

50376
1992
204

61597

50376
1992
204

d'ordre : 933

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

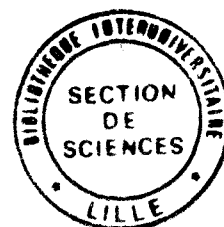
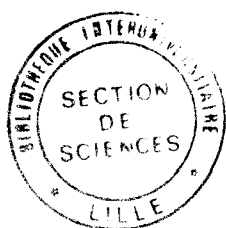
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

SCIENCES DES MATERIAUX

par

Ali SQUALLI - HOUSSAINI



CONTRIBUTION A L'ETUDE DES REACTIONS CHIMIQUES PAR
ANALYSE THERMOBAROMETRIQUE ISOCHORE
APPLICATIONS AUX GELS ET COACERVATS DE POLYPHOSPHATES

soutenue le 10 juin 1992 devant la commission d'Examen :

E. KARMAZSIN	Professeur, Université C. Bernard Lyon I	Président-Rapporteur
J-P. E. GROLIER	Professeur, Université B. Pascal Clermont II	Rapporteur
N. ISAERT	Professeur, Université de Lille I	
S. RANDZIO	Professeur, Institut de Chimie Physique Varsovie	
P. VAST	Professeur, Université de Lille I	
J-M. BUISINE	Chargé de Recherche au C.N.R.S. Université de Lille I	Directeur de thèse

A mes parents

A mes frères et soeurs

A Amal

A tous ceux qui me sont chers...

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES
REACTIONS CHIMIQUES PAR
ANALYSE
THERMOBAROMETRIQUE
ISOCHORE
APPLICATION AUX GELS ET
COACERVATS DE POLYPHOSPHATES**

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué à l'Unité de Formation et de Recherche de Physique de l'Université des Sciences et Technologies de LILLE, dans l'équipe de Physique des Stases Anisotropes dirigé par Monsieur le Professeur Noël Isaert, au sein du Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (L.D.S.M.M), unité associée au C.N.R.S (U.A.801) dirigé par Monsieur le Professeur J.Lefebvre.

Cette étude a été réalisée en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Appliquée dirigé par Monsieur le Professeur P. Vast.

Ce travail a été mené sous la Direction de Monsieur J.M. Buisine, Chargé de Recherche au C.N.R.S. Je lui suis infiniment reconnaissant de la formation scientifique et pédagogique dont il m'a fait bénéficier.

Monsieur le Professeur E. Karmazsin, Directeur du Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique, me fait beaucoup d'honneur en acceptant de juger ce mémoire. Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de mon plus grand respect.

Je remercie également Monsieur le Professeur J-P. E. Grolier, Directeur du Laboratoire de Thermodynamique et Cinétique Chimique, qui m'a fait l'honneur d'avoir accepté de juger ce travail. Qu'il soit assuré de ma respectueuse considération.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur P. Vast, Directeur du Laboratoire de Chimie Appliquée, avec qui j'ai eu de nombreux et fructueux échanges scientifiques, pour avoir accepté d'examiner ce travail. Qu'il soit assuré de ma plus vive reconnaissance.

Je suis également très honoré de compter Monsieur le Professeur S. Randzio, de l'Institut de Chimie Physique à l'Académie des Sciences de Varsovie, parmi les membres du jury de cette thèse. Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma reconnaissance.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur le Professeur N. Isaert, Directeur du Laboratoire des Stases Anisotropes, de m'avoir accepté dans son équipe de recherche et d'avoir bien voulu apporter sa caution scientifique à ce travail en se joignant au jury.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur C. Couturier, Directeur du Laboratoire de Synthèse Organique, pour sa sympathie et les discussions fructueuses qui m'ont permis de pousser plus à l'avant l'interprétation des résultats, ainsi qu'à toute son équipe dynamique et en particulier Monsieur F. Potentier pour son aide dans la réalisation des spectres de Résonance Magnétique Nucléaire.

J'ai trouvé en Monsieur J.M. Deslandes un collaborateur ingénieux et dévoué ; c'est un plaisir de lui dire merci pour l'aide efficace qu'il m'a fournie et qu'il continue à fournir à tous les membres de notre équipe de recherche.

Je voudrai témoigner ici de mon amitié envers tous les membres du laboratoire et les remercier pour l'agréable ambiance qu'ils ont su créer.

Je remercie Messieurs M. Muller et D. Prévost pour leur aide et conseils permanents.

Mes remerciements vont également à Mademoiselle S. Buisine qui a eu la charge de la frappe de ce mémoire et s'en est acquitté avec plaisir et gentillesse, ainsi qu'à Monsieur S. Fauquemberg qui s'est chargé du tirage et de la confection.

TABLE DES MATIERES

	Page
Introduction Générale.....	1
Chapitre I : Sur les transformations physico - chimiques et l'analyse.....	7
thermobarométrie	
I - 1 : Transformations Physico - chimiques.....	8
I - 1 - 1 : Généralités et aspects historiques.....	8
I - 1 - 2 : Transitions de phase.....	9
I - 1 - 2 - 1 : Définitions.....	9
I - 1 - 2 - 2 : Classification.....	9
I - 1 - 2 - 3 : Grandeurs thermodynamiques mises en jeu.....	10
I - 1 - 2 - 4 : Transitions de phase du premier ordre.....	12
I - 1 - 2 - 4 - 1 : Corps purs.....	12
I - 1 - 2 - 4 - 2 : Mélanges.....	13
I - 1 - 2 - 5 : Transitions de phase du deuxième ordre.....	14
I - 1 - 2 - 6 : Transition vitreuse.....	16
I - 1 - 3 : Réactions chimiques.....	16
I - 1 - 3 - 1 : Définition.....	16
I - 1 - 3 - 2 : Classification des réactions chimiques	16
I - 1 - 3 - 3 : Activation thermique des réactions.....	17
I - 1 - 3 - 4 : Influence de la température sur la transformation.....	18
I - 1 - 4 : Transformations physico - chimiques dans les matériaux.....	19
I - 1 - 5 : Méthodes d'analyse des transformations physico - chimiques.....	21
I - 2 : Analyse Thermobarométrique des transitions de phase.....	22
I - 2 - 1 : Principe.....	23
I - 2 - 2 : Avantages de l'analyse thermobarométrique.....	23
I - 2 - 3 : Analyse Thermobarométrique isochore.....	24
I - 2 - 3 - 1 : Corps purs.....	24
I - 2 - 3 - 1 - 1 : Transition du premier ordre	24
I - 2 - 3 - 1 - 2 : Transition du second ordre.....	26
I - 2 - 3 - 1 - 3 : Transition vitreuse.....	28
I - 2 - 3 - 2 : Mélanges binaires.....	28
I - 2 - 3 - 2 - 1 : Fusion eutectique et dissolution des cristaux.....	30

I - 2 - 3 - 2 - 2 : Transition entre deux solutions.....	32
I - 2 - 4 : Analyse thermobarométrique adiabatique.....	35
I - 2 - 4 - 1 : Corps purs.....	35
I - 2 - 4 - 1 - 1 : Transition du premier ordre.....	35
I - 2 - 4 - 1 - 2 : Transition du second ordre.....	38
I - 2 - 4 - 2 : Mélanges binaires.....	38
I - 2 - 5 : Conclusion.....	40
I - 3 : Application de l'analyse thermobarométrique aux transformations physico - chimiques	40
Références du chapitre I.....	42
Chapitre II : Modélisation des thermobarogrammes d'analyse thermobarométrique isochore et adiabatique.	45
II - 1 : Thermodynamique des réactions chimiques.....	46
II - 1 - 1 : Notion d'équilibre chimique.....	46
II - 1 - 2 : Représentation d'une transformation chimique.....	46
II - 1 - 3 : Potentiel chimique et affinité d'une réaction chimique.....	47
II - 1 - 3 - 1 : Expression du potentiel chimique d'une solution..... monophasée	47
II - 1 - 3 - 1 - 1 : Solution idéale.....	48
II - 1 - 3 - 1 - 2 : Solution non idéale.....	48
II - 1 - 3 - 2 : Affinité d'une réaction chimique.....	49
II - 1 - 4 : Vitesse réactionnelle.....	49
II - 1 - 5 : Déplacements d'équilibre : influence de la pression..... et de la température	50
II - 1 - 5 - 1 : Variation de l'affinité.....	50
II - 1 - 5 - 2 : Dérivées partielles de l'affinité par rapport à la pression,.. la température et le degré d'avancement	51
II - 1 - 5 - 2 - 1 : Cas des solutions idéales.....	51
II - 1 - 5 - 2 - 2 : Cas des solutions non idéales.....	53
II - 2 : Modélisation des thermobarogrammes d'analyse thermobarométrique isochore	55
II - 2 - 1 : Relations fondamentales d'analyse thermobarométrique isochore	56
II - 2 - 1 - 1 : Conditions d'analyse.....	56

II - 3 - 3 - 3 : Variation de température lors d'une réaction chimique....	80
II - 4 : Conclusion.....	80
Références du chapitre II.....	82
Chapitre III : Résultats Expérimentaux.....	84
III - 1 : Techniques expérimentales.....	85
III - 1 - 1 : Analyseur thermobarométrique isochore.....	85
III - 1 - 1 - 1 : Montage expérimental.....	85
III - 1 - 1 - 2 : Procédures de remplissage.....	87
III - 1 - 1 - 2 - a : Choix de la cellule.....	87
III - 1 - 1 - 2 - b : Corps cristallins à température ambiante.....	87
III - 1 - 1 - 2 - c : Corps fluides à température ambiante.....	87
III - 1 - 1 - 3 : Procédures d'obtention des thermobarogrammes.....	88
III - 1 - 2 : Analyseur calorimétrique isobare.....	88
III - 1 - 3 : Analyseurs spectrométriques.....	90
III - 1 - 3 - 1 : Spectrométrie infra-rouge.....	90
III - 1 - 3 - 2 : Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire.....	90
III - 2 : Etude d'une réaction "Simple".....	91
III - 2 - 1 : Choix de la réaction chimique.....	91
III - 2 - 1 - 1 : Contraintes expérimentales.....	91
III - 2 - 1 - 2 : Nature de la réaction chimique.....	92
III - 2 - 1 - 3 : Propriétés physiques.....	93
III - 2 - 1 - 4 : Propriétés chimiques.....	94
III - 2 - 2 : Résultats expérimentaux.....	94
III - 2 - 2 - 1 : Analyse thermobarométrique isochore.....	94
III - 2 - 2 - 2 : Analyse enthalpique différentielle.....	96
III - 2 - 2 - 3 : Spectrométrie par résonance magnétique nucléaire.....	96
III - 2 - 3 : Interprétation des thermobarogrammes et discussion.....	100
III - 2 - 4 : Exploitation des thermobarogrammes.....	102
III - 2 - 5 : Conclusion.....	102
III - 3 : Application de l'analyse thermobarométrique isochore aux solutions..	103
colloïdales : les gels et coacervats de polyphosphates	
III - 3 - 1 : Notions générales sur les colloïdes et les polyphosphates.....	103
III - 3 - 1 - 1 : L'état colloïdal.....	103

III - 3 - 1 - 2 : Les gels et coacervats de polyphosphates.....	104
III - 3 - 1 - 2 - 1 : Les polyphosphates.....	104
III - 3 - 1 - 2 - 2 : Les coacervats.....	106
III - 3 - 1 - 2 - 3 : Les gels.....	106
III - 3 - 1 - 3 : Applications.....	107
III - 3 - 2 : Composés étudiés.....	108
III - 3 - 2 - 1 : Objectifs.....	108
III - 3 - 2 - 2 : Les coacervats de polyphosphates.....	108
III - 3 - 2 - 3 : Les gels de polyphosphates.....	109
III - 3 - 3 : Résultats expérimentaux.....	109
III - 3 - 3 - 1 : Coacervats de calcium - sodium et de magnésium - sodium	111
III - 3 - 3 - 1 - 1 : Analyse thermobarométrique isochore.....	111
III - 3 - 3 - 1 - 2 : Analyse spectrométrique infra-rouge.....	111
III - 3 - 3 - 1 - 3 : Interprétation des thermobarogrammes.....	115
III - 3 - 3 - 2 : Gel de calcium - sodium.....	118
III - 3 - 3 - 3 : Discussion.....	118
III - 3 - 4 : Conclusion.....	122
Références du chapitre III.....	123

Conclusion Générale.....	126
---------------------------------	------------

Annexe : Publications correspondants au mémoire de thèse.....	129
---	-----

Article 1 : J. Therm. Anal. Vol. 37 (1991) 1043-1051.....	130
---	-----

Article 2 : Cal. Anal. Therm. (1992) (à paraître).....	140
--	-----

INTRODUCTION GENERALE

Dans le domaine de la matière condensée, les recherches menées en physique et en chimie ont conduit - et continuent à conduire - à la reconnaissance de nouvelles formes d'états de la matière et à une meilleure compréhension des divers types d'interactions moléculaires mises en jeu. Il en est ainsi, par exemple, pour l'état colloïdal observé par T. Graham en 1861 [1] ou pour les états mésomorphes mis en évidence par F. Reinitzer en 1888 [2]. Ces études ont progressivement ouvert de nouvelles perspectives, tant du point de vue de la synthèse ou de l'élaboration de nouveaux procédés de fabrication de nouveaux matériaux, que de la caractérisation de ces derniers. De façon générale, l'étude des transformations physiques et physico-chimiques - ou plus simplement les études de caractérisation - de ces nouveaux matériaux, pour lesquels les propriétés thermiques jouent souvent un rôle essentiel, passe par l'apport de nouvelles techniques expérimentales. Les thermochimistes furent alors contraints de déployer une grande ingéniosité. Tel fût le cas, il y a presque deux siècles, du célèbre chimiste Antoine Lavoisier pour les recherches calorimétriques portant sur des chaleurs de combustion et, plus généralement, de réactions. A la fin du XIX^{ième} siècles, le Professeur A. Tian [3] réalisa un microcalorimètre permettant des mesures fidèles et précises de très petites quantités de chaleur émises ou absorbées au cours du temps. Cet appareil a été ensuite perfectionné par le Professeur Edouard Calvet [4] et ses collaborateurs.

Afin d'acquérir la meilleure connaissance possible de ces matériaux, l'utilisation dans les méthodes d'analyse de paramètres physiques, autre que la température, s'est nécessairement fait sentir. Outre la concentration, le paramètre thermodynamique important, qui intervient pour les études physiques, est la pression. Ainsi, dès 1913 P.W. Bridgman préconisait l'utilisation de la pression pour l'étude de l'ensemble des propriétés physico-chimiques des liquides. Confirmés tout au long de ce siècle, ces propos sont toujours d'actualité. Ainsi l'analyse piezothermique initialisée et développée par L. Ter Minassian et ses collaborateurs [5] à l'Institut Pierre et Marie Curie à Paris a permis l'établissement d'équations d'états de liquides avec une précision remarquable. Les études des chaleurs de mélanges mesurées dans les laboratoires de Christensen aux Etats Unis [6], de Lichtenthaler en Allemagne [7] ou de Grolier en France [8] montrent l'importance de l'effet de la pression sur les propriétés d'excès et la nécessité d'effectuer des déterminations expérimentales. La modélisation, par la thermodynamique statistique, des phénomènes observés se fait à l'aide de modèles de contribution de groupes suivant les idées de Khiaian [9] à l'Université de Paris VI, et en essayant de prendre en compte la polarité des

molécules au sens de polarité effective suivant Wilhelm [10]. De même, sous l'impulsion initiale de J. Billard en 1977, sont développées des études sous hautes pressions des transitions entre mésophases par J.M. Buisine [11 - 12] au sein de l'équipe de Physique des Stases Anisotropes du Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires. Les travaux initiaux de J.M. Buisine ont conduit à l'établissement d'une nouvelle méthode d'étude : l'analyse thermobarométrique isochore - définition déposée à l'international Confederation for Thermal Analysis - et à la mise au point d'un appareillage d'analyse actuellement commercialisé.

Initialement élaborée et utilisée dans des études d'une part, de transitions de phase du premier ordre [11 - 12], du second ordre [13] et d'autre part, de transitions vitreuses [14 - 15], cette méthode est actuellement appliquée, au laboratoire, aux transformations chimiques et physico-chimiques dans des systèmes complexes de types colloïdaux. Une première orientation a été prise lors des études de caractérisation de bitumes routiers [16] suivie par des études de densification de ces composés lors de cycles thermiques [17]. La seconde orientation, et qui concerne ce travail, est relative à des études de polymères minéraux. Ainsi, c'est dans le cadre général de la compréhension des propriétés physico-chimiques des phases condensées qu'il a alors été décidé, en collaboration avec Monsieur le Professeur P. Vast, d'entreprendre des études sous pression de systèmes colloïdaux de types gels et coacervats de polyphosphates dans le but de tenter de caractériser et d'expliquer le comportement de ces milieux chimiquement très complexes qui sont le siège de transformations chimiques lorsque la température varie. Cependant, avant d'entreprendre ces études, il s'est avéré nécessaire de prévoir l'allure des enregistrements obtenus par analyse thermobarométrique pour les réactions chimiques et d'effectuer des études expérimentales de vérification des prévisions.

Ainsi, le premier chapitre sera consacré, tout d'abord, aux rappels de notions générales sur les transformations physiques et physico-chimiques du point de vue thermodynamique. Puis seront développés les principes et les avantages de l'analyse thermobarométrique ainsi que son utilisation dans l'étude des propriétés thermodynamiques des phases et des transitions de phase.

Le chapitre II conduira vers une généralisation de cette méthode d'analyse thermobarométrique à l'étude des transformations chimiques dans la matière condensée ; un modèle théorique sera présenté dans le but de prévoir l'allure des

thermobarogrammes. Des applications numériques dans ce cas simple seront présentées.

Les résultats expérimentaux permettant d'une part, de vérifier la validité de la méthode pour la détection des transformations chimiques et d'autre part, de montrer son utilisation pour les études de systèmes plus complexes présentant une ou plusieurs transformations chimiques, sont abordés au chapitre III.

Remarques

* Les références sont numérotées de façon indépendante pour chaque partie y compris pour l'introduction et regroupées à la fin de celles-ci (pages jaunes).

* Les unités utilisées dans ce mémoire sont celles communément employées au laboratoire et dans le domaine des cristaux liquides. Nous donnons ici leurs correspondances dans le système d'unités international.

	Pression	Température	Energie	Volume	Densité
Ce mémoire	bars	°C	cal mole ⁻¹	cm ³	g cm ⁻³
Système International	m ² N ⁻¹	K	J mole ⁻¹	m ³	Kg m ⁻³
Correspondance	1bar ↔ 10 ⁵ m ² N ⁻¹	0°C ↔ 273 K	1cal ↔ 4,18 J	1m ³ = 10 ⁶ cm ³	1gcm ⁻³ = 10 ³ kg m ⁻³

- [1] R. Quelet
"Précis de chimie", Presses Universitaires de France, Paris (1961)
- [2] F.Reinitzer
Monatsh. chem. 9 (1888) 421.
- [3] A. Tian
J. Chim. Phys, 20 (1923) 132.
- [4] E. Calvet, H. Prat
"Microcalorimétrie : applications physico-chimiques et biologiques",
Masson, Paris (1956).
- [5] L. Ter Minassian, Ph. Pruzan, A. Soulard
J. Chem. Phys. 75 (1981) 3064.
- [6] J.J. Christensen, R.W. Hanks, R.M. Izatt
"Hand book of heats of mixing", Wiley Interscience, New York (1982)
J.J. Christensen, R.L. Rowley, R.M. Izatt
"Hand book of heats of mixing", Supplementary volume, Wiley
Interscience New York (1988).
- [7] A. Heintz, A.N. Lichtenthaler
Thermochem. Acta 69 (1983) 273.
- [8] J-P. E. Grolier
Pure & Appl. chem. 62 (1990) 2115.
J-P. E. Grolier, E. Wilhelm
Pure & Appl. chem. 63 (1991) 1427.
- [9] H.V. Kehiaian, J-P. E. Grolier, G.C. Benson
J. Chim. Phys. 75 (1978) 1031.
H.V. Kehiaian,
Fluid Phase Equilibria 12 (1983) 125.
- [10] E. Wilhem, E. Jimenez, G. Roux-Desgranges, J-P. E. Grolier
J. Solution. Chem. 20 (1991) 17.
- [11] J-M. Buisine, B. Soulestin, J. Billard
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 91 (1983) 115.
- [12] J-M. Buisine, J. Billard
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 109 (1985) 353.
- [13] J-M. Buisine
Mol. cryst. Liq. Cryst. 109 (1984) 143.
- [14] J-M. Buisine, P. Le Barny, J.C. Dubois
J. Polym.Sc. : Polym. Lett 22 (1984) 149.

