expérimentales. En rectifiant le tracé de la courbe $\log S_t = f(\log M_t)$ en fonction de ces données, S et l croissent. Par conséquent, les valeurs de l indiquées pour ces deux points sont des valeurs minimales.

Une exploitation quantitative précise du faisceau de courbes est impossible. Ce qu'il importe de remarquer, c'est son allure générale qui fait ressortir les points suivants :

1° Croissance lente de la dimension critique si la sursaturation décroît pour N_1 constant dans le domaine étudié.

2° Croissance rapide de la dimension critique si N_1 décroît surtout avec N_1 faible, ce qui provoque un tassement des courbes dans le bas du diagramme, c'est-à-dire, pour les fortes valeurs de N_1 . Les courbes 75-85 100, 250-300, 3 700-4 000, et dans une certaine mesure 1400 permettent d'interpoler ou d'extrapoler suivant les cas la valeur de l pour $\Delta M_c = 100$ mg, donc à sursaturation constante [$\Delta M_c =$ sursaturation au point de cassure des courbes $\log S_i = f(\log M_i)$ exprimée en milligrammes pour 63,8 ml].

Nous avons essayé de représenter graphiquement le logarithme de l en fonction du logarithme de N_1 (fig. 15). Par les points obtenus, on peut faire passer une droite. Nous ne nous serions pas hasardé à exploiter cette courbe, s'il n'était apparu que l'extrapolation pour $N_1 = 1$ donnait une valeur fort acceptable pour l , de l'ordre de 1,6 à 2 mm. Or il nous

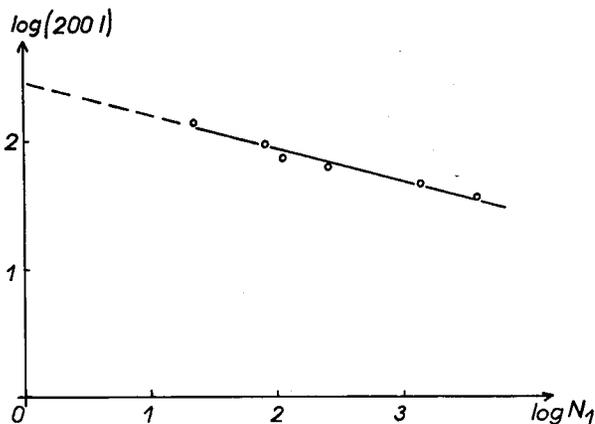


Fig. 15. — Variation de $\log(200 l)$ en fonction de $\log N_1$, l exprimé en millimètres.

est arrivé sur les quelques centaines d'expériences réalisées, d'obtenir une fois un seul cristal N_1 et il y a grossi à peu près seul jusqu'à la fin de l'essai atteignant pour une sursaturation initiale $\Delta M_c = 0,08$ une largeur de 1,5 mm. La pente de la droite peut être $-0,25$ ou $-0,33$, l'expérience ne permet pas de la préciser.

Si la dernière valeur était exacte, cela signifierait que le volume ou la masse critique seraient inversement proportionnels à N_1 .

L'exploitation quantitative des résultats nous paraît pour l'instant prématurée vu la complexité des phénomènes. Mais le fait que la dimension critique décroît fortement lorsque N_1 croît, semble montrer que la fréquence des chocs, et peut-être l'énergie cinétique des particules ont une influence prédominante sur la formation de fines. Ceci est corroboré par le fait que les résidus de tamisages correspondant aux plus gros cristaux se composent d'individus dont la surface présente de nombreuses irrégularités, en particulier des croissances dendritiques. Les cristaux les plus fins sont en règle générale bien formés, le nombre de chocs étant restreint et ceux-ci étant trop peu intenses pour provoquer ces phénomènes.

L'influence des chocs est sous-jacente dans certaines publications, en particulier dans celle de Matusevitch [20] qui a fait une étude systématique sur NaNO_3 , encore qu'elle soit envisagée sous l'angle de la pratique industrielle. Elle apparaît aussi dans la publication de Strickland-Constable et Mason qui font mention du peu de données bibliographiques sur la question signalant deux références, dont l'une de 1911 [35].

A notre connaissance, la notion de dimension critique au sens où nous l'entendons n'a jamais été évoquée auparavant, ni à plus forte raison reliée aux paramètres du système en cours d'évolution.

Il ne faut pas que l'exposé simplifié des calculs fasse penser que la première cassure de la courbe $\log S_t = f(\log M_t)$ signifie qu'il se forme un deuxième lot homogène qui grossit avec le premier. En réalité, c'est à partir de ce moment que se fait sentir le début de la deuxième nucléation, qui continue ensuite, contrecarrée progressivement par la diminution de la sursaturation, ce qui explique que, presque toujours, la pente du deuxième tronçon dépasse la valeur 0,8. Dès qu'on essaye d'étendre les calculs au-delà de la première cassure, ils deviennent extrêmement compliqués.

On peut faire cependant une remarque intéressante qui confirme dans une certaine mesure les calculs faits à partir des enregistrements.