- [15] P.Cuvelier, J-M. Buisine, B. Haddadi, N. El Bounia
Thermochem. Acta (accepté).

- [16] J-M. Buisine, C. Such, A. El Adlani
Symposium sur la chimie et la caractérisation des asphaltes,
Washington. (1990)

- [17] A.El Adlani
Thèse. LILLE (en préparation)

CHAPITRE 1

SUR LES TRANSFORMATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET L'ANALYSE THERMOBAROMETRIQUE.

La science est construite de faits, comme une maison avec des pierres. Mais une science n'est pas plus une collection de faits qu'un tas de pierres n'est une maison.

Henri Poincaré.

Le but de ce chapitre est, d'une part de rappeler les notions générales du point de vue thermodynamique sur les transformations physico-chimiques et, d'autre part, de présenter l'analyse thermobarométrique ainsi que son utilisation pour la caractérisation des phases et des transitions de phase.

I - 1 : TRANSFORMATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

I - 1 - 1 : Généralités et aspects historiques

Les transformations physico-chimiques englobent les transformations purement physiques ou transitions de phase où chaque constituant garde la même masse dans chaque phase et les transformations chimiques ou réactions chimiques où la masse des constituants (ou certaines d'entre elles), varient suivant des lois bien définies de la chimie. Ainsi, de façon générale, pour les transformations physico-chimiques, les masses sont des variables au même titre que les autres variables physiques telles que la pression, la température, le volume ou l'entropie....) ; telle est l'une des idées directrices qui émane de l'oeuvre de J.W. Gibbs (1839 - 1903) [1]. C'est à ce chimiste américain que revient le mérite d'avoir appliqué à la chimie les principes de la thermodynamique physique ; comme l'a écrit en 1899 Henry Le-Chatelier [2] :

"C'est au Professeur J.W. Gibbs que revient l'honneur d'avoir, par l'emploi systématique des méthodes thermodynamiques, crée une nouvelle branche de la science chimique dont l'importance, tous les jours, croissante, devient aujourd'hui comparable à celle de la chimie pondérale de Lavoisier".

Bien qu'étant l'initiateur de la notion de potentiel chimique en 1876, Gibbs n'accorde que peu de place aux transformations physico-chimiques. En effet, les grandeurs qu'il utilise sont des fonctions d'état, soit relatives au système total (énergie interne), soit relatives à un des constituants (potentiel chimique). Il s'est alors développé, à côté de la thermodynamique de Gibbs, une seconde école de thermodynamique chimique qui s'appuie essentiellement sur les travaux de Van't Hoff (1887) et de Nernst (1906). Ceux-ci, mettant l'accent sur la réaction chimique en utilisant essentiellement des grandeurs attachées à la réaction chimique elle même, comme la chaleur de réaction, se sont limités aux états d'équilibre et aux transformations réversibles. Or, des grandeurs telles qu'une chaleur de réaction, ne prennent un sens précis que si le système considéré est effectivement, au cours du temps, le siège d'une transformation. En d'autres

termes, une thermodynamique de la réaction chimique sera nécessairement une thermodynamique des phénomènes irréversibles.

C'est ainsi que dans une série de travaux fondamentaux publiés dans les années 1920 [3, 4], Théophile De Donder en introduisant l'Affinité, fonction d'état liée à l'irréversibilité de la réaction, crée une nouvelle forme de la thermodynamique chimique qui groupe, dans une synthèse harmonieuse, les résultats des deux écoles de Gibbs et de Van't Hoff - Nernst, et permet de traiter, du point de vue thermodynamique, les transformations de la matière (transitions de phase et réactions chimiques) sous une forme simple et générale.

I - 1 - 2 : Transitions de phase

I - 1 - 2 - 1: Définitions

Le terme "phase" recouvre deux concepts différents :

- au sens de Gibbs, il s'agit d'un volume de matière bien délimité, caractérisé par des valeurs particulières des potentiels thermodynamiques ;
- au sens du cristallographe, il s'agit d'une structure cristalline propre.

Pour comprendre les mécanismes des transitions de phase, différents aspects doivent être pris en considération :

- l'aspect thermodynamique qui fait intervenir les enthalpies libres des diverses phases et les potentiels chimiques des constituants ;
- l'aspect cristallographique qui met en évidence la structure des phases et les relations d'orientation,
- l'aspect cinétique qui analyse la vitesse de transition et les lois de croissance en fonction de la variable temps.

Du point de vue thermodynamique, un changement de phase ou transition de phase est le passage d'un corps d'un état physique donné, caractérisé par un ensemble de propriétés, à un autre état physique [5].

I - 1 - 2 - 2 : Classification

Les transitions de phase peuvent être classées en utilisant le concept de Landau [6], qui a remarqué que le passage d'une phase à une autre phase

s'accompagnait d'un changement de "symétrie" auquel est associée la notion de "paramètre d'ordre", de caractère extensif, nul dans la phase la plus symétrique et non nul dans la phase la moins symétrique [7]. Lors du changement d'état, selon, que le paramètre d'ordre variera de façon discontinue ou continue, la transformation sera qualifiée du premier ordre ou du second ordre.

Dans le cadre des études thermodynamiques, il apparaît judicieux d'adopter la classification d'Ehrenfest [8] qui ne fait intervenir que des variables d'état et leurs dérivées premières ou/et secondes. Ainsi, pour les transitions de phase du premier ordre, les changements d'état s'accompagnent de discontinuités des grandeurs physiques reliées aux dérivées premières du potentiel chimique (entropie, volume...) ; les transitions de phase du deuxième ordre sont celles qui s'accompagnent de discontinuités des dérivées secondes (chaleur spécifique, coefficient de dilatation, coefficient de compressibilité...). Ehrenfest envisageait même la possibilité de transitions de phase d'ordre "n" qui seraient caractérisées par des discontinuités des dérivées d'ordre "n" du potentiel chimique.

Toutes ces transitions sont des transformations à l'équilibre. Dans le cas des transitions du premier ordre, des phénomènes prétransitionnels peuvent être observés [9]. Ces effets prétransitionnels peuvent être interprétés en terme de transitions du second ordre ; en effet, les caractéristiques, mesurées dans la phase basse température, augmentent et s'approchent asymptotiquement de leurs valeurs dans l'autre phase avant que la température de transition du premier ordre ne soit atteinte.

Enfin, un autre type de transition a pu être mis en évidence en réchauffant un échantillon trempé : la transition vitreuse caractérisée par une température de transition T_G dépendant de l'histoire thermique de l'échantillon (transition hors équilibre).

L'ensemble de ces résultats est résumé sur la Figure I - 1.

I - 1 - 2 - 3 : Grandeurs thermodynamiques mises en jeu

Nous nous limiterons, dans la suite de cette présentation aux seules variables qui interviennent lors des études d'analyse thermobarométrique : c'est à dire, les couples de variables extensives - intensives :

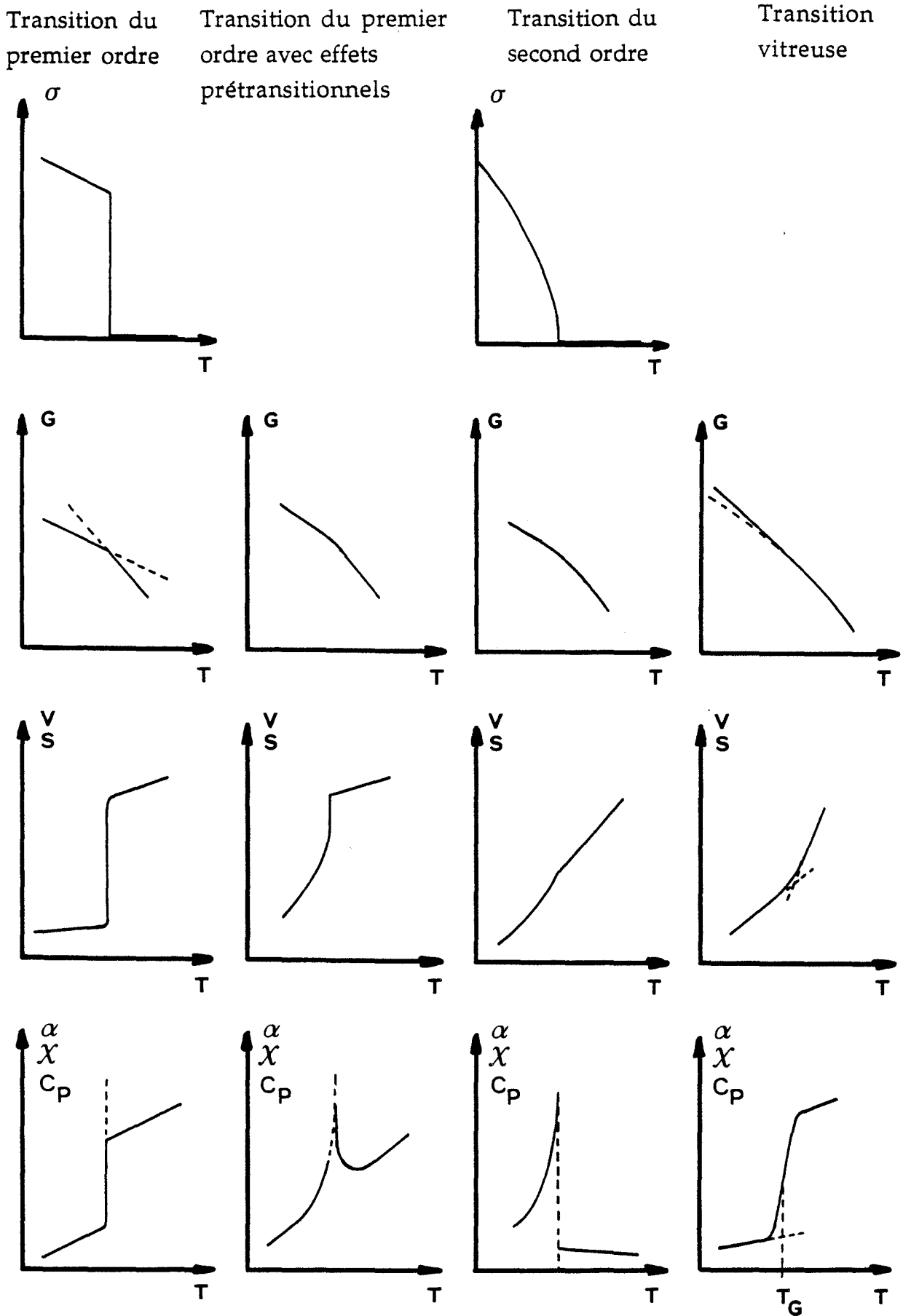


Figure I - 1 : Variation, en fonction de la température, des grandeurs thermodynamiques : paramètre d'ordre σ , enthalpie libre G , entropie S , volume V , capacité calorifique C_p , coefficient de compressibilité χ , coefficient de dilatation thermique α , pour différents types de transitions [9].

volume V et pression P
entropie S et température T
nombre de moles n et potentiel chimique μ

Les dérivées premières du potentiel chimique (grandeur intensive), par rapport aux autres grandeurs intensives, sont alors données par les relations

$$\frac{\partial \mu}{\partial P} = -V \quad \text{et} \quad \frac{\partial \mu}{\partial T} = S.$$

Les dérivées secondes donnent accès aux coefficients de dilatation thermique isobare α et de compressibilité isotherme χ :

$$\frac{\partial^2 \mu}{\partial P \partial T} = \alpha V \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2} = \chi V$$

ou à la chaleur spécifique C_p

$$\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} = \frac{C_p}{T}.$$

La variation de ces grandeurs thermodynamiques, en fonction de la température, est reportée sur la Figure I - 1.

I - 1 - 2 - 4 : Transitions de phase du premier ordre

I - 1 - 2 - 4 - 1 : Corps purs

Dans le cas des corps purs, les transitions de phase du premier ordre sont alors caractérisées par des variations discrètes de volume ΔV et d'entropie ΔS . Ces grandeurs vérifient la relation de Clausius - Clapeyron [10]

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{eq}} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

où $\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{eq}}$ représente la pente en tout point de la courbe d'équilibre du diagramme de phase Pression - Température. Ces diagrammes permettent de connaître les températures de transitions T_{tr} sous diverses pressions. Sur ces diagrammes, peuvent apparaître des points triples pour lesquels trois phases

notées 1, 2, 3 sont en équilibre ; ces points triples peuvent correspondre à l'apparition ou à la disparition d'une phase qui est alors appelée, respectivement, phase "induite" ou phase "liée" par la pression.

Au point triple, la loi de Hess

$$\sum \Delta V_{ij} = 0$$

$$\sum \frac{\Delta S_{ij}}{T_{ij}} = 0$$

reliant les variations de volume ΔV_{ij} et d'entropie ΔS_{ij} des transitions mises en jeu, est toujours vérifiée [11]. Les couples d'indices i, j sont relatifs aux transitions $1 \rightarrow 2 ; 2 \rightarrow 3 ; 3 \rightarrow 1$.

I - 1 - 2 - 4 - 2 : Mélanges

Les matériaux sont en général constitués de mélanges de nombreux corps purs. La détermination à partir de modèles simples des propriétés thermodynamiques des phases et de transitions de phase est souvent inextricable. Cependant, dans le cas des mélanges binaires, la thermodynamique chimique des solutions conduit à des résultats souvent assez simples [12]. Ainsi, pour un mélange binaire de deux constituants A et B supposés indépendants (pas de réaction chimique), pouvant exister sous deux phases 1 et 2 (supposées être des solutions idéales), et présentant une transition du premier ordre entre ces deux phases, les relations entre les fractions molaires, la température et la pression sont données par la loi de distribution de Nernst [11] :

$$d \ln \frac{N_A^1}{N_A^2} = - \frac{\Delta H_A}{RT^2} dT + \frac{\Delta V_A}{RT} dP$$

$$d \ln \frac{N_B^1}{N_B^2} = - \frac{\Delta H_B}{RT^2} dT + \frac{\Delta V_B}{RT} dP$$

où ΔH_A et ΔH_B , ΔV_A et ΔV_B sont les variations d'enthalpie et de volume molaires des constituants A et B lors du passage de l'état 1 à l'état 2,

N_A^1, N_A^2 et N_B^1, N_B^2 étant les fractions molaires des constituants A et B dans les deux phases 1 et 2.

Le cas des systèmes binaires à pression constante ($dP = 0$) - par exemple sous pression atmosphérique - a été abondamment étudié notamment par Van Laar [13]. L'étude thermodynamique conduit au tracé de diagrammes de phase Température - Concentration ($T - x$). Pour le passage de l'état solide à l'état liquide, ces diagrammes font apparaître une température d'eutexie, au dessous de laquelle le matériau est solide. Deux cas sont alors à envisager : d'une part, la fusion eutectique et la dissolution de l'excès des cristaux de l'un des constituants purs dans une solution et, d'autre part, la transition entre deux phases fluides (traversée d'un fuseau d'équilibre).

La dépendance en pression de la température d'eutexie est donnée par la relation :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq}^E = \frac{n_A^E \Delta H_A + n_B^E \Delta H_B}{T_E (n_A^E \Delta V_A + n_B^E \Delta V_B)}$$

due à Van Laar [2],

où n_A^E, n_B^E sont les nombres de moles des constituants A et B pour la composition eutectique et T_E la température d'eutexie. Cette formule est du type Clapeyron - Clausius à laquelle obéit la courbe de coexistence de deux phases d'un corps pur.

I - 1 - 2 - 5 : Transitions de phase du deuxième ordre

Dans le cas de transitions de phases du second ordre, les transformations ne s'accompagnent d'aucune variation d'entropie ΔS ou de volume ΔV molaires. Ces transitions se manifestent par des discontinuités des coefficients thermodynamiques des phases, en particulier :

- ΔC_p pour la capacité calorifique à pression constante avec C_p défini par

$$\frac{C_p}{T} = \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P.$$

- $\Delta\alpha$ pour le coefficient de dilatation isobare avec α défini par :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

- $\Delta\chi$ pour le coefficient de compressibilité isotherme avec χ défini par

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

Ces grandeurs vérifient les relations d'Ehrenfest [14]

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{eq}} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\chi}$$

ou de Keesom [2]

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{eq}} = \frac{\Delta C_p}{T_{\text{tr}} V_{\text{tr}} \Delta\alpha}$$

avec T_{tr} : Température à la transition

V_{tr} : Volume à la transition

qui donne la pente de la courbe de séparation de phase du diagramme de phase Pression - Température.

Pour certains composés purs, l'augmentation de la pression peut conduire à un changement d'ordre pour la transformation. Le point de la ligne d'équilibre du diagramme P - T correspondant au passage d'une transition du premier ordre à une transition du second ordre est appelé tricritique ; en ce point la courbure $\frac{d^2P}{dT^2}$ est finie et la courbe d'équilibre ne présente donc pas de point anguleux [11]. Le point de rencontre de deux lignes d'équilibre de transitions du premier ordre avec une ligne d'équilibre de transitions du second ordre est appelé point multicritique ; en ce point, trois phases sont en équilibre et les transitions sont toutes du second ordre [9].

I - 1 - 2 - 6 : Transition vitreuse

Ce sont des transitions cinétiques qui résultent du changement de la dynamique moléculaire entre l'état vitreux (mouvements moléculaires localisés) et l'état liquide (mouvements de grande amplitude) dans les substances qui ne peuvent pas cristalliser ou tout au moins qui ne cristallisent que partiellement. Il n'y a pas d'équilibre thermodynamique entre les deux états. Les transitions vitreuses se manifestent par un saut de capacité calorifique ΔC_p , de dilatation thermique isobare $\Delta\alpha$ et de compressibilité isotherme $\Delta\chi$, comme les transitions thermodynamiques du second ordre [15]. Elles ne sont pas isothermes, et se produisent sur une plage plus ou moins étendue de température et la température de transition vitreuse appelé couramment T_G (glass transition) est en général définie au point d'inflexion ou à mi-hauteur du saut de capacité calorifique (Figure I - 1). En raison de la nature cinétique de cette transition, la température T_G dépend de la vitesse de chauffe au cours de la mesure. De nombreux auteurs [16] considèrent que, bien qu'étant de nature cinétique, la dépendance en pression de la température T_G peut être exprimée par les relations d'Ehrenfest et/ou de Keesom. Cependant, il a été montré récemment [17] des écarts importants entre les valeurs expérimentales et calculées de $(\frac{dP}{dT})_{eq}$ dans le cas de polyéthylènes chargés.

I - 1 - 3 : Réactions chimiques

I - 1 - 3 - 1 : Définition

La réaction chimique est une transformation au cours de laquelle un ensemble de substances, appelées "réactifs", prises dans des conditions données, conduit à un ensemble de substances différentes appelées "produits" de la réaction. Cette transformation s'accompagne toujours de transferts d'énergie (positifs ou négatifs) entre le système qui se transforme et son environnement [18], mais pas nécessairement d'une variation de volume à pression constante [19] donc de variation de pression à volume constant.

I - 1 - 3 - 2 : Classification des réactions chimiques

Les réactions chimiques peuvent être classées en fonction de la forme d'énergie qui est nécessaire au déclenchement de la réaction ; sont distinguées ainsi :

- les réactions thermiques provoquées par une élévation de température,
- les réaction photochimiques déclenchées par absorption d'un rayonnement,
- les réactions radiochimiques amorcées grâce à des rayonnements électromagnétiques ou des particules ionisantes.

Dans le cas des réactions thermiques, si l'essentiel des études sont relatives à des réactions ayant lieu sous la pression atmosphérique [20], il n'en reste pas moins vrai que dans de nombreux cas, les réactions sont effectuées sous pressions élevées pouvant aller de 1 kbar à 100 kbars [21].