On constate, surtout lorsque N_1 est faible, donc que la dimension critique est élevée, une très nette différence de grosseur entre le premier lot recueilli et les suivants. On a ainsi, par exemple :

Différence de masse moyenne entre un cristal du premier lot et un cristal du deuxième lot (mg).	Dimension critique (mm).
1,35	0,62
1,03	0,5
0,68	0,43
0,50	0,27

Ceci montre clairement que le premier lot croît seul pendant un temps d'autant plus long que la dimension critique est plus forte.

VI. — MISE EN ÉVIDENCE DE CERTAINS MÉCANISMES DE FORMATION DE FINES.

Dans les chapitres précédents nous avons essentiellement séparé deux modes de formation de fines, l'un dû à l'état de surface des germes introduits et qui semble explicable par un détachement de cristallites peu adhérents (séchage de l'ensemencement), l'autre, directement relié à la grosseur des cristaux en solution, à leur nombre et à la sursaturation. Les chocs des particules solides en cours de croissance, et leurs conséquences nous paraissent avoir une influence déterminante dans ce dernier cas.

Nous nous proposons, dans le présent chapitre, de confirmer ces mécanismes, en les explicitant dans la mesure du possible, et nous y décrirons plusieurs séries d'expériences adaptées le mieux possible aux mécanismes que nous voulons mettre en évidence.

Pour mettre en relief l'influence de l'état de surface de l'ensemencement, nous avons vérifié d'abord qu'en isolant la surface cristalline de la solution aucune nucléation n'avait lieu, du moins en solution surchauffée, puis nous avons montré qu'en éliminant par dissolution préalable les cristallites superficiels, seul le germe croissait et ceci régulièrement sans aucune formation de fine.

Pour expliciter l'influence des chocs, nous avons réalisé des expériences de brisures de cristaux solubles ou insolubles ainsi que des bombardements de cristaux cibles solubles ou insolubles au moyen de projectiles insolubles.

En vue de mieux interpréter les résultats, nous y avons ajouté des expériences de précipitation électrostatique.

Tout le travail ayant été effectué — grâce à la sensibilité de l'appareillage — avec des sursaturations faibles, nous avons conservé les mêmes valeurs pour celles-ci (de l'ordre de 0°,5, soit 320 mg pour 63,8 ml ou moins). Il est possible de ce fait que certains mécanismes nous échappent, le « degré de dépassement » n'étant pas suffisant, mais il est par contre certain qu'un mécanisme mis en évidence dans les cas de faibles sursaturations sera valable en solution fortement sursaturée.

Dans les premiers essais, nous n'avons pas pris la précaution de surchauffer les solutions de départ au-dessus de la température d'équilibre. Or l'influence de la surchauffe sur la stabilité des solutions, lorsque celles-ci sont par la suite sursaturées, est manifeste et signalée par de nombreux auteurs dont Svoronos [11], Slikov et Gorbatshev [34], Wilke [36] et Nyvlt [21].

Par la suite, nous avons porté toutes les solutions pendant 12 h, à 1° au moins au-dessus de la température de saturation.

Essais de cristallisation à partir d'un germe unique gainé de matière plastique. — Les essais d'enrobage ayant échoué avec des lots cristallins (chap. III), nous avons utilisé un cristal unique. Celui-ci, trié parmi un lot de 40/60 est collé sur une tige de verre, puis enrobé de résine Alpex (Usines Albert, Wiesbaden). L'ensemble est immergé après chauffage vers 30° dans la solution sursaturée agitée (0°,3). La cristallisation a lieu aussitôt, sans que le germe lui-même se recouvre de nitrate. Après expérience, aucun point d'attaque n'est visible par immersion du germe dans l'eau.

A la suite de cet essai et pour voir si la nucléation était due au cristal ou à la résine, nous avons simplement gainé la tige de verre avec la même résine. En l'introduisant en solution sursaturée, l'effet est le même : il y a cristallisation.

Enfin, plusieurs essais faits avec une tige de verre nue (diamètre 1 mm) ont conduit au même résultat. Il n'était donc pas possible d'attribuer une signification certaine à la première expérience, d'autant plus que les essais effectués par la suite ont montré clairement qu'aucune action à distance n'avait lieu à travers un enrobage.

L'effet enregistré est attribuable, soit à des poussières cristallines existant à la surface du support de verre, soit à des charges apportées par la tige de verre, d'autant plus actives que les solutions n'ont pas été surchauffées. L'action de poussières cristallines semble devoir être exclue au moins dans la mesure où elles sont insolubles, car les expériences ultérieures montrent qu'une solution sursaturée peut être agitée en présence de cristaux ioniques insolubles sans qu'il y ait cristallisation. D'autre part, nous avons souvent observé en triant des cristaux sous le microscope avec une tige de verre, des répulsions entre tige et cristaux ou entre cristaux, qui projetaient ceux-ci en dehors du champ du microscope. Nous pensons que de telles charges sont suffisantes pour provoquer une nucléation si la solution contient un nombre suffisant d'agrégats critiques au sens de Gindt et Kern [37]. Comme le fait remarquer Nyvlt [21], le préchauffage fait baisser le nombre de particules constituant les agrégats qui, par refroidissement n'atteignent que petit à petit leur nombre initial.

Or, en surchauffant la solution, et en prenant la précaution de ne pas provoquer de frottement sur la tige de verre support, un cristal enrobé ne donne lieu à aucune nucléation, l'expérience suivante le prouve.

Le cristal utilisé ($L = 2,5$ mm, $l = 0,5$ mm) est collé sur une tige de verre, puis enrobé par immersion dans une solution de résine acrylique M 345. Après séchage et lavage rapide, il est placé dans la solution. On surchauffe de 1° pendant 12 h sous agitation (980 t/mn). Le cristal n'est pas attaqué, le revêtement est donc étanche. On abaisse la température rapidement, sursaturant ainsi la solution (0°,4). Aucun

effet thermique ne se manifeste, aucune fine n'apparaît, ni aucune cristallisation par-dessus la gaine plastique (vérification au microscope). Par introduction d'un cristal KNO_3 nu en fin d'essai, on vérifie que la sursaturation a conservé sa valeur initiale pendant l'essai.

La solution est alors à nouveau surchauffée et l'on y introduit des fragments de silice recueillis entre les tamis 40 et 60 (100 mg). La surchauffe dure 12 h avec faible agitation. On sursature alors rapidement (0°,4) et agite à 980 t/mn. Les fragments de silice bombardent le revêtement du cristal. Contrairement au cas des cristaux non enrobés, que nous verrons par la suite, aucune cristallisation n'a lieu et l'on montre que la sursaturation a gardé sa valeur initiale en fin d'essai.

Nous concluons que les faces cristallines n'exercent aucune influence à distance si l'épaisseur de l'enrobage est de quelques microns, la sursaturation faible et si la solution a été préchauffée. Par ailleurs, l'impact produit sur la gaine plastique ne provoque aucune nucléation si son intensité est de l'ordre de celles utilisées dans nos expériences de bombardement (cristaux 40/60 agités à 980 t/mn et frappant de plein fouet le solide immobile).

Essais de cristallisation à partir d'un cristal lavé. — Lors de nos expériences nous avons observé la formation fortuite de cristaux bien formés à l'extrémité d'un fil de cuivre (\varnothing 1 mm), plongé dans une solution faiblement sursaturée. Un cristal ainsi formé est retiré de la solution et introduit dans une nouvelle solution de KNO_3 légèrement surchauffée et agitée. L'opération dure entre 30 mn et 1 h. Le cristal se dissout en partie. Puis on sursature rapidement (1 h 30 mn) sans agitation. Le cristal croît très peu, sa croissance étant limitée par la diffusion naturelle. Lorsqu'on atteint la température convenable θ_i , on met l'agitation en route et l'on prend une vue du cristal toutes les 15 s avec la caméra équipée pour macrophotographie. Le cristal grossit au moins du simple au double pendant le temps des prises de vues (2 h). L'effet thermique, enregistré lui aussi, est inappréciable. Dans la solution, parfaitement limpide, aucune fine n'apparaît. Le cristal unique atteint finalement une taille d'environ 14×5 mm (fig. 16, cliché 1).

En conclusion, un cristal dont la surface a été préalablement lavée par dissolution limitée dans le milieu même et qui par ailleurs n'est soumis qu'à un léchage par la solution ne produit aucune fine dans les limites de sursaturation envisagées.

Ceci élimine catégoriquement toute possibilité de nucléation en dehors de la surface même, c'est-à-dire toute formation de germes tridimensionnels par action à distance de la surface en cours de croissance, à condition que le cristal n'ait pas subi de choc et que la solution ait été surchauffée.

Ce résultat est contraire, du moins aux faibles sursaturations utilisées, aux hypothèses de Belynstin et Rogacheva [24] ainsi qu'à celles de Nyvlt,

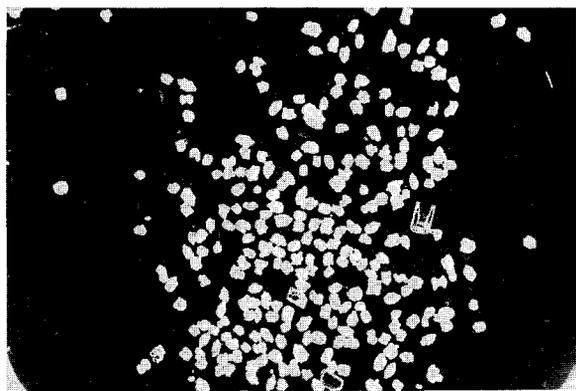
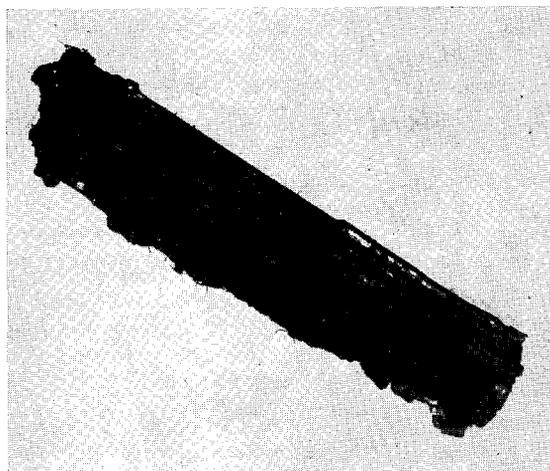
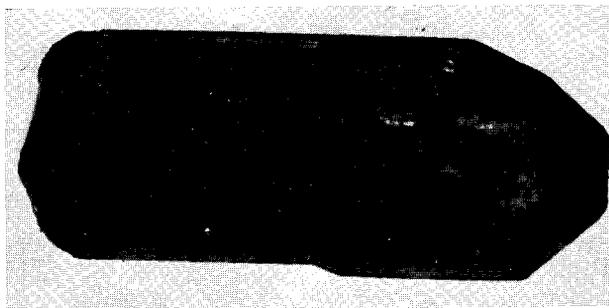