Dans le cadre des études thermodynamiques, sous pression qui sont actuellement entreprises au laboratoire (analyse piezothermique ou thermobarométrique), seules les réactions thermiques peuvent être étudiées, les réactions déclenchées par des rayonnements ne pouvant être entreprises de façon simple sur des échantillons placés dans des enceintes closes métalliques. En dépit du fait que les réactions thermiques évoluent de façon différente selon la nature des espèces activées qui permettent le déclenchement de la réaction, il est possible de les subdiviser en deux catégories :

- les réactions "simples", dans lesquelles les produits sont formés à partir des réactifs au cours d'un seul acte élémentaire ;
- les réactions "complexes", dans lesquelles les produits de réaction sont formés au cours d'une suite de réactions élémentaires, qui peuvent à leurs tours être classées selon leurs mécanismes réactionnels [22].

I - 1 - 3 - 3 : Activation thermique des réactions

De façon générale, pour qu'une réaction thermodynamiquement possible, caractérisée par une énergie de réaction ΔH_r , soit effective, il faut vaincre l'inertie chimique qui s'oppose généralement à l'évolution du système en lui apportant un supplément d'énergie E appelée "énergie d'activation". La variation de la vitesse de réaction en fonction de la température obéit à une loi généralisable à l'ensemble des réactions chimiques : (" loi d'Arrhenius") qui peut être exprimée par la relation :

$$k = A e^{-E/RT}$$

avec k : le coefficient de vitesse (établi à partir de l'expérience)

A : le facteur préexponentiel (de même dimensionalité que k)

R : la constante molaire des gaz parfaits

T : la température à laquelle est effectuée la réaction

E : l'énergie d'activation.

La vitesse de réaction v est définie comme étant la vitesse d'augmentation de l'avancement de la réaction, rapportée à l'unité de volume V occupé par le mélange réactionnel soit :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

où ξ est le degré d'avancement de la réaction.

t : le temps.

La vitesse de réaction peut aussi être empiriquement déterminée à partir de l'expression :

$$v = k g(X_C)$$

Dans cette relation, g est une fonction des concentrations des différents constituants (X_C) participant à la réaction et k , est le coefficient de vitesse.

I - 1 - 3 - 4 : Influence de la température sur la transformation

Compte tenu d'une part, de la diversité des réactions et, d'autre part, de leur complexité, seul sera envisagé le cas des réactions chimiques simples à l'équilibre. L'application de la loi d'Arrhenius

$$k = A e^{-E/RT}$$

et de la loi de Van't Hoff

$$\left(\frac{d \ln K}{dT}\right)_v = \frac{\Delta H_r}{RT^2}$$

(où K est la constante d'équilibre de la réaction chimique)

permet d'exprimer la relation reliant les énergies d'activation des réactions directe et opposée à l'énergie de réaction [24]

$$\Delta H_r = E_{+1} - E_{-1}$$

avec ΔH_r : l'énergie de la réaction,

E_{+1} et E_{-1} , les énergies d'activation pour la réaction directe (+ 1) et la réaction opposée ou inverse (-1) respectivement.

Conformément à la loi d'Arrhénius reliant la température, l'énergie d'activation et la constante de vitesse [24], deux cas doivent être envisagés suivant le signe de ΔH_r (Figure I - 2) c'est à dire selon que l'état initial a une énergie plus faible - ou plus forte - que l'état final :

- dans le cas des réactions endothermiques ($\Delta H_r > 0$), une augmentation de température, augmente plus la vitesse de la réaction directe que celle de la réaction opposée (puisque $E_{+1} > E_{-1}$: Figure I - 2 - a). Il en résulte (Figure I - 3 - a) qu'une augmentation de la température ($T_b > T_a$) favorise l'avancement de la réaction globale atteint à la fin de la réaction (degré d'avancement ξ_∞). Ceci correspond au fait qu'une augmentation de température déplace la position de l'équilibre dans le sens endothermique ($\Delta H_r > 0$). Ainsi, pour les réactions endothermiques, une augmentation de température augmente à la fois la vitesse et le rendement de la réaction (lié à la valeur de ξ_∞) ;
- dans le cas des réactions exothermiques ($\Delta H_r < 0$), une augmentation de température augmente la vitesse de la réaction opposée plus que celle de la réaction directe puisque ($E_{-1} > E_{+1}$ Figure I - 2 - b). Il en résulte (Figure I - 3 - b) qu'une augmentation de température ($T_b > T_a$) défavorise l'avancement de la réaction globale atteint à la fin de la réaction (degré d'avancement ξ_∞). Ainsi, pour les réactions exothermiques ($\Delta H_r < 0$), une élévation de température augmente la vitesse de la réaction globale mais diminue le rendement de la réaction.

Ainsi, la température a une double influence sur l'évolution d'une réaction résultant de la superposition de deux réactions opposées :

- une élévation de température augmente la vitesse de la réaction globale ; l'équilibre est plus vite atteint ;
- une élévation de température déplace la position de l'équilibre dans le sens où il est endothermique.

I - 1 - 4 : Transformations physico-chimiques dans les matériaux

Pour les études des propriétés thermiques des matériaux, il est alors possible de les classer en trois catégories selon qu'ils présentent des transitions de phase

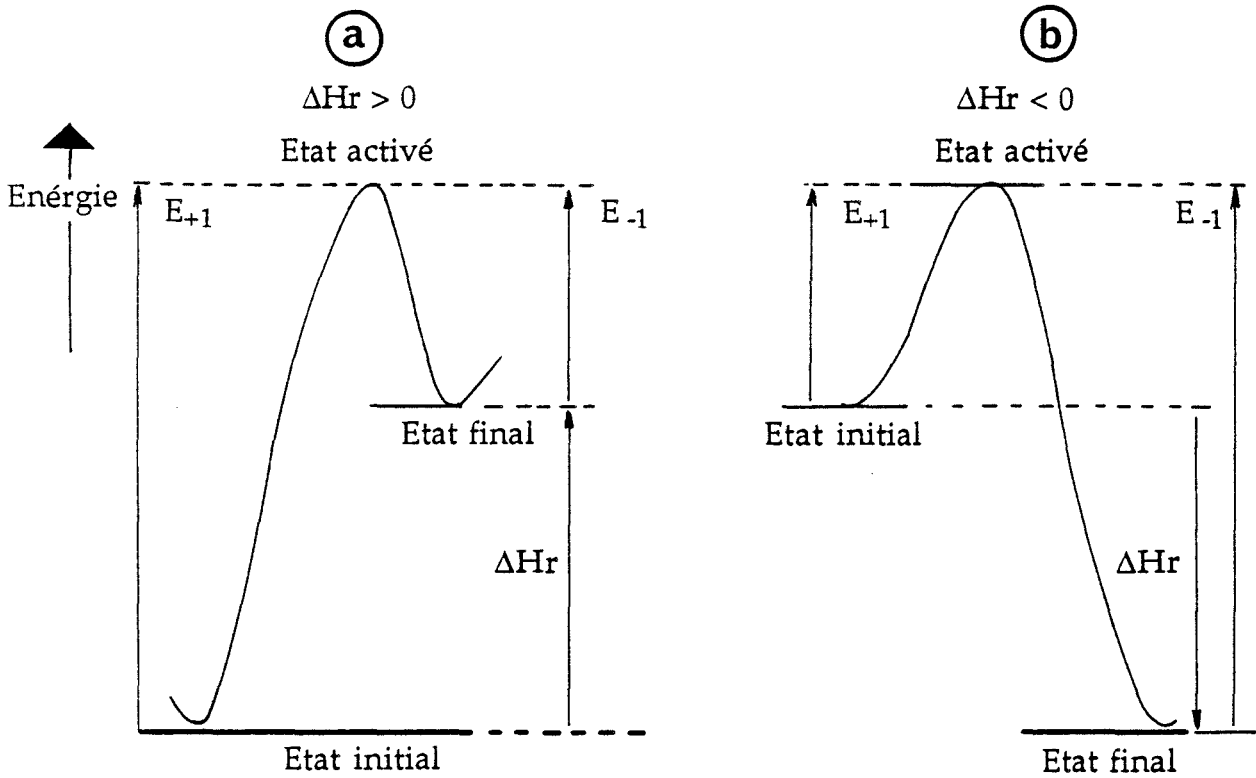


Figure I - 2 : Diagramme d'énergie pour une réaction résultante de la superposition de deux réactions directe (+1) et opposée (-1).

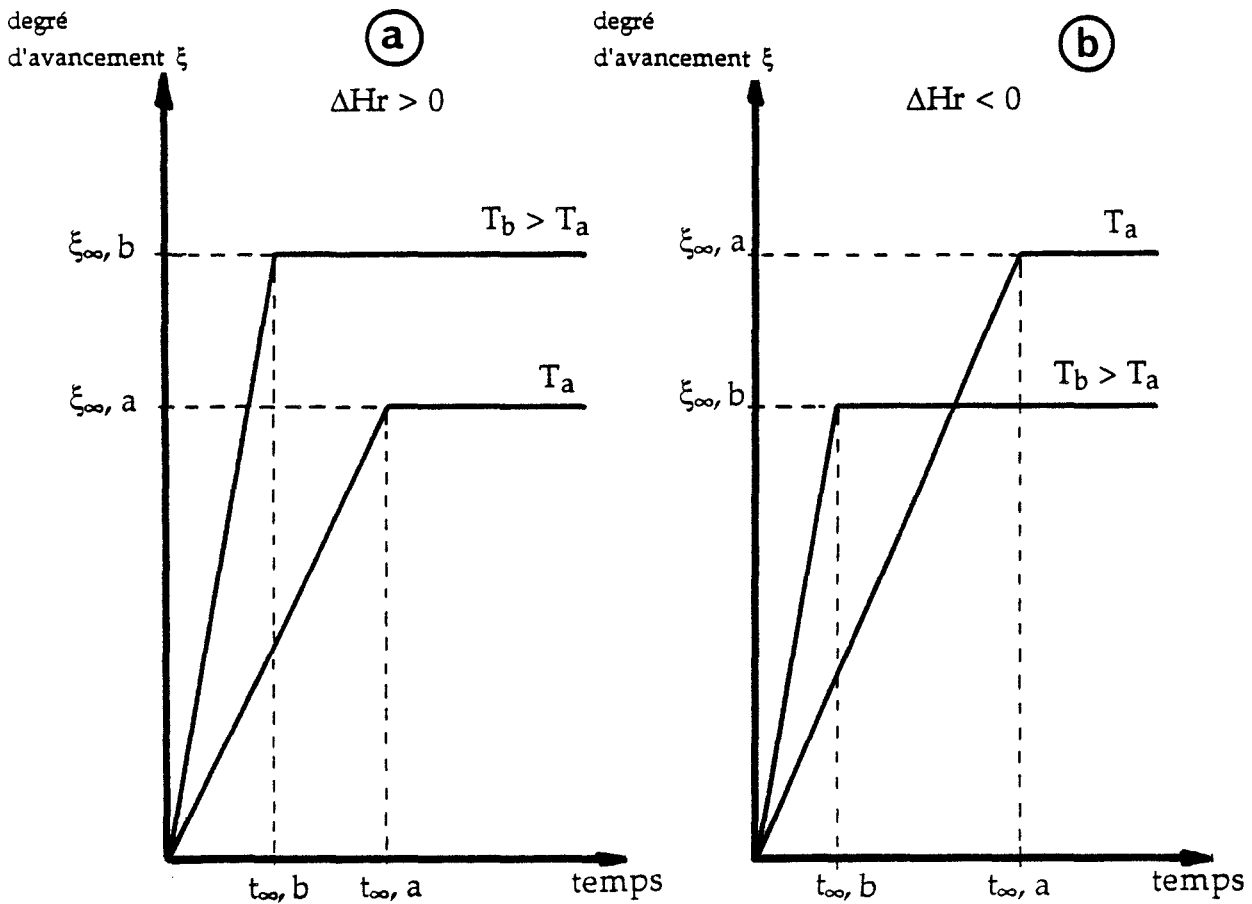


Figure I - 3 : Influence de la température sur une réaction résultant de la superposition de deux réactions opposées.

(transformations physiques), des réactions chimiques (transformations chimiques), ou à la fois des transitions et des réactions (transformations physico-chimiques).

Dans le cadre des études thermodynamiques développées au laboratoire de physique des Stases Anisotropes, l'essentiel des recherches entreprises à ce jour concernait les transformations de composés "simples" de types cristaux liquides purs ou en mélanges (le plus souvent binaires) ; il s'agit ici de l'étude des transitions de phase d'équilibre du premier et du second ordre [25 - 30]. Récemment, des systèmes plus "complexes" de types polymères thermo-plastiques [17 , 31] ou polymères cristaux liquides [32] qui, outre les deux types de transitions de phase citées précédemment, mettent en jeu des transformations hors équilibre du type transition vitreuse, ont été abordés.

Augmentant la complexité des systèmes, les matériaux actuellement étudiés sont de types colloïdaux ; les bitumes, qui entrent dans cette catégorie, présentent à la fois des transitions d'équilibre et hors équilibre (transition vitreuse) [33] ainsi que des phénomènes d'hystéresis thermique sous pression [34].

Elargissant les investigations aux transformations chimiques, nous sommes attelés à des analyses thermophysiques de systèmes physico-chimiques "simples" ne présentant que des réactions chimiques [35]. Nous avons aussi entrepris des études de systèmes plus "complexes", colloïdaux, de types gels et coacervats de polyphosphates présentant en fonction de la température des réactions chimiques irréversibles [36].

I - 1 - 5 : Méthodes d'analyse des transformations physico-chimiques

Parmi les méthodes thermophysiques d'analyse qui interviennent dans la détection des transformations physico-chimiques, il convient de distinguer les méthodes spectroscopiques des méthodes purement thermodynamiques. Les méthodes d'analyses spectroscopiques [37] (Infra-rouge, Raman, Laser, Résonance Magnétique Nucléaire, Rayons X...) sont plutôt spécifiques aux transformations chimiques puisqu'elles permettent de caractériser la nature et la structure d'un corps dans une phase donnée. Par contre, les méthodes thermodynamiques (dilatométrie ou thermomicroscopie...) [11] sont classiquement réservées aux études des transformations physiques et à la détermination des propriétés thermodynamiques des phases et des transitions de phase. Pour les études de matériaux présentant des transformations physico-chimiques, il est nécessaire d'utiliser des méthodes d'analyse particulières et

efficaces pour la détection des deux types de transformations. Tel est le cas, bien entendu, des méthodes calorimétriques [38] qui ont conduit à la mise au point d'appareillages très performants tels que les Analyseurs Thermique Différentiel (A.T.D) et Enthalpique Différentiel (A.E.D). Cependant, si le principe de ces méthodes d'analyse permet de les employer sous diverses pressions, les appareillages commercialisés présentent l'inconvénient d'être limitées à des études au voisinage de la pression atmosphérique.

Deux méthodes d'analyse sont actuellement disponibles au laboratoire pour effectuer des études sous hautes pressions des transitions de phase : l'analyse piezothermique et l'analyse thermobarométrique. La première méthode [39] consiste à déterminer une chaleur de compression dans des conditions isothermes pour extraire les différents paramètres thermodynamiques en fonction des variables Pression et Température. Cette méthode a récemment été appliquée au laboratoire pour l'étude de transformations faiblement de premier ordre de cristaux liquides présentant des phénomènes de rentrance [40]. La seconde méthode, conçue et mise au point au laboratoire, consiste à déterminer les variations de Pression en fonction de la Température dans des conditions isochores [28]. Cette méthode a été appliquée à ce jour aux transitions de phase du premier ordre [28], du second ordre [29], aux mélanges binaires [30] de cristaux liquides ; des études ont aussi été réalisées sur des polymères classiques présentant des transitions vitreuses [17, 31] et sur des systèmes colloïdaux de types bitumes [33]. L'objectif de notre travail s'inscrit dans le cadre de l'extension du domaine d'utilisation de l'analyse thermobarométrique aux transformations chimiques. Les systèmes physico-chimiques étudiés seront des réactions chimiques simples ou des réactions plus complexes qui peuvent apparaître dans les systèmes colloïdaux.

I - 2 : ANALYSE THERMOBAROMETRIQUE DES TRANSITIONS DE PHASE

L'objet de ce paragraphe est, d'une part la présentation du principe et des avantages de la méthode d'analyse thermobarométrique et, d'autre part, le rappel de l'essentiel relations utiles pour le tracé des enregistrements dans le cas des transitions de phase, afin de rendre possible une comparaison avec les relations qui seront obtenues, pour les réactions chimiques au chapitre suivant.

I - 2 - 1 : Principe

L'analyse thermobarométrique est définie comme étant une méthode dans laquelle la pression et la température d'une substance placée dans une enceinte M - imperméable , dépendant ou non de la pression et/ou de la température dont les parois sont définies thermodynamiquement, sont mesurées simultanément lorsque le système évolue sous l'effet d'une perturbation extérieure. Ainsi, pour un composé enfermé dans une enceinte isochore, il est possible d'étudier les propriétés thermodynamiques des phases et des transitions de phase par la mesure de la pression de l'échantillon lorsque la température évolue sous l'effet d'une variation d'énergie calorifique [28].

D'autre part, si le composé est enfermé dans une enceinte adiabatique, les mesures pourront être menées en mesurant les variations de la température de l'échantillon, lorsque la pression évolue lors d'une variation d'énergie mécanique du système. Dans le cas d'une enceinte à la fois adiabatique et isochore, les variations de la pression et de la température pourront être suivies simultanément lorsque le système évolue sous l'effet d'une perturbation extérieure (variation d'énergie magnétique, électrique...).

Les enregistrements simultanés de la pression en fonction de la température sont qualifiés de thermobarogrammes. Actuellement, dans notre laboratoire, seule l'analyse thermobarométrique isochore est mise en oeuvre.

I - 2 - 2 : Avantages de l'Analyse Thermobarométrique

Les grandeurs enregistrées par A.T.B : pression et température, sont intensives ; la miniaturisation est donc à priori possible. Cependant, si les conditions imposées aux parois de l'enceinte ne sont pas totalement respectées et si les mesures affectent les phénomènes, des perturbations internes au système peuvent apparaître pouvant entraîner des affaiblissements des signaux détectés. Il est alors nécessaire, comme cela a été effectué pour l'A.T.B isochore [28], de concevoir une cellule de mesure qui soit adaptée et de déterminer le volume minimal de l'échantillon pour lequel les perturbations sont négligeables.

Par A.T.B, les variations de volume et/ou d'entropie, souvent faibles et difficilement mesurables résultant des variations d'énergie apportées au système, sont transformées en variations de pression et/ou de température souvent importantes et plus aisément détectables.