Fig. 16

1. Cristal préalablement lavé en solution surchauffée, après grossissement en solution agitée.
2. Cristal bombardé par de la calcite 40/60.
Face irrégulière : côté des impacts.
Face régulière : côté opposé.
3. Type de cliché utilisé en format 21 × 27 pour numération.



Gottfried et Krickova [22] qui admettent que des germes tridimensionnels se forment à partir d'agrégats dans une zone au voisinage de la surface du cristal parent.

Il montre aussi que dans l'étude des dimensions critiques, la seule méthode irréprochable est celle qui consiste à former le premier lot (N_1) dans la solution même, ce qui affranchit les résultats des aléas dus aux états de surface.

Croissance d'un cristal sorti de la solution. — Il restait à faire la contre-épreuve des essais précédents, Pour cela on utilise un cristal formé en solution et on le retire en le maintenant à 1 cm de la surface de la solution (vase bouché). Il reste ainsi dans l'atmosphère saturante de la solution pendant la surchauffe (12 h). On sursature ($0^{\circ},4$) et replonge le cristal. Aussitôt on note un effet thermique, une formation de fines et une croissance dendritique du cristal parent. La seule hypothèse plausible pour expliquer la formation de fines est la formation d'un dépôt peu adhérent de KNO_3 à la surface du cristal parent, même si le séchage a été partiel, dépôt arraché en partie par le flux de solution avec croissance des parties adhérentes suivant leur orientation primitive. Il nous semble d'ailleurs que la croissance dendritique est accentuée par l'effet thermique de cristallisation. La chaleur dégagée est évacuée plus facilement à partir d'une surface à allure convexe que dans la concavité à l'endroit où le cristallite est fixé sur la surface, d'où possibilité de désaturation plus prononcée et croissance moins rapide. De fait, la formation de dendrites et de fines est beaucoup plus abondante pour les sels à forte chaleur de cristallisation.

Les observations et conclusions ci-dessus, dont il a été fait mention [27], ont été confirmées par les observations de Strickland-Constable et Mason [28].

Lorsqu'on surchauffe à nouveau la solution et qu'on dissout suffisamment le cristal parent, celui-ci croît tout à fait régulièrement sans former ni fines, ni dendrites si l'on sursature à nouveau la solution.

Il est démontré dès lors que l'un des modes de formation de fines est un détachement, au moment de l'ensemencement, de cristallites mal fixés, en relation avec une croissance dendritique simultanée. Ce mécanisme est lié à l'état de surface du germe, donc à l'histoire antérieure du cristal.

Influence de charges électrostatiques. — Deux séries d'essais ont été faites :

D'une part, nous avons fait affleurer à la surface de la solution l'âme de cuivre, diamètre 0,2 mm d'un câble blindé de descente de télévision, l'autre extrémité pouvait être connectée à un électroscope préalablement chargé. On sursature avant l'essai proprement dit et vérifie qu'il n'y a pas cristallisation. Puis on introduit la charge et la cristallisation a lieu.

Nous avons essayé de relier le nombre de cristallites produits initialement, très facilement identifiables sur les clichés par leur taille, à la déviation de l'électroscope. Pour quatre essais, les résultats sont :

25,6 V.....	58 cr.	17 V.....	9 cr.
16,5 V.....	24 »	19 V.....	5 »

Il n'est pas possible de tirer une relation quantitative de ces quelques résultats très dispersés et de confirmer les résultats de Kozlovski [4], mais il est indiscutable que la nucléation a lieu et ceci avec des décharges assez faibles. Ces essais ont été faits sans surchauffe.

Nous avons repris les expériences avec des solutions surchauffées mais ne disposant plus de l'appareillage précédent, nous nous sommes contenté d'introduire des charges par des tiges de verre frottées, donc sous potentiel élevé. Là encore la nucléation est instantanée. La difficulté de la mesure des charges nous a obligé à renoncer pour le moment à des essais quantitatifs.

Dans le même ordre d'idées nous avons observé des « cristallisations spontanées » chaque fois que l'axe de l'agitateur se trouvait décentré et frottait sur le bouchon de rhodoïd.

Brisures de cristaux. — Nous avons choisi un certain nombre de cristaux non homoioniques insolubles ou peu solubles : calcite, stibine, gypse, soufre, choisis sur des échantillons minéralogiques les plus beaux possible.

Le cristal insoluble est inséré par une extrémité dans un support en PCV emmanché sur une tige de verre. On le trempe dans la solution et l'on surchauffe de 1° pendant une douzaine d'heures. On sursature rapidement (0°,4) et agite pendant une douzaine d'heures pour s'assurer qu'il n'y a aucune précipitation. On recommence le cycle et après nouvelle sursaturation on touche les pales de l'agitateur avec le cristal qui se brise. L'enregistrement de l'effet thermique montre que la cristallisation débute presque instantanément. Elle est confirmée par l'observation visuelle dès que les cristaux sont assez gros (15-20 mm).

Un solide amorphe — fine tige de verre — cassé en solution dans les mêmes conditions n'engendre pas de cristallisation. La solution reste sursaturée pendant une douzaine d'heures, temps de l'observation.

Cette contre-épreuve montre que ce n'est pas l'effet mécanique de la cassure qui intervient, effet mécanique qui a été beaucoup étudié par ailleurs (ultrasons [1], [2]).

D'autre part, des cristallites de calcite, gypse ou soufre agités en solution sursaturée (0°,4) ne provoquent aucune nucléation pendant au moins 2 h (calcite) et 12 h (gypse et soufre). Donc même en admettant que la cassure puisse produire de fins fragments, ce n'est pas sur eux que la cristallisation a lieu. Il semble donc plus que probable que l'effet de cassure est un effet électrostatique, la rupture du réseau faisant apparaître des

charges sur la cassure et probablement un champ électrique local intense. Nous avons essayé de mettre ces charges en évidence sans cependant y parvenir.

Si donc un fragment de nitrate de potassium est arraché d'un cristal en cours de croissance (cristaux agités), d'une part le fragment arraché constitue un nouveau centre, de l'autre le décrochage du cristal parent donne lieu à un effet électrostatique lui-même facteur de nucléation.

Effet d'un choc, avec brisure sur un cristal de KNO_3 en cours de croissance.

— Dans un de nos essais nous avons observé une cristallisation fortuite de plusieurs aiguilles sur un fil de cuivre au sein de la solution. Après sursaturation, on agite et l'on observe que les cristaux sont mal fixés puisqu'ils oscillent légèrement dans le flux.

La première étape est la croissance avec effet thermique indécélable. La cristallisation se poursuit ainsi pendant environ 2 h. A un certain moment, les cristaux se détachent et se brisent sur l'hélice avec effet thermique immédiat et nucléation abondante.

Il faut incriminer ici à la fois le choc de l'hélice contre les cristaux ainsi que leur brisure.

A la suite de ce dernier essai qui fait intervenir des brisures de cristaux, mais aussi des chocs sur des surfaces en cours de croissance, il nous a paru intéressant d'étudier plus particulièrement l'effet des chocs d'autant plus que leur influence ressort des déterminations de dimensions critiques. Pour cela nous avons utilisé une technique de bombardement de cristaux fixes par des particules insolubles entraînées par la solution agitée.

Bombardement d'un cristal KNO_3 fixé sur une tige. — Le déroulement des opérations est le suivant : Une solution de KNO_3 saturée à 25° est surchauffée en présence d'un insoluble tamisé : calcite 40/60, 200 mg ou soufre 40/60, 100 mg.

On agite à 980 t/mn. On sursature rapidement (0°,4) sans agitation et remet celle-ci en marche lorsque la température convenable est atteinte. On vérifie qu'il n'y a pas cristallisation pendant 2 h et souvent plus (jusqu'à 12 h). On surchauffe à nouveau sous agitation puis, celle-ci arrêtée, on introduit le cristal KNO_3 qui se dissout partiellement. On sursature, puis on met l'agitation en route.

Dans le cas de la calcite, on observe un effet thermique important décelable dès 6 mn après le début d'agitation. Le cristal parent montre en fin d'essai une surface très irrégulière du côté soumis aux impacts de calcite alors qu'il est régulier au dos (*fig. 16, cliché 2*). Les cristallites adhérents sont très friables et se détachent avec une extrême facilité. Le côté attaqué laisse apparaître semble-t-il des parties en creux. Avec

le soufre, les résultats sont légèrement différents et complètent les données précédentes. Quatre cas sont à envisager :

(1) Le cristal parent est placé dans la partie supérieure du liquide (premier quart supérieur). L'effet thermique est inappréciable sur une durée d'expérience d'environ 2 h. Seul le cristal parent croît présentant d'ailleurs quelques irrégularités de surface.

(2) Le cristal parent est placé dans la partie médiane du liquide. L'effet thermique est décelé rapidement (3 mn) et la formation de fines a lieu.

(3) Le cristal parent est placé dans la partie supérieure du liquide sans formation de fines, puis abaissé vers le milieu de la solution. Dès cet instant et comme en (2) la nucléation est rapide, accompagnée de son effet thermique. On remarque sur les photos une série de cristaux de KNO_3 plus gros et de forme trapézoïdale ou triangulaire inhabituelle.