I - 2 - 3 : Analyse Thermobarométrique isochore

I - 2 - 3 - 1 : Corps purs

I - 2 - 3 - 1 - 1 : Transition du premier ordre

Lors d'une transition du premier ordre entre deux phases notées 1 et 2, il existe une variation du volume molaire, à pression et température constantes, qui se traduit, dans le cas de l'analyse thermobarométrique isochore, par une variation de pression à température variable. L'allure générale des thermobarogrammes obtenus, dans le cas où le composé présente une transition du premier ordre, est illustrée sur la Figure I - 4 [11]. La courbe comporte généralement quatre parties correspondant respectivement :

- au tracé de la ligne de base : expansion du composé dans la cavité lors du remplissage du volume libre compris entre l'échantillon et le couvercle (partie a) ;
- à la dilatation, sous pression, de la phase basse température (partie b) et haute température (partie d) ; la pente des enregistrements pour chaque phase considérée est donnée par la relation :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{ht} = \frac{\alpha}{\chi}$$

- à la transition de phase : déplacement du point représentatif de l'état du système le long de la courbe d'équilibre du diagramme Pression - Température (partie c) ; la pente de l'enregistrement est donnée par la relation de Clausius - Clapeyron [10] :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

La variation de la pression qui accompagne la transition peut être mesurée ; elle est donnée, de façon approchée, par la relation [28] :

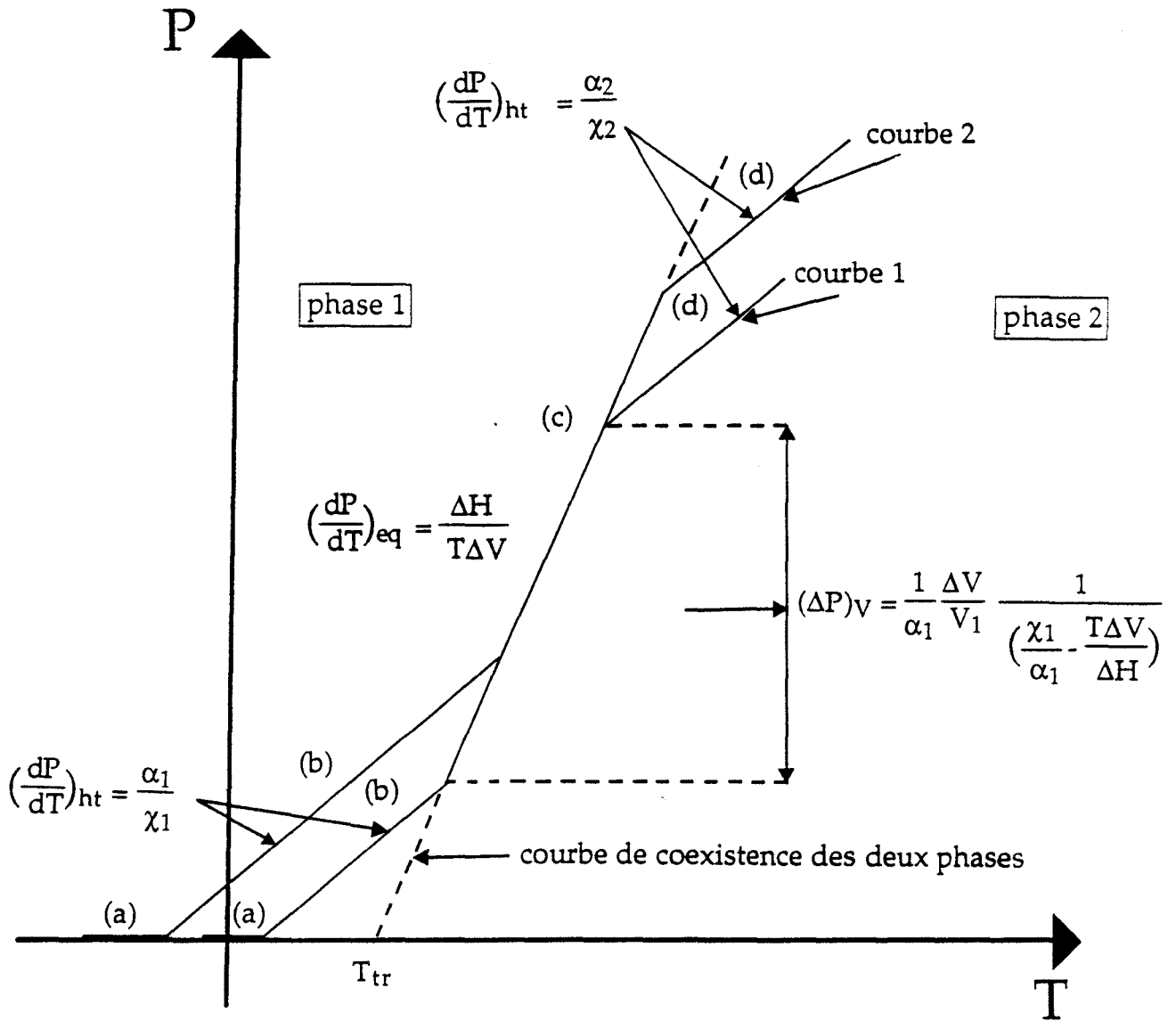


Figure I - 4 : Allure générale d'un réseau de deux thermobarogrammes d'analyse thermobarométrique isochore pour une transition du premier ordre.

$$(\Delta P)_v \cong \frac{\Delta V}{\alpha_1 V_1} \frac{1}{\left[\left(\frac{dP}{dT} \right)_{ht}^{-1} - \left(\frac{dP}{dT} \right)_{eq}^{-1} \right]}$$

où V est le volume molaire de la phase basse température. L'extrapolation de la portion de courbe de coexistence des deux phases jusqu'à la ligne de base (pression nulle) donne accès à la température de transition T_{tr} sous la pression atmosphérique. A partir d'un réseau de thermobarogrammes obtenus dans des conditions de remplissage différentes (courbes 1 et 2 de la figure I - 4), il est possible de tracer la totalité de la courbe d'équilibre du diagramme de phase Pression - Température. Le report dans un diagramme Pression - Température des portions de thermobarogrammes correspondants à une transition conduit au tracé du diagramme de phase.

I - 2 - 3 - 1 - 2 : Transition du second ordre

L'allure générale des thermobarogrammes obtenus dans le cas où le composé présente une transition du second ordre est illustrée sur la Figure I - 5 [11]. La courbe comporte trois parties correspondant respectivement :

- au tracé de la ligne de base : expansion du composé dans la cavité remplissant le volume libre compris entre l'échantillon et le couvercle (partie a) ;
- à la dilatation, sous pression, de la phase basse température (partie b) ;
- à la dilatation, sous pression, de la phase haute température (partie d).

La transition est détectée sur le thermobarogramme par un changement de pente correspondant aux valeurs différentes que prend le rapport $\frac{\alpha}{\chi}$ de part et d'autre de la transition [29]. Les coordonnées du point représentatif du changement de pente donnent la température de transition sous une pression donnée. Le report dans un diagramme Pression - Température des coordonnées des changements de pentes d'un réseau de thermobarogrammes pour une transition du second ordre (courbe 1, 2 et 3 de la Figure I - 5) conduit au tracé point par point du diagramme de phase Pression - Température ; la pente $\left(\frac{dP}{dT} \right)_{eq}$ de la courbe d'équilibre du diagramme de phase est donnée par la relation d'Ehrenfest [14]

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{eq} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\chi_2 - \chi_1}$$

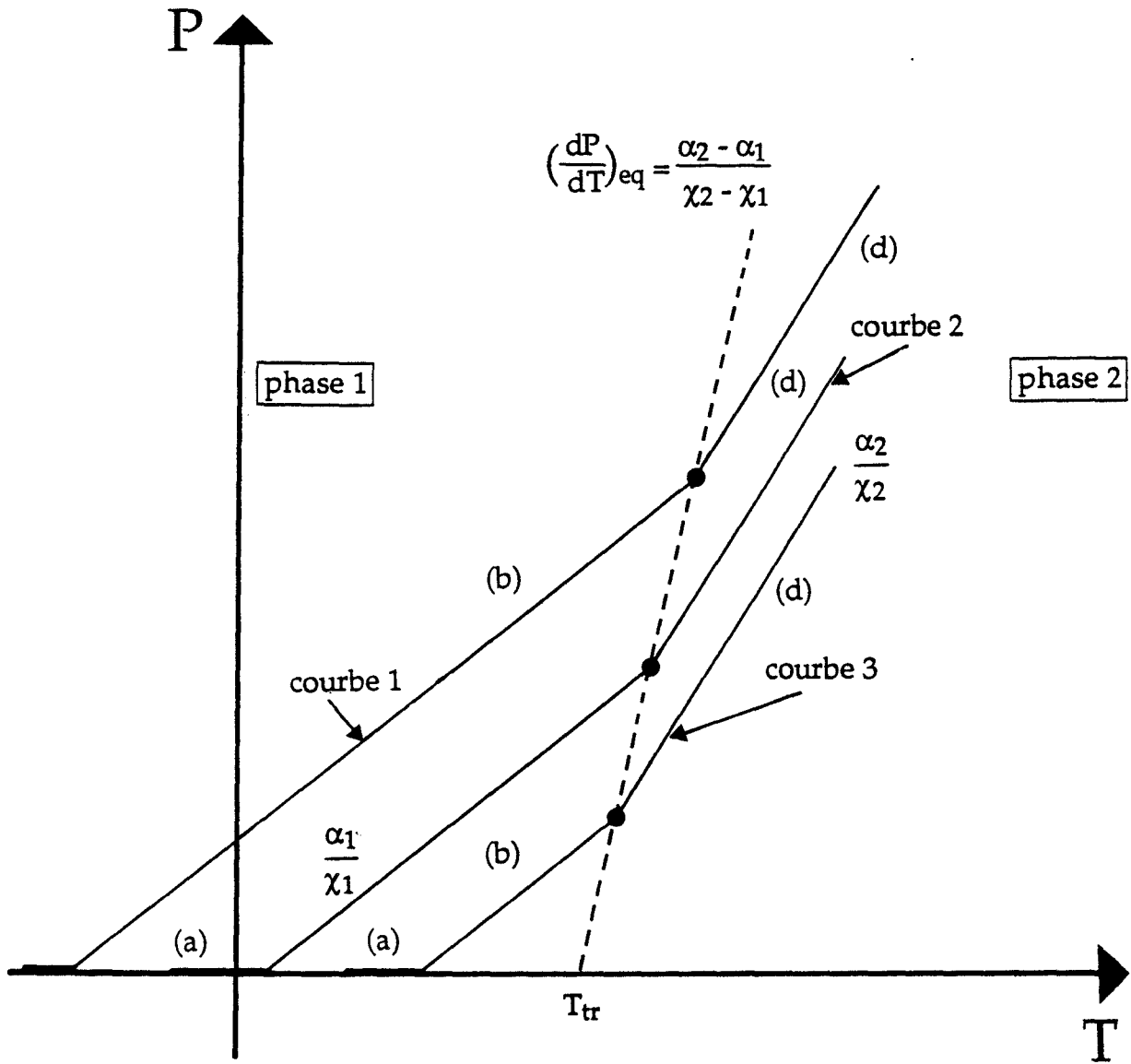


Figure I - 5 : Allure générale d'un réseau de trois thermobarogrammes d'analyse thermobarométrique isochore pour une transition du second ordre.

où les indices 1 et 2 sont relatifs aux deux phases considérées.

Le prolongement de cette courbe d'équilibre donne la température de transition sous pression atmosphérique.

I - 2 - 3 - 1 - 3 : Transition vitreuse

L'allure générale des thermobarogrammes obtenus dans le cas où le composé présente une transition vitreuse est présentée sur la Figure I - 6 ; la courbe comporte quatre parties correspondant respectivement [31] :

- au tracé de la ligne de base (partie a) ;
- à la dilatation sous pression de la phase basse température (partie b) ; la pente du thermobarogramme est $\frac{\alpha_V}{\chi_V}$ où α_V et χ_V sont les coefficients de dilatation thermique isobare et de compressibilité isotherme de la phase vitreuse ;
- à la transition vitreuse (partie c incurvée du thermobarogramme) ;
- à la dilatation sous pression de la phase haute température (partie d) ; la pente de l'enregistrement est $\frac{\alpha_A}{\chi_A}$ où α_A et χ_A sont les coefficients de dilatation isobare et de compressibilité isotherme de la phase amorphe.

La température T_G de la transition vitreuse sous pression est ici donnée par l'intersection des prolongements des courbes de variation de la température des deux phases en fonction de la pression. Le report dans un diagramme Pression - Température des coordonnées correspondantes à une transition vitreuse, pour un réseau de thermobarogrammes (courbes 1 et 2 de la Figure I - 6) [17], conduit au tracé du diagramme de phase.

I - 2 - 3 - 2 : Mélanges Binaires

Seront envisagés d'une part, les cas de fusions eutectiques suivies de la dissolution de l'excès des cristaux de l'un des constituants purs dans une solution, et d'autre part, le cas de la transition entre deux phases fluides de solutions binaires supposées parfaites et ne présentant aucune réaction chimique [30].

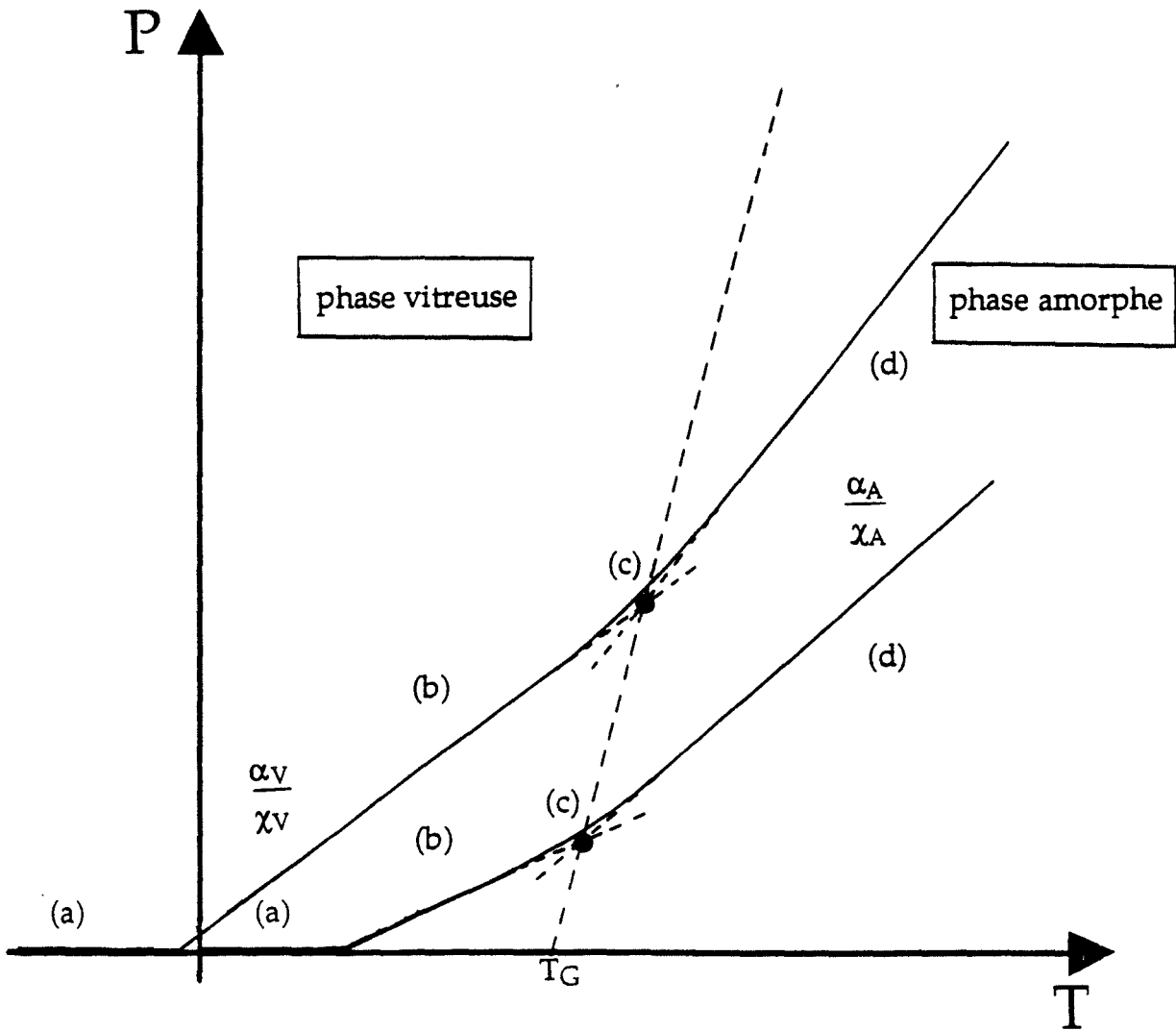


Figure I - 6 : Allure générale d'un réseau de deux thermobarogrammes d'analyse thermobarométrique isochore pour une transition vitreuse.

I - 2 - 3 - 2 - 1 : Fusion eutectique et dissolution des cristaux

L'allure générale des thermobarogrammes obtenus dans le cas de la fusion d'un mélange de deux corps A et B est présentée sur la Figure I - 7. La courbe comporte cinq parties correspondant respectivement :

- au tracé de la ligne de base (partie a) ;
- à la dilatation, sous pression, de la phase basse température (partie b) ; la pente de l'enregistrement est donnée par :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{ht}^k \equiv \frac{\alpha^k}{\chi^k} \text{ où } \alpha^k \text{ et } \chi^k \text{ sont, respectivement, les coefficients de dilatation}$$

isobare et de compressibilité isotherme du mélange dans la phase cristalline ;

- à la fusion eutectique (partie c) : partie du thermobarogramme comparable à la fusion d'un corps pur et dont la pente à l'équilibre est donnée par la relation de Van Laar [2] :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq}^E = \frac{n_A^E \Delta H_A + n_B^E \Delta H_B}{T_E (n_A^E \Delta V_A + n_B^E \Delta V_B)}$$

- à la dissolution de l'excès des cristaux dans la solution haute température : partie courbe du thermobarogramme (partie d) ; l'expression de la pente du thermobarogramme est donnée de façon approchée par [30] :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{k-s}^E \equiv \frac{\alpha_A^K + \frac{\Delta V_A}{V_A} \frac{N_A^S (1-c)}{(1-N_A^S)^2} \frac{\Delta V_A}{RT} \left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq}^E}{\chi_A^K + \frac{\Delta V_A}{V_A} \frac{N_A^S (1-c)}{(1-N_A^S)^2} \frac{\Delta V_A}{RT}}$$

où c est la concentration du mélange considéré,
 N_A^S le titre molaire du constituant A dans la solution S.

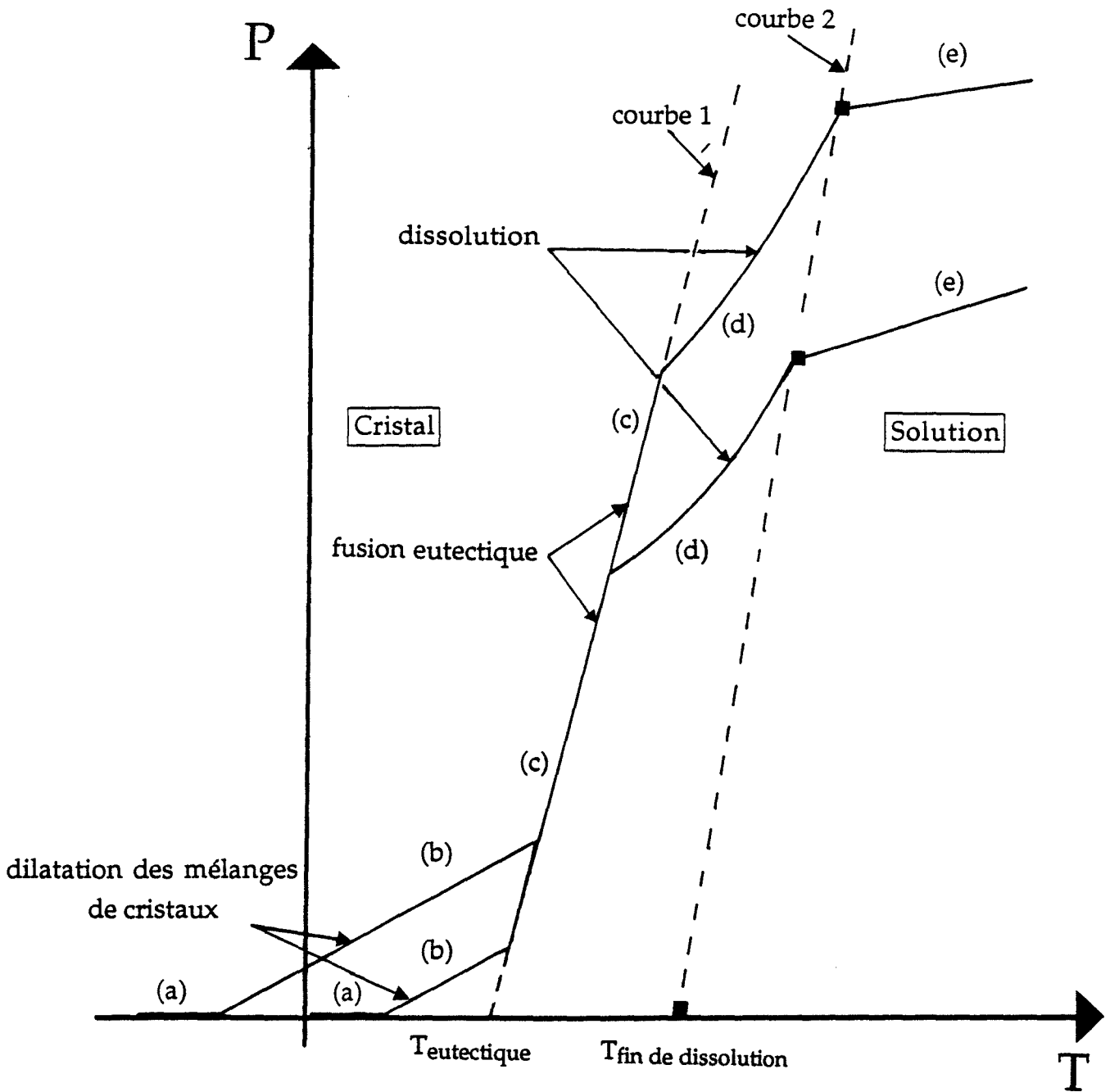


Figure I - 7 : Allure générale d'un réseau de deux thermobarogrammes d'analyse thermobarométrique isochore pour la fusion et la dissolution des cristaux dans une solution d'un mélange de deux corps purs.
■ Fin de dissolution.

- à la dilatation sous pression de la phase haute température (partie e) ; la pente de l'enregistrement est donnée par :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{ht}^S \equiv \frac{\alpha^S}{\chi^S}$$

où α^S et χ^S sont respectivement les coefficients de dilatation thermique isobare et de compressibilité isotherme du mélange dans la solution.

L'extrapolation de la portion de courbe correspondant à la fusion eutectique jusqu'à la ligne de base donne accès à la température du point eutectique sous la pression atmosphérique [30]. Le report dans un diagramme Pression - Température d'une part, des portions de thermobarogrammes correspondants à la fusion eutectique, et, d'autre part, des coordonnées des points de fin de dissolution de l'excès des cristaux dans la solution pour un réseau de thermobarogrammes (courbe 1 et 2 de la Figure I - 7), conduit au tracé du diagramme de phase Pression - Température pour le mélange de concentration étudiée . Il en résulte la connaissance des températures de fin de dissolution sous la pression atmosphérique.

I - 2 - 3 - 2 - 2 : Transition entre deux solutions

Dans le cas de la transition entre deux solutions (traversée d'un fuseau d'équilibre), les allures générales des thermobarogrammes obtenus sont présentées sur la Figure I - 8, les courbes comportent quatre parties correspondant respectivement [30] :

- au tracé de la ligne de base (partie a) ;
- à la dilatation sous pression de la phase basse température (partie b) ; la pente du thermobarogramme est donnée par :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{ht}^{S1} \equiv \frac{\alpha^{S1}}{\chi^{S1}}$$

où α^{S1} et χ^{S1} sont les coefficients de dilatation isobare et de compressibilité isotherme du mélange dans la phase considérée ;

- à la transition entre les deux phases S1 et S2, c'est à dire à la traversée du fuseau d'équilibre (partie c) ; l'expression de la pente de l'enregistrement est donnée par la relation [30] :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq}^{S1-S2} = \frac{\alpha_A^{S1} + \frac{\Delta V_A}{V_A} \left(\frac{c - cN_A^{S1} - cN_A^{S2} + N_A^{S1} N_A^{S2}}{(N_A^{S1} - N_A^{S2})^2} \right) \frac{\Delta V_A}{RT} \left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq}}{\chi_A^{S1} + \frac{\Delta V_A}{V_A} \frac{c - cN_A^{S1} - cN_A^{S2} + N_A^{S1} N_A^{S2}}{(N_A^{S1} - N_A^{S2})^2} \frac{\Delta V_A}{RT}}$$

(indice supérieur : phase, indice inférieur : composé) ;

- à la dilatation sous pression de la phase haute température (partie d) ; la pente du thermobarogramme est :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{ht}^{S2} \equiv \frac{\alpha^{S2}}{\chi^{S2}}$$

Les températures de début et de fin de traversée du fuseau, sous pression, sont données par les coordonnées du début et de l'extrémité de la portion du thermobarogramme (partie c du thermobarogramme de la Figure I - 8) correspondant à cette transformation. Le report dans un diagramme Pression - Température des coordonnées des points de début et de fin de traversée du fuseau, pour un réseau de thermobarogrammes (courbes 1 et 2 de la Figure I - 8), conduit au tracé du diagramme de phase Pression - Température pour le mélange de concentration étudiée. De ce diagramme de phase sont déduites directement les températures de début et de fin de traversée du fuseau sous la pression atmosphérique.

Quant aux expressions de la variation de pression $(\Delta P)^E$ de la fusion eutectique, $(\Delta P)^{K-S}$ de la dissolution des cristaux et $(\Delta P)^{S-S}$ de la transformation entre deux solutions, elles sont fonction, respectivement, des variations de volume $(\Delta V)^E$ à la fusion eutectique, $(\Delta V)^{K-S}$ lors de la dissolution de l'excès des cristaux et $(\Delta V)^{S1-S2}$ lors de la transition entre les deux phases fluides ; ces expressions sont lourdes et compliquées [30] et dans la plupart des cas inexploitable faute de connaissance des valeurs numériques des coefficients thermodynamiques des phases et des caractéristiques des transitions des deux constituants à l'état pur.

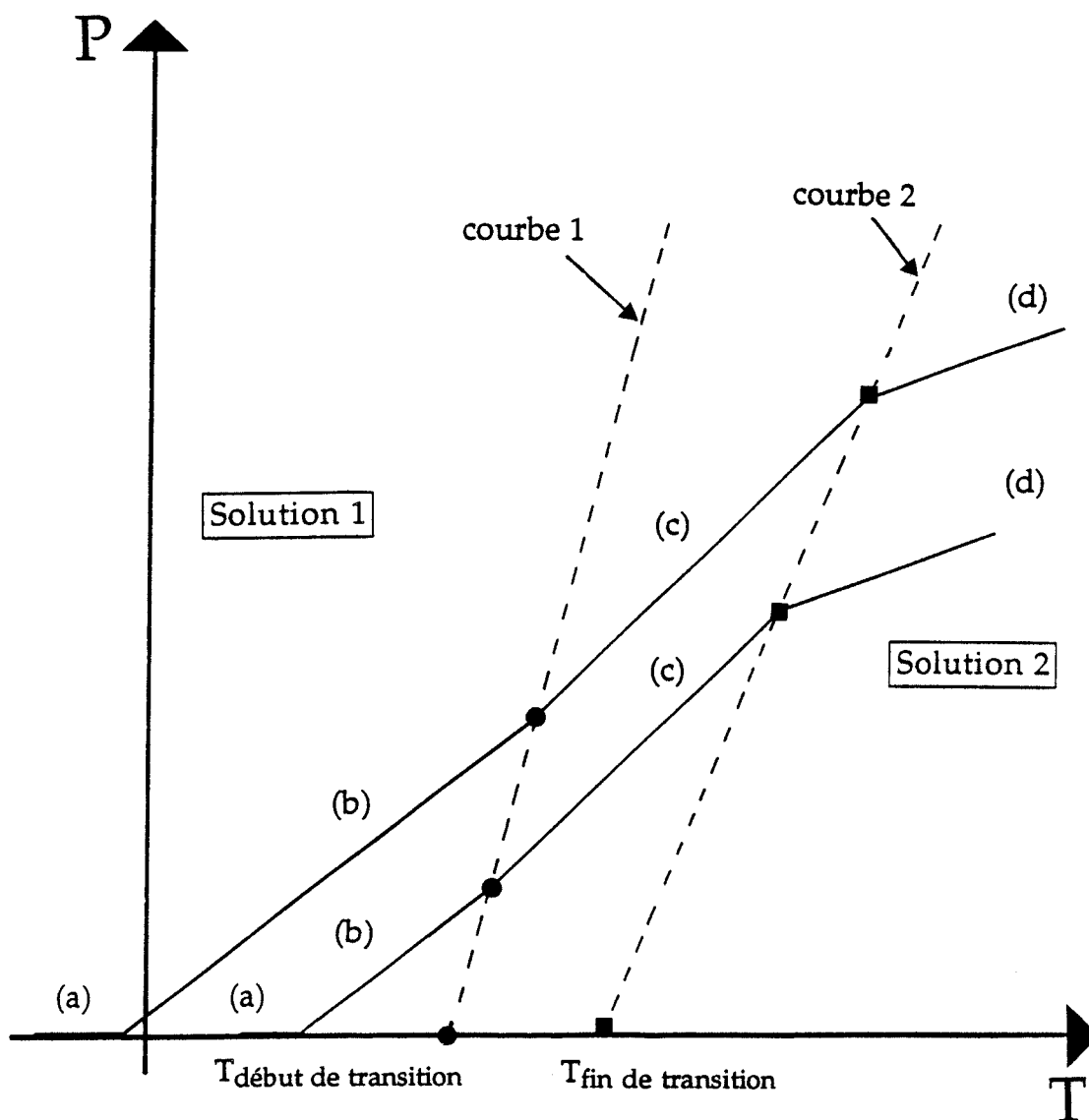


Figure I - 8 : Allure générale d'un réseau de deux thermobarogrammes d'analyse thermobarométrique isochore dans le cas de la traversée d'un fuseau d'équilibre.

- début de traversée du fuseau
- fin de traversée du fuseau

I - 2 - 4 : Analyse thermobarométrique Adiabatique

Le principe de l'Analyse Thermobarométrique Adiabatique a été énoncé par J.M. Buisine en 1987. Cependant, à ce jour, il n'existe pas d'appareillage approprié permettant la mise en oeuvre de cette méthode d'analyse. Ainsi, nous nous contentons ici de donner brièvement quelques résultats concernant l'A.T.B adiabatique afin d'établir une correspondance avec le cas précédent. (A.T.B isochore)

I - 2 - 4 - 1 : Corps purs

I - 2 - 4 - 1 - 1 : Transition du premier ordre

Lors d'une transition de phase du premier ordre entre deux phases notées 1 et 2, la pente du thermobarogramme à la transition est, ici encore, donnée par la relation de Clausius - Clapeyron :

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{eq} = \frac{\Delta V}{\Delta S}$$

En dehors de la transition, elle peut être exprimée par [41] :

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{ht} = \frac{h}{C_p}$$

où h et C_p sont, respectivement, le coefficient de chaleur de compression à température constante et la chaleur spécifique à pression constante, de la phase considérée.

La transition sera détectée sur le thermobarogramme (Figure I - 9) par une variation de température $(\Delta T)_S$.

$$(\Delta T)_S = \frac{T\Delta S}{h} \frac{1}{\frac{\Delta S}{\Delta V} - \frac{C_p}{h}}$$

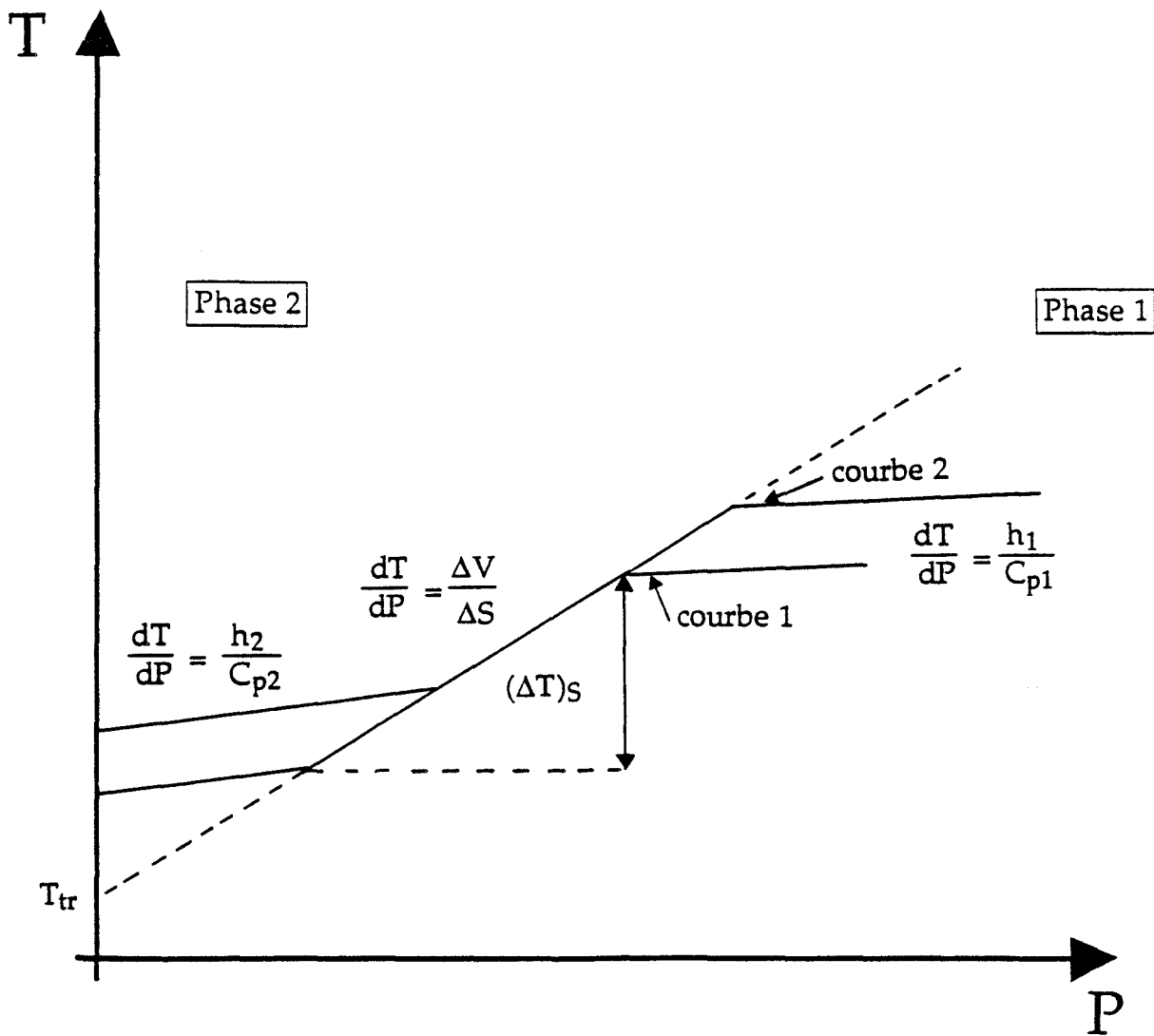


Figure I - 9 : Allure générale d'un réseau de deux thermobarogrammes d'analyse thermobarométrique adiabatique pour une transition du premier ordre.

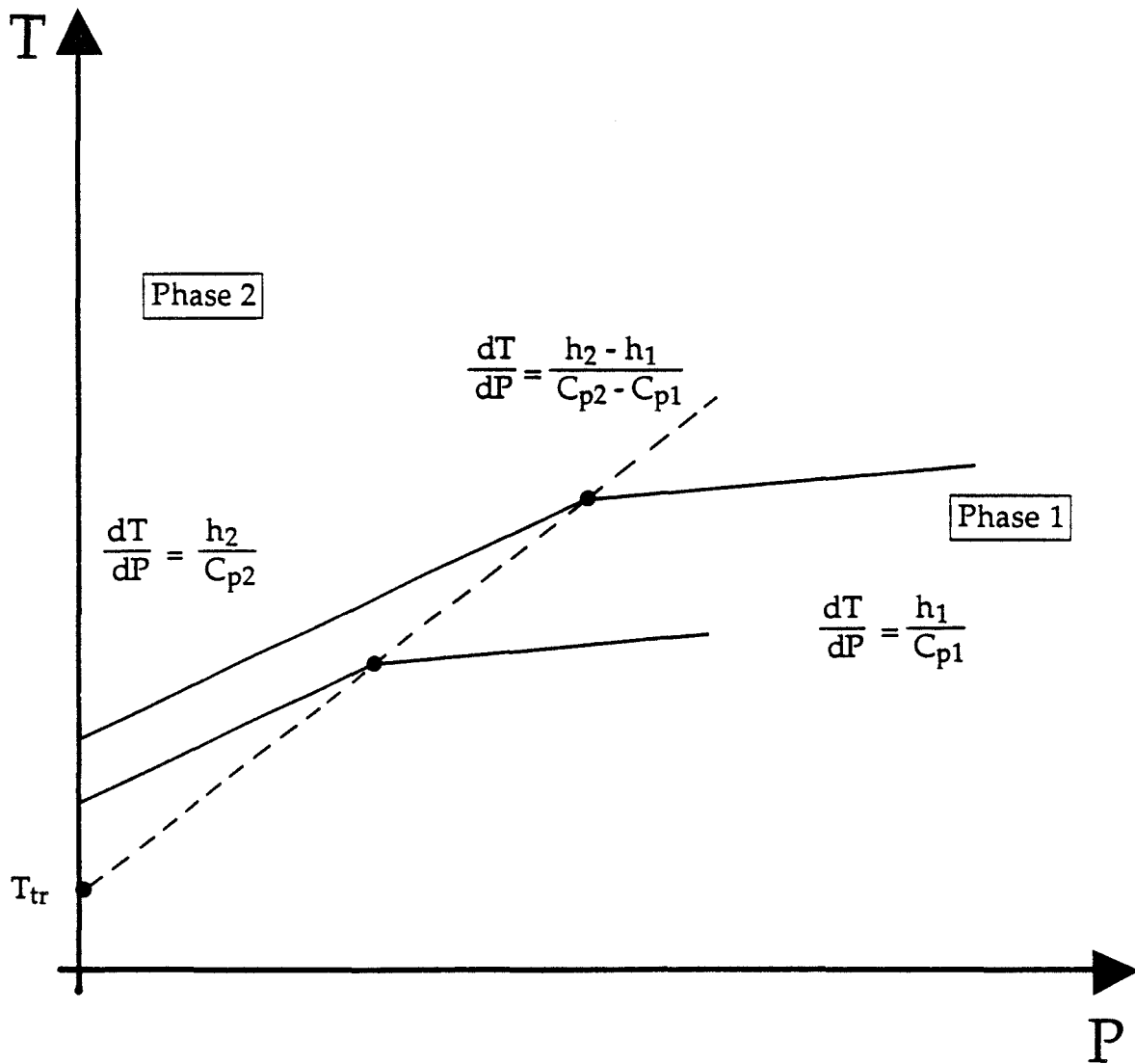


Figure I - 10 : Allure générale d'un réseau de deux thermobarogrammes d'analyse thermobarométrique adiabatique pour une transition du second ordre.

qui peut être écrite sous la forme :

$$(\Delta T)_S = \frac{T\Delta S}{h} \frac{1}{[(\frac{dT}{dP})_{eq}^{-1} - (\frac{dT}{dP})_{ht}^{-1}]}$$

Le report dans un diagramme Pression - Température des portions de thermobarogrammes correspondant à une transition à partir d'un réseau de thermobarogrammes (courbes 1 et 2 de la Figure I - 9), obtenu pour des conditions de remplissage différentes, conduit au tracé du diagramme de phase .

I - 2 - 4 - 1 - 2 : Transition du second ordre

Les transitions du second ordre seront détectées sur les thermobarogrammes (Figure I -10) par une variation discontinue du rapport $\frac{h}{C_p}$ [41]. Le report dans un diagramme Pression - Température des coordonnées des changements de pente correspondant à une transition du second ordre, pour un réseau de thermobarogrammes, conduit au tracé du diagramme de phase dont la pente de la courbe d'équilibre est, bien entendue, donnée par la relation d'Ehrenfest [14] :

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{eq} = \frac{\chi_2 - \chi_1}{\alpha_2 - \alpha_1} = \frac{h_2 - h_1}{C_{p2} - C_{p1}}$$

Les coordonnées des points représentatifs du changement de pente donnent la température de transition T_{tr} sous une pression donnée.

I - 2 - 4 - 2 : Mélanges binaires

Dans le cas de la fusion d'un mélange binaire de concentration donnée, la fusion eutectique et la dissolution des cristaux d'un des constituants purs dans la solution stable ont pu être étudiées et observées par A.T.B isochore [30]. Il pourra en être de même pour les thermobarogrammes adiabatiques (Figure I - 11) pour lesquels les variations de température $(\Delta T)^E$ et $(\Delta T)^{K-S}$ seront fonction des variations d'enthalpie $(\Delta H)^E$ à la fusion eutectique et $(\Delta H)^{K-S}$ lors de la dissolution de l'excès des cristaux. Pour la transition entre deux solutions, la variation de température $(\Delta T)^{S1-S2}$ sera fonction de la variation d'enthalpie $(\Delta H)^{S1-S2}$.