Il semble qu'on peut les attribuer à un détachement de dendrites ayant poussé sur le cristal parent [voir (1)] pendant la première phase et décroché pendant la phase active du bombardement.

(4) Le cristal parent placé au milieu de la solution est bombardé par des cristaux de soufre 90/100, 12,5 mg, ce qui correspond approximativement au même nombre de projectiles que 100 mg, 40/60.

L'effet thermique est sensible, mais après un temps nettement plus long qu'avec des projectiles 40/60. Le cristal parent présente moins d'irrégularités de surface après bombardement.

Les expériences (2) et (4) se passent de commentaires. Pour (1) et (3), il faut faire remarquer que le lot de projectiles initialement homogène se désagrège au cours des expériences préparatoires et comprend en fin de compte des cristaux fins qui remontent à peu près seuls jusqu'au premier quart supérieur de la solution.

Dans ces conditions, (1), (3) et (4) montrent que l'intensité de la nucléation tridimensionnelle par choc est une question d'intensité du choc, donc de masse du projectile. Nous retrouvons là, en l'explicitant une conclusion découlant de la relation entre dimension critique et nombre de cristaux N_1 .

Si le choc est incontestablement un facteur de nucléation et que le choc peut décrocher des cristallites en cours de croissance, ce détachement, par suite de choc ne semble pas devoir être retenu comme seul mécanisme intrinsèque. Il faut invoquer aussi les charges électrostatiques qui prennent naissance chaque fois qu'un cristallite est arraché de la surface en cours de croissance.

En résumé, un choc sur un cristal en cours de croissance provoque la formation de fines, à condition que l'énergie de choc dépasse un certain seuil qui varie très probablement avec la sursaturation. Le choc peut

décrocher des particules en cours de croissance, formant ainsi de nouveaux centres de cristallisation et provoquant, en plus, du fait de la brisure une véritable nucléation tridimensionnelle d'origine électrostatique. Cependant, il ne semble pas que nous ayons cerné l'ensemble des mécanismes possibles puisque la nucléation tridimensionnelle a lieu aussi lorsqu'on bombarde un cristal insoluble ou peu soluble par un insoluble.

Bombardement d'un cristal de gypse par la silice. — On agite des fragments de silice (100 mg, 40/60) en solution sursaturée (0°,4) préalablement surchauffée (12 h). Aucune nucléation n'a lieu. On surchauffe à nouveau et introduit un cristal de gypse sur support. Après sursaturation rapide (0°,4), on met l'agitation en route et l'on constate un effet thermique après une vingtaine de minutes. Pour plus de certitude on recommence un cycle et vérifie qu'après 12 h avec silice, mais sans gypse il n'y a aucune cristallisation.

Par ailleurs, autant que l'observation microscopique peut le montrer, la surface du gypse après bombardement ne présente pas d'aspérité et il ne semble pas y avoir de fragments de gypse dans le résidu insoluble.

Cette expérience qui n'est pas à l'abri de toute critique, le gypse étant légèrement soluble, semble montrer que l'impact sans détachement provoque aussi la formation de fines.

Tout se passe ici comme si l'impact seul, sans effet secondaire (dérochage), soit suffisant pour provoquer une nucléation. En comparant avec des expériences sensiblement analogues où le cristal cible est KNO_3 et le projectile du soufre ou de la calcite, on voit que dans ce dernier cas l'effet thermique apparaît bien plus tôt et que la cristallisation est plus rapide : plusieurs mécanismes se superposent très probablement dans le dernier cas. Dans le premier, au contraire, il y en a un seul. Nous n'en avons pas trouvé d'explication sûre, mais un mécanisme électrostatique, dû peut-être à une compression très locale du réseau cristallin, ou peut-être une rupture locale de la double couche, paraît pouvoir en rendre compte. Ce qui est certain, c'est que le choc n'est accompagné de nucléation que s'il a lieu sur une surface organisée. Il est sans effet si l'impact se fait sur une substance amorphe.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION.

Pour certains sels, dont le nitrate de potassium, l'introduction en solution sursaturée agitée d'un ou plusieurs germes cristallins provoque en plus de la croissance de ces germes, l'apparition de nombreux cristallites différents de l'ensemencement initial que nous appelons « fines ».

L'objet de ce travail est d'étudier qualitativement et quantitativement la formation de ces fines et d'en déduire les mécanismes fondamentaux

qui conditionnent leur apparition dans le but plus lointain de pouvoir contrôler leur formation. Toutes les mesures ont été faites dans des conditions de sursaturation faible, avec une agitation de 980 t/mn, suffisante pour assurer la reproductibilité de toutes les mesures.

Une méthode très sensible d'enregistrement de l'effet thermique de cristallisation nous a permis, après vérification de la loi de vitesse de croissance et étude granulométrique statistique de dégager deux facteurs de génération de fines, l'un en relation avec l'état de surface de l'ensemencement, l'autre lié aux chocs se produisant entre cristaux.