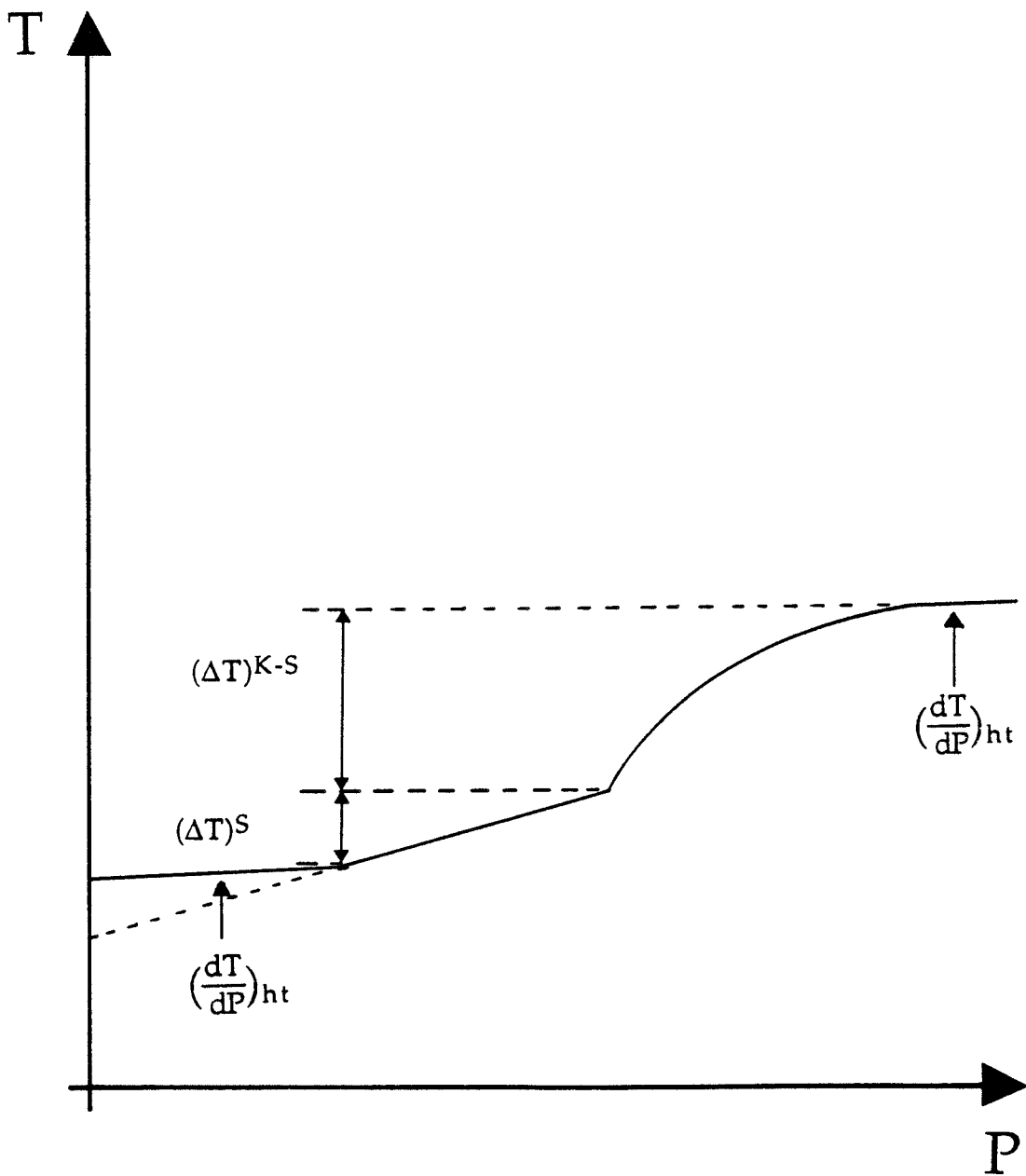


Figure I - 11 : Allure générale de thermobarogramme, d'analyse thermobarométrique adiabatique, pour un mélange binaire.

I - 2 - 5 : Conclusion

Outre l'extension des conditions d'étude pour des pressions supérieures à la pression atmosphérique (tracé des diagrammes de phase Pression - Température), les différentes méthodes d'analyse thermobarométrique sont utilisables pour la caractérisation des matériaux et apportent des données expérimentales pour les études fondamentales [28 - 31] et appliquées [17 , 33 , 34]. De plus, pour les matériaux ferroélectriques [42], l'étude combinée des propriétés de phase et des transitions de phase à la fois par A.T.B isochore et adiabatique, pourra conduire à la détermination des coefficients de piezo et pyro-électricité.

I - 3 : APPLICATION DE L'ANALYSE THERMO-BAROMETRIQUE AUX TRANSFORMATIONS PHYSICO - CHIMIQUES

L'analyse thermobarométrique a initialement été élaborée et utilisée pour les études, à volume constant, de transitions de phase d'équilibre de mésogènes sur des corps purs et des mélanges binaires dans le but de rechercher des modèles thermodynamiques simples permettant de rendre compte et de prévoir le comportement thermodynamique de ces mésogènes (tracé diagrammes Pression - Température).

Progressivement, une diversification quant aux composés étudiés et aux sujets traités dans notre laboratoire - dont l'intérêt pourrait être industriel - a été opérée. Ainsi, des études de transformations dans des polymères thermoplastiques (transition vitreuse) ou dans des systèmes colloïdaux de types bitumes (hystérésis thermique sous pression) ont permis d'étendre l'analyse thermobarométrique isochore aux transformations de phase hors équilibre.

Une première généralisation de ces études thermophysiques consistait à proposer d'autres types d'analyse thermobarométrique telle que l'A.T.B adiabatique ou à la fois adiabatique et isochore. Faute de mise en oeuvre, ces études ne sont actuellement que théoriques.

Une autre généralisation consiste à étendre les études par A.T.B isochore aux systèmes présentant des réactions chimiques, d'une part, d'équilibre et d'autre part, hors équilibre. Le cas des matériaux présentant conjointement des transitions et des réactions (transformations physico-chimiques) pourra alors être envisagé à la lumière des deux cas particuliers précédents.

L'appareillage pour le tracé des isochores étant disponible au laboratoire, de telles études ont été envisagées du point de vue expérimental sur des matériaux colloïdaux de types gels et coacervats de polyphosphates (cf du chapitre III) [36].

Pour permettre une meilleure compréhension du comportement sous pression de ces systèmes, une modélisation théorique de l'allure des thermo-barogrammes dans le cas des réactions chimiques a été entreprise pour les études isochores - mais aussi, à titre de comparaison pour les études adiabatiques - et fait l'objet du chapitre suivant [35].

- [1] M.G. Vanlerberghe
"Calcul des affinités physico-chimiques", Gauthier - Villars, Paris (1920).
- [2] I. Prigogine, R. Defay
"Thermodynamique chimique", Dunod, Paris (1950)
- [3] Th. De Donder
Ac. Roy. Belg. Bull. 7 (1922) 197.
- [4] Th. De Donder
"L'affinité", première édition, Gauthier - Villars, Paris (1927)
- [5] P. Papon, J. Leblond
"Thermodynamique des états de la matière", Hermann, Paris (1990)
- [6] L.D. Landau et E.M. Lifshitz
"Statistical physics", Pergamon Press, Moscou (1958).
- [7] N. Boccara
"La physique des transitions", Que sais-je ? N° 1389, Paris (1970)
- [8] N. Boccara
"Les principes de la thermodynamique classique", Presses Universitaires de France, Paris (1968)
- [9] J.M. Buisine
Continuum Mech. Thermodyn (accepté)
- [10] E. Clapeyron
J.Ec.Polytech. 14 (1834) 153
- [11] J.M. Buisine
Cours de D.E.A. "Thermodynamique Axiomatique", (1989)
- [12] C.H.P. Lupis
"Chemical Thermodynamics of materials", Elsevier Science Publishing, New York (1983)
- [13] J.J. Van Laar
Z. phys. Chem. 63 (1908) 216 ; Z. phys. Chem. 64 (1908) 257
- [14] P. Ehrenfest
Leiden. Comm. Suppl. 75.B (1933) 8
- [15] A.J. Kovacs
Fortschr. Hoch. Polym. Forsch. Bd. 35 (1963) 394.
- [16] M. Goldstein
J.Chem.Phys. 39 (1963) 3369.
- [17] J.M. Buisine, P. Cuvelier, B. Haddadi, N. El. Bounia
Thermochem. Acta (à paraître).

- [18] M. Laffite, F. Rouquérol
"La réaction chimique : Aspects Structuraux et thermodynamiques",
Masson, Paris (1991).
- [19] R. Buvet
"Thermodynamique chimique", Presses Universitaires de France,
Paris (1971)
- [20] N. Balbi
Cal. Anal. Therm. 22 (1991) 299.
- [21] I.P. Kushtalova, L.F. Stasguk, S.M. Radic, M.M. Ristic
Naukova Dumka 2(1989) 166.
- [22] C. Vidal, H. Lemarchand
"La réaction créatrice : Dynamique des systèmes chimiques",
Hermann, Paris (1988).
- [23] M. Soustelle
"Modélisation microscopique des transformations physico-chimiques",
Masson, Paris (1990).
- [24] M. Laffite, F. Rouquérol
"La réaction chimique : Aspects thermodynamiques et cinétiques",
Masson, Paris (1991).
- [25] M. Leclercq, J. Billard, J. Jacques
CR. Acad. Sc. Paris, 264 (1967) 1789.
- [26] M. Domon, J. Billard
Pramana. Suppl. N°1 (1975) 131.
- [27] M. Domon, J.M. Buisine
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 149 (1987) 347.
- [28] J.M. Buisine, B. Soulestin, J. Billard
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 91 (1983) 115.
- [29] J.M. Buisine
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 109 (1984) 143.
- [30] J.M. Buisine, J. Billard
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 109 (1985) 353.
- [31] J.M. Buisine, P. Le Barny, J.C. Dubois
J. Polym. Sc. Polym. Lett. 22 (1984) 149.
- [32] C. Lahmamssi, X. Coqueret, J.M. Buisine
IIème colloque d'expression française sur les cristaux liquides,
Strasbourg (1991).

- [33] J.M. Buisine, C. Such, A. El Adlani
Cal. Anal. Therm. 19 (1988) P21.1.
- [34] J.M. Buisine, G. Joly, A. El Adlani, C. Such
Actes des journées. AFREM (1991) 83.
- [35] A. Squalli, J.M. Buisine
Cal. Anal. Therm (à paraître).
- [36] A. Squalli, L. Montagne, P.Vast, G. Palavit, J.M. Buisine
J. Therm. Anal. 37 (1991) 1673.
- [37] J.P. Amoureux
Cours de D.E.A "Spectroscopie des solides" (1990).
- [38] E. Calvet, H. Prat
"Recent Progress in Microcalorimetry", Programon. Press. Oxford (1963)
- [39] L.Terminassian, P. Pruzan, A. Soulard
J. Chem. Phys. 75 (1981) 3064
- [40] A. Anakkar, J.M. Buisine, C. Alba-Simoniesco, L. Ter Minassian,
H. T. Nguyen, C. Destrade
J. de Phys. (à paraître)
- [41] J.M. Buisine
Cal. Anal. Therm. 19 (1988) C24.
- [42] J. El Khamkhami
Thèse. Lille (1991)
" Désordre d'orientation dans les matériaux moléculaires".

CHAPITRE II

MODELISATION DES THERMOBAROGRAMMES D'ANALYSE THERMOBAROMETRIQUE ISOCHORE ET ADIABATIQUE DE REACTIONS CHIMIQUES

Une théorie est d'autant plus impressionnante que ses bases sont plus simples, que les phénomènes qu'elle corrèle sont plus nombreux, que son champ d'application est plus vaste. D'où la profonde impression que me cause la thermodynamique phénoménologique. C'est la seule théorie physique de contenu universel dont je suis convaincu que, dans la limite de ses concept de base, elle ne sera jamais dépassée.

Albert Einstein

Ce chapitre sera consacré à la détermination de l'allure des thermo-barogrammes dans le cas d'un système fermé, ne comportant que des phases condensées, qui est le siège d'une réaction chimique.

II - 1 : THERMODYNAMIQUE DES REACTIONS CHIMIQUES

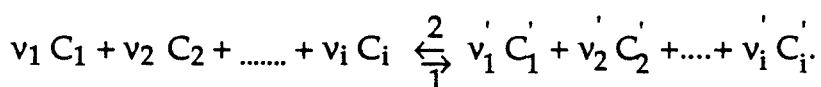
Bien que la thermodynamique appliquée aux réactions chimiques n'étudie que l'équilibre chimique et non le déroulement de la réaction conduisant à cet équilibre, elle a joué un rôle important dans la prévision des réactions en fournissant d'une part, un critère pour le sens d'évolution d'un système chimique et, d'autre part, des conditions de son équilibre en fonction des variables thermodynamiques.

II - 1 - 1 : Notion d'équilibre chimique

Il apparaît expérimentalement qu'un grand nombre de réactions chimiques évoluent dans certaines conditions de température et de pression vers un état final (atteint au bout d'un temps plus ou moins long), dans lequel peuvent coexister les réactifs initiaux en quantités moindres et les produits de la réaction. Un tel état est appelé état d'équilibre dont la description qualitative puis quantitative dépend des variables d'état caractérisant le système étudié.

I I - 1 - 2 : Représentation d'une transformation chimique

Soit une réaction dans un système fermé ne comportant qu'une seule phase :



le sens d'écriture de la gauche vers la droite fait appeler C_1, C_2, \dots, C_i les réactifs et C_1', C_2', \dots, C_i' les produits ; les v_i et les v_i' sont les coefficients stoechiométriques. La double flèche implique la coexistence des deux réactions, l'une : directe (sens 1) et l'autre : inverse (sens 2).

La loi des proportions définies impose que l'accroissement du nombre de moles ($n_i - n_i^0$) du corps i intervenant dans la réaction est proportionnel à son coefficient stoechiométrique [1], ce qui peut s'exprimer par la relation :

$$n_i - n_i^0 = \nu_i \xi$$

où ξ (cf. chapitre I) est la grandeur qui caractérise l'état d'avancement de la réaction à partir d'une origine arbitraire $\xi = 0$, et appelée "degré d'avancement de la réaction".

Les variations dn_i des nombres de moles sont alors reliées par la relation

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

De cette relation, il vient que ν_i doit être négatif pour un réactif qui disparaît et positif pour un produit qui apparaît ; la réaction chimique peut alors être écrite sous la forme

$$\sum_i |\nu_i| C_i \rightleftharpoons \sum_i \nu_i' C_i'$$

ou de manière plus concise

$$0 = \sum_i \nu_i C_i$$

avec ν_i positif pour les produits et négatif pour les réactifs.

II - 1 - 3 : Potentiel chimique et Affinité d'une réaction chimique

Seul sera étudié le cas des réactions et des équilibres chimiques mettant en jeu des phases condensées.

II - 1 - 3 - 1 : Expression du potentiel chimique d'une solution monophasée

Il est possible de classer les solutions d'après leur comportement thermodynamique en solutions idéales et solutions non idéales.

II - 1 - 3 - 1 - 1 : Solution idéale

Une solution formée des constituants 1, 2, ... i sera dite idéale lorsque les potentiels chimiques μ_1^* , μ_2^* , μ_i^* sont tous de la forme :

$$\mu_i^* = \mu_i^0 (P,T) + RT \text{Ln } N_i$$

où $\mu_i^0 (P,T)$ est une fonction des seules variables : Pression et Température, indépendante de la composition de la solution (C'est le potentiel chimique du constituant i pur).

N_i est le titre molaire du constituant i, avec

$$N_i = \frac{n_i}{n}$$

$$\text{et } \sum_i N_i = 1.$$

n_i est le nombre de moles du constituant i,

n est le nombre total de moles dans le système.

Pour rappeler qu'une grandeur thermodynamique est relative à un système idéal, elle sera écrite avec un astérisque. Ainsi, μ_i^* est le potentiel chimique du constituant i dans un système idéal ; il ne dépend de la composition du système que par l'intermédiaire du terme simple $RT \text{Ln } N_i$.

On observe expérimentalement que toute solution suffisamment diluée, où les titres molaires des substances dissoutes sont suffisamment voisin de zéro, forme une solution idéale.

II - 1 - 3 - 1 - 2 : Solution non idéale

Dans le cas d'un système non idéal, le potentiel chimique de chacun des constituants peut se mettre sous la forme [2] :

$$\mu_i = \mu_i^0 (P,T) + RT \text{Ln } a_i .$$

où a_i représente l'activité du constituant i et, est en général une fonction de la pression, de la température et des titres. En utilisant le coefficient d'activité f_i , le potentiel chimique peut se mettre sous la forme :

$$\mu_i = \mu_i^0(P,T) + RT \ln N_i f_i .$$

L'introduction des coefficients d'activité permet de comparer de manière très simple les propriétés du système non idéal à celles du système idéal.

II - 1 - 3 - 2 : Affinité d'une réaction chimique

L'introduction de l'affinité d'une réaction [3] est essentiellement liée à l'irréversibilité de cette réaction qui s'attache, soit à une rupture de l'équilibre mécanique et thermique, soit à une suppression de l'équilibre chimique entre les constituants susceptibles de réagir entre eux au cours d'une transformation caractérisée par le paramètre ξ . Ainsi, en se limitant au second cas, c'est-à-dire au cas où cette irréversibilité est uniquement liée à l'accroissement de la variable ξ , De Donder introduit la relation :

$$A d\xi \geq 0$$

le signe égal se rapportant au cas de l'équilibre chimique. Dans cette relation apparaît la fonction A appelée affinité de la réaction chimique. Cette fonction, ne dépendant pas du type de la transformation considérée mais uniquement de l'état du système à l'instant t considéré, est donc une fonction d'état du système.

I I - 1 - 4 : Vitesse réactionnelle

La formule fondamentale de De Donder, associée au second principe de la thermodynamique, conduit à la relation [2] :

$$dS_i = A \frac{d\xi}{dt} = Av \geq 0$$

où dS_i représente la création d'entropie au sein du système et v caractérise la vitesse de la réaction. Cette inégalité de De Donder qui est d'une écriture générale ne dépend pas des variables choisies. L'affinité et la vitesse réactionnelle sont

donc du même signe durant toute transformation irréversible ; le signe de l'affinité permet alors de dire dans quel sens s'effectuera la réaction chimique.

Lorsque la vitesse réactionnelle est nulle, le système est dit en équilibre chimique, deux cas sont alors à envisager [1] :

* la vitesse réactionnelle et l'affinité s'annulent simultanément

$$v = 0 \text{ et } A = 0$$

le système est en équilibre chimique véritable ;

* la vitesse réactionnelle s'annule sans que l'affinité soit nulle

$$v = 0 \text{ et } A \neq 0$$

le système est en faux équilibre chimique.

Alors que la condition ($v = 0$) ne permet pas de conclure que ($A = 0$), la condition ($A = 0$) entraîne toujours ($v = 0$). C'est la condition de l'équilibre chimique véritable.

II - 1 - 5 : Déplacements d'équilibre : Influence de la pression et de la température

II - 1 - 5 - 1 : Variation de l'affinité

L'étude du déplacement d'équilibre thermodynamique de deux systèmes en équilibre, qui diffèrent tant par les variables (P et T) que par les variables (N_1, N_2, \dots, N_c), permet de prévoir le sens d'évolution d'une réaction chimique.

Ainsi, pour deux systèmes I et II caractérisés :

pour le système I, par les variables P, T, ξ ,

pour le système II, par les variables $P+dP, T+dT, \xi + d\xi$,

chacun étant à l'équilibre thermodynamique, les affinités respectives sont nulles ; la variation dA en passant d'un système à l'autre sera également nulle et s'exprime, en fonction des dérivées partielles par rapport aux grandeurs P, T et ξ , par la relation :

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{P,T} d\xi = 0$$

II - 1 - 5 - 2 : Dérivées partielles de l'affinité par rapport à la pression, la température et le degré d'avancement

II - 1 - 5 - 2 - 1 : Cas des solutions idéales

Pour un système idéal monophasé [2], l'affinité A^* de la réaction s'exprime en fonction des potentiels chimiques des différents constituants par :

$$A^* = - \sum_i v_i \mu_i^* = \sum_i v_i \mu_i^0(P,T) - RT \sum_i v_i \ln N_i$$

* La dérivée partielle de l'affinité par rapport à la pression est alors donnée de façon explicite par la relation :

$$\left(\frac{\partial A^*}{\partial P}\right)_{T,\xi} = - \sum_i v_i \left(\frac{\partial \mu_i^0(P,T)}{\partial P}\right)_{T,\xi}$$

qui peut se mettre sous la forme

$$\left(\frac{\partial A^*}{\partial P}\right)_{T,\xi} = - \sum_i v_i v_i^* = - \Delta V^*(P,T),$$

où v_i^* est le volume molaire du constituant i dans le mélange idéal et ΔV^* est la dilatation (ou contraction) du système provoquée par la réaction chimique à pression P et température T constantes [3].