A partir des courbes enregistrées, température en fonction du temps, nous avons calculé les surfaces des lots S_l et leur masse M_l , au cours de la cristallisation, et nous en avons déduit les courbes $\log S_l = f(\log M_l)$.

Si un lot homogène de N_1 cristaux croît seul, sans changement de faciès, ce qui se vérifie au moins, dès que les cristaux sont visibles, on obtient une droite de pente $\frac{2}{3}$. Lorsque de nouveaux centres ou fines se forment à partir de ces N_1 cristaux, on observe une cassure sur la courbe qui peut être suivie d'autres au cours du déroulement du phénomène.

La présence de ces cassures nous a permis de mettre en évidence l'importante notion de « dimensions critiques » des germes parents. Lorsque ces dimensions sont atteintes, de nouveaux centres de cristallisation se forment en solution. En vue de nous affranchir totalement de l'état de surface des cristaux d'ensemencement qui perturbe les résultats quantitatifs, nous avons formé l'ensemencement dans la solution même par diverses techniques dont l'immersion temporaire d'un lot ou la précipitation électrostatique. Ceci nous a permis, en divisant la surface totale du lot, au moment où intervient la cassure par le nombre N_1 de cristaux présents, de calculer la surface individuelle critique. Le faciès des cristaux étant constant, au moins statistiquement, avec $L = 1,85 l$, nous avons choisi d'utiliser la largeur critique comme repère et calculé dans chaque cas sa valeur.

L'extrapolation des courbes $\log S_l = f(\log M_l)$ pour la valeur $\log M_l = 0$, permet d'ailleurs le calcul de N_1 . La bonne concordance entre les valeurs extrapolées et celles résultant de la numération sur agrandissements photographiques permet d'affirmer que la méthode de calcul donne une précision relativement bonne.

Deux paramètres importants influençant la dimension critique ont été étudiés quantitativement : nombre de germes N_1 présents et sursaturation. Si la dimension critique varie assez peu dans le domaine de sursaturation étudié, par contre N_1 influe fortement sur sa valeur et il semble que le volume critique varie comme l'inverse du nombre N_1 . L'extrapolation de la courbe $\log l = f(\log N_1)$ a d'ailleurs permis de déterminer la dimension critique pour un cristal unique ($N_1 = 1$). On obtient une valeur

en bon accord avec l'expérience qui a effectivement permis d'obtenir un seul cristal en solution (largeur du cristal de l'ordre du millimètre).

La différence entre les grosseurs de cristaux de premier lot et celles de lot suivant montrent, surtout lorsque N_1 est petit, qu'il y a croissance effective d'un seul lot au début du phénomène.

Cette étude fait apparaître l'importance des chocs sur la formation des fines. La dernière partie du travail constitue une vérification systématique de toutes les conclusions précédentes et une étude approfondie des facteurs intrinsèques de la formation des fines.

Plusieurs séries d'expériences ont été effectuées pour confirmer l'influence de l'état de surface et expliciter les mécanismes de nucléation par chocs.

Parmi les premiers, on peut citer :

- Action d'un cristal gainé de matière plastique sur la solution sursaturée avec ou sans bombardement par des projectiles insolubles;
- Croissance d'un cristal préalablement lavé en solution sous-saturée;
- Séchage partiel suivi de croissance en solution sursaturée.

Parmi les seconds, on peut citer :

- Nucléation par brisure de cristaux insolubles, expériences complétées par des nucléations électrostatiques;
- Nucléation par brisure de cristaux solubles;
- Nucléation par bombardement de cristaux de KNO_3 ou d'insolubles par projectiles insolubles à énergie cinétique variable.

Tous ces essais permettent de dégager les mécanismes suivants :

La formation de fines est due :

- 1° à un détachement de cristallites peu adhérents dès l'introduction d'un germe en solution sursaturée;
- 2° à l'apparition fortuite ou voulue de charges dans la solution sursaturée. Il semble que, dans de nombreux cas, de telles charges soient responsables des « cristallisations spontanées »;
- 3° à un décrochage en cours de croissance de fragments cristallins sous l'effet de chocs entre cristaux, avec nucléation simultanée due à l'apparition de charges sur les lèvres des cassures, à condition que le choc possède une énergie suffisante en relation avec la sursaturation;
- 4° enfin à des effets de chocs sans décrochage dont le mécanisme exact n'a pas encore pu être précisé, mais qui s'expliquerait par l'apparition de charges locales par compression élastique ou destruction locale de la couche double.