Ainsi, si la réaction provoque une dilatation $(\Delta V)_{P,T}$ positive, toute augmentation de pression aura pour effet de diminuer l'affinité de la réaction (principe de Lechatelier) [4]. Cet effet n'est appréciable que lorsque la réaction s'accompagne d'une variation considérable de volume, à pression et température constantes, ce qui n'est généralement pas le cas lorsque les réactions ne font intervenir que des phases condensées, car dans ce cas, les volumes des réactifs sont généralement très voisins des volumes des produits. De telles réactions sont

pratiquement insensibles aux changements de la pression imposés aux systèmes [5]. La variation de pression affecte donc peu l'évolution des systèmes condensés et le sens dans lequel ils agissent, est en général imprévisible.

* De même, pour un système idéal monophasé, la dérivée partielle de l'affinité par rapport à la température, est donnée de façon explicite par la relation :

$$\left(\frac{\partial A^*}{\partial T}\right)_{P,\xi} = - \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \mu_i^0(P,T)}{\partial T}\right)_{P,\xi} - R \sum_i \nu_i \ln N_i$$

qui peut se mettre sous la forme :

$$\left(\frac{\partial A^*}{\partial T}\right)_{P,\xi} = \sum_i \nu_i s_i^* = \Delta S^*$$

où s_i^* est l'entropie spécifique molaire du constituant i dans le système idéal, ΔS^* est la variation d'entropie de la réaction à pression et température constantes. Celle-ci est calculée à partir des entropies standards de formation des composés intervenant dans la réaction.

Ainsi, si la réaction est exothermique, un accroissement de la température fait rétrograder l'équilibre ($d\xi < 0$). Au contraire, lorsque la réaction est endothermique, un accroissement de la température fait avancer l'équilibre ($d\xi > 0$) (théorème de Van't Hoff [6])

* La dérivée partielle de l'affinité, d'un système idéal monophasé, par rapport au degré d'avancement de la réaction ξ , est donnée de façon explicite par la relation :

$$\left(\frac{\partial A^*}{\partial \xi}\right)_{P,T} d\xi = - RT \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \ln N_i}{\partial \xi}\right)_{P,T} d\xi$$

Le titre molaire N_i ne dépendant uniquement que de ξ , il vient :

$$\frac{\partial}{\partial \xi} d\xi = \sum_i \nu_i \frac{\partial}{\partial N_i} dN_i$$

et le terme $(\frac{\partial A^*}{\partial \xi})_{P,T} d\xi$ s'écrit alors :

$$(\frac{\partial A^*}{\partial \xi})_{P,T} d\xi = -RT \sum_i v_i \frac{dN_i}{N_i};$$

cependant, il est plus commode de remplacer la variable N_i , relative à un constituant, par la variable chimique ξ relative au système, et la dernière relation devient alors :

$$(\frac{\partial A^*}{\partial \xi})_{P,T} d\xi = -RT \sum_i \frac{v_i^2}{n_i} d\xi;$$

telle est la forme explicite que prend la dérivée partielle de l'affinité d'une solution idéale par rapport au degré d'avancement de la réaction ξ .

II - 1 - 5 - 2 - 2 : Cas des solutions non idéales

Pour un système non idéal monophasé, l'affinité A de la réaction s'exprime en fonction des potentiels chimiques des différents constituants par :

$$A = - \sum_i v_i (\mu_i^0 + RT \ln N_i) - \sum_i v_i RT \ln f_i$$

qui peut être écrite de façon plus condensée

$$A = A^* - RT \sum_i v_i \ln f_i.$$

avec

$$A^* = - \sum_i v_i \mu_i^*$$

* La dérivée partielle de l'affinité par rapport à la pression est donnée de façon explicite par la relation :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_{T,\xi} = \left(\frac{\partial A^*}{\partial P}\right)_{T,\xi} - RT \sum_i v_i \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_{T,\xi}$$

qui peut se mettre sous la forme :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_{T,\xi} = -\Delta V^* - RT \sum_i v_i \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_{T,\xi}$$

Cette relation peut être réécrite de façon plus concise :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_{T,\xi} = -\Delta V$$

avec

$$\Delta V = \Delta V^* + RT \sum_i v_i \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_{T,\xi}$$

où ΔV représente la dilatation du système non idéal provoquée par la réaction chimique et la quantité $RT \sum_i v_i \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_{T,\xi}$ est un terme de volume de mélange.

* De la même manière, pour un système non idéal monophasé, la dérivée partielle de l'affinité par rapport à la température est donnée de façon explicite par la relation :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{P,\xi} = \left(\frac{\partial A^*}{\partial T}\right)_{P,\xi} - R \sum_i v_i \ln f_i - RT \sum_i v_i \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_{P,\xi}$$

ou encore :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{P,\xi} = \Delta S^* - R \sum_i v_i \ln f_i - RT \sum_i v_i \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_{P,\xi}$$

Cette relation peut être réécrite de façon concise :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{P,\xi} = \Delta S$$

en posant $\Delta S = \Delta S^* - R \sum_i v_i \ln f_i - RT \sum_i v_i \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{P,\xi}$ où ΔS est la variation d'entropie du système non idéal dûe à la réaction chimique avec :

- $R \sum_i v_i \ln f_i$ est un terme d'entropie de mélange et

- $RT \sum_i v_i \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{P,\xi}$ désigne l'entropie d'excès de mélange.

* La dérivée partielle de l'affinité par rapport à la variable chimique ξ est donnée par la relation :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{P,T} d\xi = \left(\frac{\partial A^*}{\partial \xi} \right)_{P,T} d\xi - RT \sum_i v_i \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial \xi} \right)_{P,T} d\xi.$$

qui peut être écrite de la façon suivante :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{d\xi} = -RT \left\{ \sum_i \frac{v_i^2}{n_i} + v_i \frac{\partial \ln f_i}{\partial \xi} \right\} d\xi$$

telle est la forme explicite que prend la dérivée partielle de l'affinité A d'une solution non idéale par rapport au degré d'avancement ξ de la réaction.

II - 2 : MODELISATION DES THERMOBAROGRAMMES D'ANALYSE THERMOBAROMETRIQUE ISOCHORE

L'objet de ce paragraphe est la détermination, dans le cas simple des transformations chimiques d'équilibre, des relations thermodynamiques qui régissent l'Analyse Thermobarométrique isochore dans le but de prévoir l'allure des thermobarogrammes et l'ordre de grandeur des phénomènes.

II - 2 - 1 : Relations fondamentales d'analyse thermobarométrique isochore

II - 2 - 1 - 1 : Conditions d'analyse

L'analyse thermobarométrique isochore permet la mesure de la pression d'un échantillon enfermé dans une enceinte isochore, lorsque la température évolue sous l'effet d'une variation d'énergie calorifique. Les grandeurs fondamentales qui interviennent dans le système sont alors les couples des grandeurs intensives - extensives

Pression P et Volume V
Température T et Entropie S
Affinité A et Degré d'avancement ξ

Les relations fondamentales qui régissent ce système thermodynamique [7] sont :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{P,T} d\xi \quad (1)$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{P,T} d\xi \quad (2)$$

avec $dV = 0$ (A.T.B isochore).

Il n'existe en toute rigueur aucune transformation réversible dans la nature. Toutes les transformations sont irréversibles, les transformations réversibles sont des transformations-limites vers lesquelles peuvent tendre certaines transformations réelles dans des conditions appropriées. En se plaçant dans le concept d'équilibre thermodynamique ($dA = 0$), le système à deux équations devient :

$$dV = 0 = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{P,T} d\xi \quad (1')$$

$$dA = 0 = \left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{P,T} d\xi \quad (2')$$

où n'apparaissent que les inconnues P, T et ξ . Pour les réactions chimiques, seules les réactions correspondants à des transformations d'équilibre peuvent être traitées comme des phénomènes réversibles. Seuls ces cas simples pourront donc être traités de façon rigoureuse, et permettent une modélisation des thermobarogrammes.

II - 2 - 1 - 2 : Dérivées partielles du volume par rapport à la pression, la température et le degré d'avancement

L'explicitation des dérivées partielles du volume permet de mieux comprendre la signification physique de chacun des termes.

II - 2 - 1 - 3 : Cas des solution idéales

Compte tenu de l'expression du volume total V^* d'un système idéal monophasé comportant plusieurs constituants i de volume molaire v_i^* :

$$V^* = \sum_i n_i v_i^*$$

la dérivée partielle du volume par rapport à la pression est alors donnée par la relation :

$$\left(\frac{\partial V^*}{\partial P}\right)_{T,\xi} = \sum_i n_i \left(\frac{\partial v_i^*}{\partial P}\right)_{T,\xi} = - \sum_i n_i v_i^* \chi_i^*$$

où χ_i^* est le coefficient de compressibilité isotherme du constituant i dans le mélange idéal.

De même, pour un système idéal monophasé, la dérivée partielle du volume V^* par rapport à la température conduit à la relation :

$$\left(\frac{\partial V^*}{\partial T}\right)_{P,\xi} = \sum_i n_i \left(\frac{\partial v_i^*}{\partial T}\right)_{P,\xi} = \sum_i n_i v_i^* \alpha_i^*$$

où α_i^* est le coefficient de dilatation thermique isobare du constituant i dans le mélange idéal.

Enfin l'utilisation des relations de Maxwell [8] permet d'identifier la dérivée partielle du volume V^* par rapport au degré d'avancement de la réaction ξ , à pression et température constantes, à la dérivée partielle de l'affinité A^* par rapport à la pression, à température et degré d'avancement constants :

$$\left(\frac{\partial V^*}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial A^*}{\partial P}\right)_{T,\xi} = \Delta V^*$$

où ΔV^* est la variation du volume du système idéal provoquée par la réaction chimique.

II - 2 - 1 - 4 : Cas des solutions non idéales

Pour un système non idéal monophasé, le volume V s'exprime en fonction des potentiels chimiques des différents constituants μ_i par la relation :

$$V = \sum_i n_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,\xi}$$

Cette relation peut encore s'écrire de la façon suivante :

$$V = \sum_i n_i \left[\left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P}\right)_{T,\xi} + RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_{T,\xi} \right]$$

* La dérivée partielle du volume V , d'un mélange non idéal, par rapport à la pression, est donc donnée de façon explicite par la relation :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\xi} = \frac{\partial}{\partial P} \left\{ \sum_i n_i \left[\left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P}\right)_{T,\xi} + RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_{T,\xi} \right] \right\};$$

en posant $v_i = v_i^* + RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_{T,\xi}$

où v_i est le volume spécifique molaire du constituant i dans le mélange non idéal et le terme $RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_{T,\xi}$ représente le volume d'excès de mélange.

La relation donnant la dérivée partielle du volume V du mélange par rapport à la pression s'écrit alors simplement :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\xi} = \sum_i n_i \left(\frac{\partial v_i}{\partial P}\right)_{T,\xi}$$

ou encore

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\xi} = - \sum_i n_i v_i \chi_i$$

χ_i représente le coefficient de compressibilité isotherme du constituant i dans le mélange non idéal.

* De même, la dérivée partielle du volume V , d'un mélange non idéal, par rapport à la température est donnée de façon explicite par la relation :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\xi} = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \sum_i n_i \left[\left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P}\right)_{T,\xi} + RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_{T,\xi} \right] \right\}$$

en introduisant : $v_i = v_i^* + RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_{T,\xi}$, la relation donnant la dérivée partielle du volume V d'un mélange non idéal par rapport à la température s'écrit simplement :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\xi} = \sum_i n_i \left(\frac{\partial v_i}{\partial T}\right)_{P,\xi}$$

c'est à dire :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\xi} = \sum_i n_i v_i \alpha_i$$

où α_i est le coefficient de dilatation thermique isobare du constituant i dans le mélange non idéal.

* Quant à la dérivée partielle du volume V par rapport à la variable ξ à pression et température constantes, elle s'identifie là aussi à la dérivée partielle de l'affinité A par rapport à la pression à température et degré d'avancement constants :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_{T,\xi} = \Delta V$$

où ΔV est la variation du volume provoquée par la réaction chimique dans le mélange non idéal.

II - 2 - 2 - : Thermobarogrammes

II - 2 - 2 - 1 : Cas des solutions idéales

L'étude thermodynamique consiste à déterminer les expressions littérales donnant les pentes et accroissement de pression des thermobarogrammes lorsque le système se trouve d'une part, hors réaction chimique et, d'autre part, à la transformation.

II - 2 - 2 - 1 - 1 : Hors réactions chimiques

II - 2 - 2 - 1 - 1 - a : Pentas des thermobarogrammes

En dehors des réactions chimiques, le système général de deux équations à trois inconnues se réduit à :

$$0 = \left(\frac{\partial V^*}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial V^*}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT$$

qui permet de calculer la pente $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{ht}$ hors transformation du thermobarogramme. Compte tenu des expressions des dérivées partielles du volume V^* par rapport aux variables pression et température, seules interviennent, dans l'expression de cette pente, les coefficients de dilatation thermique isobare (α_i^*) et de compressibilité isotherme (χ_i^*) de chacun des constituants dans la phase considérée. En négligeant le coefficient de dilatation thermique du matériau constituant l'enceinte α_e et le coefficient caractérisant l'augmentation du volume

de la cavité sous l'effet d'un accroissement de pression à l'intérieur de cette cavité

[9], la pente en dehors de la transformation est alors donnée par :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{ht} = \frac{\sum_i n_i v_i^* \alpha_i^*}{\sum_i n_i v_i^* \chi_i^*} \quad (3)$$

Compte tenu que les différents constituants sont toujours en phase condensée, il est possible de considérer en première approximation que les coefficients de dilatation thermique isobares des différents constituants ont le même ordre de grandeur ; s'il en est de même pour les coefficients de compressibilité isothermes, l'expression littérale de la pente hors transformation est alors :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{ht} \equiv \frac{\bar{\alpha}^*}{\bar{\chi}^*} \quad (3')$$

où $\bar{\alpha}^*$ et $\bar{\chi}^*$ sont les valeurs moyennes des coefficients de dilatation thermique isobares et de compressibilité isothermes des différents constituants du mélange idéal. Cette relation est tout à fait comparable à celle établie lors de l'étude des composés purs - ou en mélanges - en dehors d'une transition de phase [10 - 11].

II - 2 - 2 - 1 - 1 - b : Applications numériques

Dans les quelques cas rares où les coefficients α et χ pour les phases fluides sont connues, très souvent (Tableau II - 1) [12 - 14]

	Phases cristallines	Mésophases	Phase liquide
composés mésogènes	$2 \cdot 10^{-6} < \alpha < 6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ $2 \cdot 10^{-12} < \chi < 6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$	$2 \cdot 10^{-4} < \alpha < 10 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ $2 \cdot 10^{-10} < \chi < 10 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$	$7 \cdot 10^{-4} < \alpha < 12 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ $5 \cdot 10^{-10} < \chi < 12 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$
composés organiques	$2 \cdot 10^{-6} < \alpha < 6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $2 \cdot 10^{-12} < \chi < 5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$	-	$7 \cdot 10^{-4} < \alpha < 15 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ $2 \cdot 10^{-10} < \chi < 12 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$
composés inorga- niques	$2 \cdot 10^{-6} < \alpha < 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $10^{-12} < \chi < 5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$	-	$2 \cdot 10^{-4} < \alpha < 16 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ $2 \cdot 10^{-10} < \chi < 10 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$

Tableau II - 1 : Valeurs moyennes des coefficients de dilatation thermique isobare α et de compressibilité isotherme χ de quelque composés dans leurs phases condensées [12 - 14].

Les coefficient α et χ vérifient les inégalités

$$2 \cdot 10^{-4} < \alpha < 10 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

$$2 \cdot 10^{-10} < \chi < 10 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$$

Le rapport $\frac{\alpha}{\chi}$, pour les phases condensées, est alors tel que :

$$2 < \frac{\alpha}{\chi} < 10 \text{ bars K}^{-1}.$$

II - 2 - 2 - 1 - 2 : Réactions chimiques d'équilibre

II - 2 - 2 - 1 - 2 - a : Pentés des thermobarogrammes

Dans le cas des réactions chimiques d'équilibre, les relations de l'analyse thermobarométrique isochore s'écrivent :

$$0 = - \sum_i n_i v_i^* \chi_i^* dP + \sum_i n_i v_i^* \alpha_i^* dT + \Delta V^* d\xi \quad (1'')$$

$$0 = -\Delta V^* dP + \Delta S^* dT - RT \sum_i \frac{v_i^2}{n_i} d\xi \quad (2'')$$

la combinaison des deux relation (1'') et (2'') conduit à l'expression de la pente du thermobarogramme à la transformation

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq} = \frac{\sum_i n_i v_i^* \alpha_i^* + \frac{\Delta S^* \Delta V^*}{RT \sum_i \frac{v_i^2}{n_i}}}{\sum_i n_i v_i^* \chi_i^* + \frac{(\Delta V^*)^2}{RT \sum_i \frac{v_i^2}{n_i}}} \quad (4)$$

en utilisant les mêmes approximations que pour la détermination des pentes en dehors des transitions, il vient :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq} \equiv \frac{\overline{\alpha}^* + \frac{\Delta S^* \frac{\Delta V^*}{V_e}}{RT \sum_i \frac{v_i^2}{n_i}}}{\overline{\chi}^* + \frac{V_e}{RT \sum_i \frac{v_i^2}{n_i}}} \quad (4')$$

où V_e est le volume total de l'échantillon : $V_e = \sum_i n_i v_i^*$,

$$\Delta S^* = - \sum_i v_i \left(\frac{\partial \mu_i^o(P,T)}{\partial T} \right)_{P,\xi} - R \sum_i v_i \ln N_i \text{ et}$$

$$\Delta V^* = \sum_i v_i \left(\frac{\partial \mu_i^o(P,T)}{\partial P} \right)_{T,\xi}.$$

Dans le cas où la variation du volume due à la réaction chimique est nulle ($\Delta V^* = 0$), on retrouve l'expression de la pente $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{ht}$ hors transformation.

II - 2 - 2 - 1 - 2 - b : Applications numériques

Dans le cas de l'analyse thermobarométrique isochore, l'échantillon remplit totalement la cellule, et le volume V_e est égal au volume de l'enceinte contenant l'échantillon ; il est de l'ordre de 10 mm^3 .

Les quantités qui apparaissent au dénominateur dans l'expression (4') de la pente $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq}$ étant positives, le signe de $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq}$ dépend uniquement du numérateur et donc de l'ordre de grandeur des deux termes respectifs

$$\bar{\alpha}^* \text{ et } \frac{\Delta S^* \frac{\Delta V^*}{V_e}}{RT \sum_i \frac{v_i^2}{n_i}}$$

Les données de la littérature ne permettent pas de donner les valeurs numériques des variations de volume ΔV^* des réactions chimiques. Elles ne donnent accès qu'aux variations de volumes dues aux transitions de phases [15 - 18]. Moyennant cette approximation, les calculs ont pu être menés. Les valeurs très dispersées dans la littérature qui ont pu être collectées pour la variation d'entropie standard de formation ΔS_f^0 de quelques composés [19 - 29] donnent accès aux variations d'entropie S dues aux réactions chimiques ΔS^* . Ces différentes valeurs permettent d'estimer l'ordre de grandeur moyen de la valeur de cette pente (Tableau II - 2).

Nature des composés	$\Delta S_f^0 \text{ cal k}^{-1} \text{ mole}^{-1}$	$d \text{ g cm}^3$	$\Delta V \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$
composés mésogènes	-	-	$0,1 < \Delta V < 2$
composés organiques	$10 < \Delta S_f^0 < 50$	$\cong 1$	-
composés inorganiques	$40 < \Delta S_f^0 < 60$	$\cong 1$	-

Tableau II - 2 : Valeurs moyennes de la variation d'entropie standard de formation, de la variation de volume molaire et de la densité de quelques composés dans leurs phases condensées.