Quoi qu'il en soit, tous les essais, en particulier les expériences de bombardement avec projectiles d'énergie cinétique variable, font ressortir l'importance de l'énergie du choc qui doit dépasser un certain seuil, variable avec les conditions de sursaturation, pour être suivi de nucléation tridimensionnelle.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] A. P. KAPUSTIN, *Kristallisatsiya i Fasovye Perekhody*, 1962, p. 347 (Utd. Fiz. Tverd. Tela i Poluprov. Akad. Nauk. Belorussk. S. S. R.).
- [2] I. G. POLOTSKII et G. I. LEVIN, *Kristallisatsiya i Fasovye Perekhody*, 1962, p. 372.
- [3] D. E. GLAVITSKII, A. V. KORTNEV et A. N. KUTSENKO, *Zhur. Fiz. Khim.*, t. 38, n° 3, 1964, p. 737.
- [4] M. I. KOZLOVSKII, *Kristallisatsiya i Fasovye Perekhody*, 1962, p. 404.
- [5] Yo. N. VERSININ, *Kristallisatsiya i Fasovye Perekhody*, 1962, p. 391.
- [6] A. V. SHUBNIKOV et V. F. PARVOV, *Kristallographiya*, t. 6, 1961, p. 443.
- [7] F. K. GORSKI et M. E. MILHIN, *Kristallisatsiya i Fasovye Perekhody*, 1962, p. 400.
- [8] KUMAR, *Naturwiss.*, t. 48, 1960, p. 47.
- [9] R. GINDT et R. KERN, *C. R. Acad. Sc.*, t. 256, 1963, p. 4400.
- [10] R. GINDT et R. KERN, *C. R. Acad. Sc.*, t. 256, 1963, p. 4186.
- [11] D. R. SVORONOS, *Rev. Chim. min.*, t. 12, n° 2, 1964, p. 280.
- [12] L. O. MELESKO, *Kristallisatsiya i Fasovye Perekhody*, 1962, p. 61.
- [13] T. P. MELIA et W. P. MOFFITT, *J. Colloid. Sc.*, t. 19, n° 5, 1964, p. 4434.
- [14] T. P. MELIA et W. P. MOFFITT, *Nature*, t. 201, 1964, p. 1024.
- [15] L. O. MELESKO, *Inzheuer Fiz. Zhur. Akad. Nauk. Belorus. S. S. R.*, t. 3, n° 9, 1960, p. 114.
- [16] M. I. KOZLOSKII, *Kristallographiya*, t. 2, 1957, p. 760.
- [17] T. G. PETROV, *Kristallographiya*, t. 2, 1956, p. 777.
- [18] H. NEELS, *Freiberger Forschungshefte*, A, t. 123, 1958, p. 405.
- [19] BABAYAN, PAKHOMOV, MELIKHOV et MERCULOVA, *Radiokhimiya*, t. 3, 1961, p. 391.
- [20] MATUSEVITCH, *Zhur. Priklad. Khim.*, t. 34, 1961, p. 986.
- [21] J. NYVLT, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, t. 28, 1963, p. 2269.
- [22] J. NYVLT, J. GOTTFREID et J. KRICKOVA, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, t. 29, 1964, p. 2283.
- [23] J. D. JENKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 47, n° 4, 1925, p. 903.
- [24] A. V. BELYNSTIN et E. D. ROGACHEVA, *Rost. Krystallo. Akad. Nauk. S. S. S. R., Inst. Krystallogr.*, t. 4, 1964, p. 5.
- [25] J. HEUBEL et P. DEVRAINNE, *C. R. Acad. Sc.*, t. 252, 1961, p. 1158.
- [26] P. DEVRAINNE et J. HEUBEL, *C. R. Acad. Sc.*, t. 254, 1962, p. 290.
- [27] P. DEVRAINNE et J. HEUBEL, *C. R. Acad. Sc.*, t. 256, 1963, p. 2393.
- [28] R. F. STRICKLAND-CONSTABLE et R. A. MASON, *Nature*, t. 197, 1963, p. 897.
- [29] L. MALICKO, *Magyar Fiz. Folyoirat*, t. 9, 1961, p. 415.
- [30] A. CHRÉTIEN, J. HEUBEL et P. TRIMOLE, *C. R. Acad. Sc.*, t. 239, 1954, p. 814.

- [31] A. CHRÉTIEN et J. HEUBEL, *C. R. Acad. Sc.*, t. 242, 1956, p. 2837.
- [32] BIANCHI et ROSSI, *La Chimica e l'Industria*, t. 41, n° 9, 1959, p. 41.
- [33] P. DEVRAINNE et J. HEUBEL, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1628.
- [34] SLYKOV, GORBATCHEV, *Zhur. Fiz. Khim.*, t. 29, 1955, p. 797.
- [35] H. A. MIERS, *J. Oxf. Junior. Sci.*, Club 3 juin 1911, d'après STRICKLAND-CONSTABLE.
- [36] K. Th. WILKE, *Methoden der Kristallzuchtung VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften*, 1963, p. 87.
- [37] R. GINDT et R. KERN, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1465.

(Manuscrit reçu le 26 mars 1965.)

DEUXIÈME THÈSE



PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Progrès récent dans la méthode de purification
par fusion de zone aux basses températures**

Vu et approuvé :

LILLE, le 22 mars 1965.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE LILLE,

J. TILLIEU

Vu et permis d'imprimer :

LILLE, le 25 mars 1965.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE LILLE,

G. DEBEYRE





PARIS — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS
QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55

169011-65

Dépôt légal, Imprimeur, 1965, n° 1723.

Imprimé en France