Compte tenu de la valeur moyenne de la densité et du volume molaire des différents composés, le terme $\sum_i \frac{v_i^2}{n_i}$ est de l'ordre de 10^{+2} mole⁻¹ et la quantité

$$\frac{\Delta S^* \frac{\Delta V^*}{V_e}}{RT \sum_i \frac{v_i^2}{n_i}}$$

est de l'ordre de 10^{-4} K⁻¹. Quant à la valeur moyenne du terme $\bar{\alpha}^*$, elle aussi, est de l'ordre 10^{-4} K⁻¹ (Tableau II -1).

Deux cas sont alors à envisager :

* si le produit ($\Delta S^* \cdot \Delta V^*$) est positif, la contribution des deux termes du numérateur conduira à une expression toujours positive de la pente $(\frac{dP}{dT})_{eq}$;

* si par contre le produit $\Delta S^* \cdot \Delta V^*$ est négatif, la possibilité d'avoir une pente $(\frac{dP}{dT})_{eq}$ négative (avec une augmentation de température) n'est pas exclue ; tel sera effectivement le cas lorsque le produit ($\Delta S^* \cdot \Delta V^*$) est négatif et quand la

valeur du terme $\left| \frac{\Delta S^* \frac{\Delta V^*}{V_e}}{RT \sum_i \frac{v_i^2}{n_i}} \right|$ l'emporte sur la quantité $\bar{\alpha}^*$.

Vue la complexité des expressions littérales de $(\frac{dP}{dT})_{eq}$ et l'extrême variété des réactions chimiques, il n'est pas apparu possible de donner une estimation numérique des valeurs extrêmes (minimale et maximale) de la pente à la transformation.

II - 2 - 2 - 1 - 2 - c : Variation de pression lors d'une réaction chimique

L'élimination de la variable température des relations (1'') et (2'') conduit à l'expression de la variation de pression en fonction du degré d'avancement de la réaction :

$$dP \left\{ \Delta V^* - \frac{\Delta S^* \sum_i n_i v_i^* \chi_i^*}{\sum_i n_i v_i^* \alpha_i^*} \right\} = - \left\{ \frac{\Delta S^* \Delta V^*}{\sum_i n_i v_i^* \alpha_i^*} + RT \sum_i \frac{v_i^2}{n_i} \right\} d\xi$$

en supposant que les termes intervenant dans cette relation sont peu affectés par la variation de pression, il est possible d'intégrer cette dernière relation lorsque ξ varie de 0 à 1, ce qui conduit à l'expression de la variation de pression pour la réaction chimique considérée :

$$(\Delta P)_V \equiv \frac{\frac{\Delta S^* \Delta V^*}{\sum_i n_i v_i^* \alpha_i^*} + RT \sum_i \frac{v_i^2}{n_i}}{\sum_i n_i v_i^* \chi_i^* - \Delta S^* \frac{\sum_i n_i v_i^* \alpha_i^*}{\sum_i n_i v_i^* \alpha_i^*}} \quad (5)$$

cette expression peut être réécrite de façon approchée sous la forme :

$$(\Delta P)_V \equiv \frac{\frac{1}{\bar{\alpha}^*} \frac{\Delta V^*}{V_e} + \frac{RT}{\Delta S^*} \sum_i \frac{v_i^2}{n_i}}{\frac{\bar{\chi}^*}{\bar{\alpha}^*} - \frac{\Delta V^*}{\Delta S^*}} \quad (5')$$

La valeur numérique de la variation de pression à la transformation est de l'ordre de 10^2 bars. Elle varie de 10^2 à 10^3 bars et, est du même ordre de grandeur que la variation de pression due à une transition du premier ordre.

II - 2 - 2 - 1 - 3 : Allure générale des thermobarogrammes

L'allure possible des thermobarogrammes isochores obtenus dans le cas où le composé présente une réaction chimique est illustré sur la Figure II - 1. La courbe présentera généralement quatre parties correspondant respectivement :

- au tracé de la ligne de base (partie a) : expansion du composé dans la cavité remplissant le volume libre compris entre l'échantillon et le couvercle ;
- à la dilatation sous pression des réactifs (partie b) dont la pente $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{ht}$ est donnée par la relation (3) où l'indice i est relatif aux réactifs uniquement ;
- à la transformation chimique (partie c) ; la pente du thermobarogramme à l'équilibre $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq}$ est donnée par la relation (4) et la variation de pression à la transformation $(\Delta P)_V$ par la relation (5). L'indice i est relatif à l'ensemble des réactifs et des produits de la réaction chimique ; le signe de la pente (et donc de $(\Delta P)_V$) peut être positif (Figure II - 1 - a) ou négatif (Figure II - 1 - b) ;
- à la dilatation sous pression des produits de la réaction dans leurs phases considérées (partie d) ; la pente du thermobarogramme est donnée par la relation (3) où l'indice i est relatif aux produits de la réaction.

II - 2 - 2 - 2 : Cas des solutions non idéales

L'étude des solutions non idéales est en tout point identique au cas des solutions idéales ; seules changent les expressions des pentes en dehors et aux transformations ainsi que la variation de pression lors des réactions.

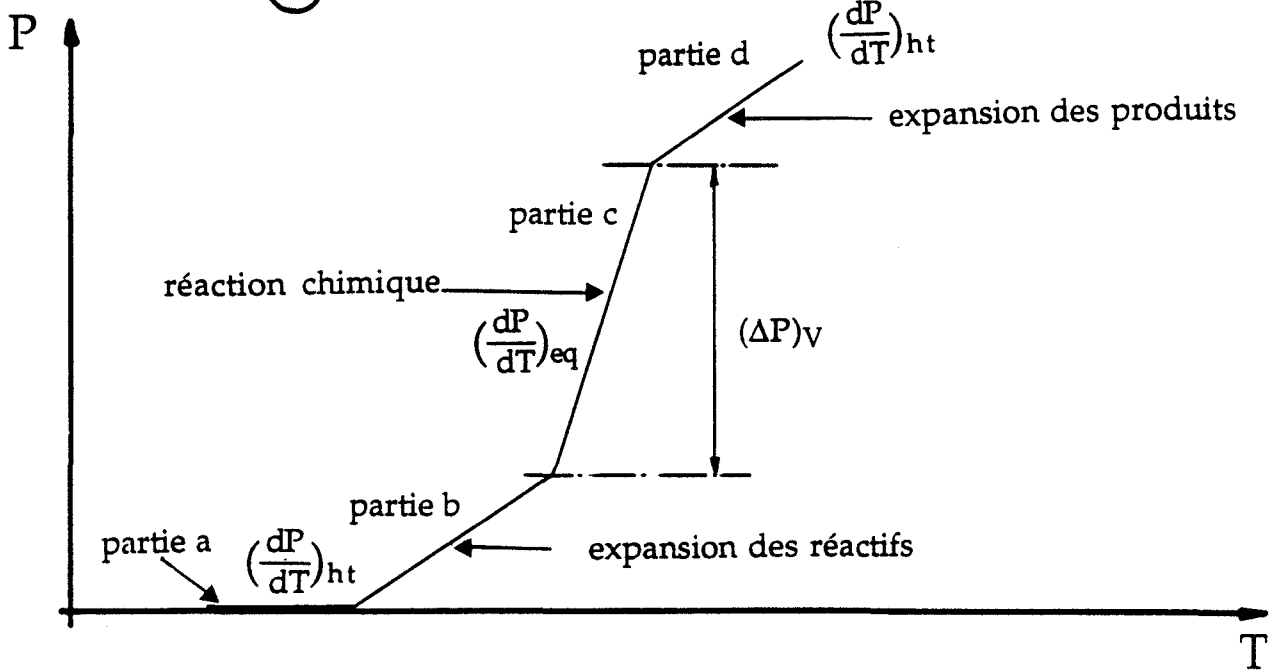
II - 2 - 2 - 2 - 1 : Hors réaction chimique

En ce plaçant toujours dans le concept général de l'équilibre chimique, comme cela a été le cas pour les mélanges idéaux, la pente du thermobarogramme hors transformation est donnée par la relation :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{ht} = \frac{\sum_i n_i v_i \alpha_i}{\sum_i n_i v_i \chi_i}$$

où apparaît cette fois les volumes v_i des constituants i dans le système non idéal. Avec les mêmes hypothèses que celles formulées pour le système idéal, l'expression précédente devient :

(a)



(b)

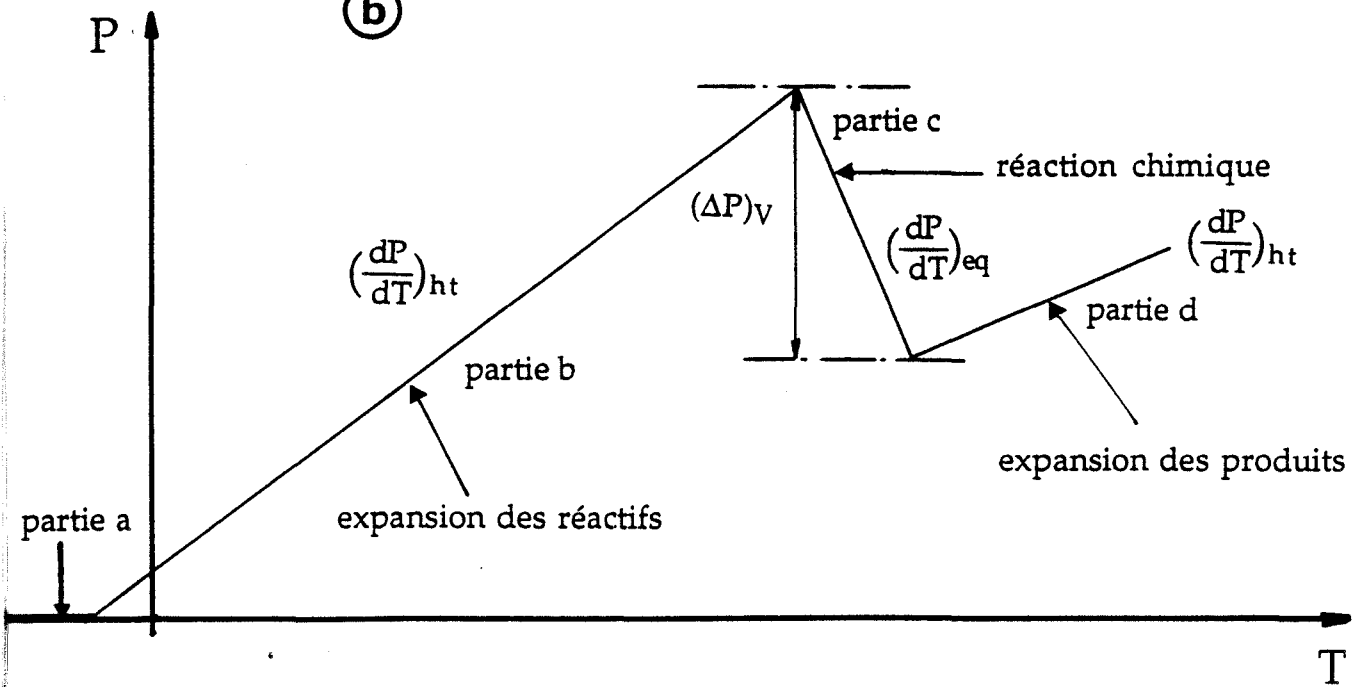


Figure II - 1 : Allure générale de thermobarogrammes d'analyse thermo-barométrique isochore dans le cas d'une réaction chimique
a - à variation de pression $(\Delta P)_v$ positive
b - à variation de pression $(\Delta P)_v$ négative

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{ht} \equiv \frac{\bar{\alpha}}{\bar{\chi}}$$

Les valeurs numériques de la pente en dehors d'une réaction chimique pour le système non idéal sera du même ordre de grandeur que dans le cas d'un système idéal.

II - 2 - 2 - 2 - 2 : Transformation chimique

II - 2 - 2 - 2 - 2 - a : Pentas des thermobarogrammes

L'extension du calcul de la pente à la transformation d'équilibre $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq}$ d'un mélange idéal au cas non idéal conduit à l'expression suivante :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq} = \frac{\sum_i n_i v_i \alpha_i + \frac{\Delta S \Delta V}{RT \sum_i \left(\frac{v_i^2}{n_i} + v_i \frac{\partial \text{Ln } f_i}{\partial \xi}\right)_{P,T}}{\sum_i n_i v_i \chi_i + \frac{(\Delta V)^2}{RT \sum_i \left(\frac{v_i^2}{n_i} + v_i \frac{\partial \text{Ln } f_i}{\partial \xi}\right)_{P,T}}$$

$$\text{où } \Delta S = \Delta S^* - R \sum_i v_i \text{Ln } f_i - RT \sum_i v_i \left(\frac{\partial \text{Ln } f_i}{\partial T}\right)_{P,\xi}$$

$$\text{et } \Delta V = \Delta V^* + RT \sum_i v_i \left(\frac{\partial \text{Ln } f_i}{\partial P}\right)_{T,\xi}$$

Il n'a pas été possible d'estimer numériquement l'ordre de grandeur de $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq}$ par le fait qu'elle contient de nombreux termes inconnus dans la littérature. Cependant, on peut penser raisonnablement, que le passage d'un système idéal à un système non idéal ne change pas sensiblement l'ordre de grandeur de phénomènes.

II - 2 - 2 - 2 - 2 - b : Variation de pression lors d'une réaction chimique

L'expression de la variation de pression lors d'une réaction chimique dans le cas d'un mélange non idéal est donnée par la relation :

$$(\Delta P)_V = \frac{\frac{\Delta V}{\sum_i n_i v_i \alpha_i} + \frac{RT}{\Delta S} \sum_i \left\{ \frac{v_i^2}{n_i} + v_i \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial \xi} \right)_{P,T} \right\}}{\frac{\sum_i n_i v_i \chi_i}{\sum_i n_i v_i \alpha_i} - \frac{\Delta V}{\Delta S}}$$

qui sera compte tenu de la remarque du paragraphe précédent du même ordre de grandeur que dans le cas du système idéal.

Conclusion :

Le calcul des pentes des thermobarogrammes isochores pour les réactions chimiques montre, que l'accroissement de pression à la transformation chimique semble suffisant pour que le phénomène soit observable. Dans le cas des solutions non idéales, l'ordre de grandeur des pentes et l'allure des thermobarogrammes seront identiques à ceux des solutions idéales.

II - 2 - 3 : Cinétique de réactions

La modélisation thermodynamique (comparée à la statique en mécanique) permet de définir une transformation par son état initial, son état final et les valeurs de paramètres intensifs et extensifs, et dresse ensuite un bilan pour prévoir l'influence de certains de ces paramètres en précisant les domaines de variation à l'intérieur desquels la transformation est envisageable. La modélisation cinétique (comparée à la cinématique) [30], en introduisant une nouvelle variable : le temps, permet de modéliser le chemin de transformation - appelé son mécanisme - par l'examen des paramètres qui influent sur la vitesse de cette transformation.

C'est donc l'utilisation conjuguée des deux modèles qui serait l'équivalent de la dynamique en mécanique et qui relierait les mouvements du système

(mécanisme réactionnel) aux facteurs qui en sont la cause. Une telle approche ne peut être traitée que dans le cadre de la thermodynamique des phénomènes irréversibles [31] qui permet d'étudier et de caractériser des modes d'évolution très généraux tels que des comportements oscillants ou chaotique [32] que peuvent avoir certaines réactions chimiques.

Cependant, il ne sera pas question d'étudier dans ce mémoire la cinétique des réactions. En effet, l'appareillage d'analyse thermobarométrique isochore (dont la description sera donnée au chapitre suivant) n'est pas, dans sa version actuelle, opérationnel pour étudier l'influence du temps sur l'évolution de la réaction.

Avant d'effectuer des vérifications expérimentales pour la modélisation théorique des thermobarogrammes isochores, nous présentons aussi le cas de l'analyse thermobarométrique adiabatique appliquée aux réactions chimiques.

II - 3 : MODELISATION DES THERMOBAROGRAMMES D'ANALYSE THERMOBAROMETRIQUE ADIABATIQUE

L'objet de ce paragraphe est la détermination, dans le cas des transformations chimiques d'équilibre, des relations thermodynamiques qui régissent l'analyse thermobarométrique adiabatique dans le but de prévoir l'allure des thermobarogrammes et l'ordre de grandeur des phénomènes.

II - 3 - 1 : Conditions d'analyse

L'analyse thermobarométrique adiabatique permet la mesure des variations de la température de l'échantillon, lorsque la pression évolue lors d'une variation d'énergie mécanique du système. Les relations fondamentales qui régissent ces systèmes sont :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{P,T} d\xi \quad (6)$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{P,T} d\xi \quad (2)$$

avec $dS = 0$ (A.T.B adiabatique)

En se plaçant, ici encore, dans le concept d'équilibre thermodynamique ($dA = 0$), le système à deux équations (1) et (2) devient :

$$dS = 0 = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{P,T} d\xi \quad (6')$$

$$dA = 0 = \left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{P,T} d\xi \quad (2')$$

où n'apparaissent que les inconnues dP , dT et $d\xi$.

II - 3 - 2 : Cas des solutions idéales

L'étude thermodynamique consiste à déterminer les expressions littérales donnant les pentes et accroissements de température des thermobarogrammes lorsque le système se trouve d'une part, hors réaction chimique et, d'autre part, à la transformation chimique.

II - 3 - 2 - 1 : Hors réaction chimique

II - 3 - 2 - 1 - a : Pentas des thermobarogrammes

En dehors des réactions chimiques, le système général à deux équations (6') et (2') se réduit à :

$$0 = \left(\frac{\partial S^*}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial S^*}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT$$

qui permet de calculer la pente $\left(\frac{dT}{dP}\right)_{ht}$ hors transformation du thermobarogramme. Seuls interviennent dans l'expression de cette pente le coefficient de chaleur de compression à température constante h_{Ti}^* , et la chaleur spécifique molaire à pression constante C_{Pi}^* de chacun des constituants dans la phase considérée. La pente en dehors de la transformation est alors donnée par la relation :

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{ht} = \frac{\sum_i n_i h_{Ti}^*}{\sum_i n_i C_{Pi}^*} \quad (7)$$

Compte tenu du fait que les différents constituants sont toujours en phase condensée, en première approximation, il est possible de considérer que les coefficients de chaleur de compression des différents constituants ont le même ordre de grandeur. Il en sera de même pour les chaleurs spécifiques molaires à pression constante ; dans ce cas :

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{ht} \equiv \frac{\overline{h_T^*}}{\overline{C_P^*}} \quad (7')$$

où C_P^* et h_T^* sont, respectivement, la capacité calorifique du système à pression constante et la chaleur de compression du système à température constante.

II - 3 - 2 - 1 - b : Applications numériques

L'utilisation des relations de Maxwell [8] permet d'identifier la dérivée partielle de l'entropie par rapport à la pression, à température et degré d'avancement constants, à la dérivée partielle du volume par rapport à la température, à pression et degré d'avancement constants :

$$\left(\frac{\partial S^*}{\partial P}\right)_{T,\xi} = - \left(\frac{\partial V^*}{\partial T}\right)_{P,\xi}$$

cette relation permet de déterminer de façon indirecte le coefficient de chaleur de compression à température constante, h_T^* , en effet :

$$h_T^* = T \left(\frac{\partial S^*}{\partial P}\right)_{T,\xi} = - T \left(\frac{\partial V^*}{\partial T}\right)_{P,\xi} = - TV^* \alpha^*$$

Dans le cas où les coefficients C_p et h sont connus, très souvent (Tableau II - 3) [13, 14]

$$10 < C_p < 40 \quad \text{cal mole}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$6 \cdot 10^{-2} < h_T < 6 \cdot 10^{-1} \text{ cal mole}^{-1} \text{bar}^{-1}$$

	Phase cristalline	Phase liquide
Composés organiques	$10 < C_p < 20 \quad \text{cal mole}^{-1} \text{K}^{-1}$ $6 \cdot 10^{-4} < h_T < 2 \cdot 10^{-3} \text{ cal mole}^{-1} \text{bar}^{-1}$	$10 < C_p < 40 \quad \text{cal mole}^{-1} \text{K}^{-1}$ $2 \cdot 10^{-2} < h_T < 3 \cdot 10^{-1} \text{ cal mole}^{-1} \text{bar}^{-1}$
Composés inorganiques	$10 < C_p < 20 \quad \text{cal mole}^{-1} \text{K}^{-1}$ $6 \cdot 10^{-4} < h_T < 10^{-3} \text{ cal mole}^{-1} \text{bar}^{-1}$	$10 < C_p < 40 \quad \text{cal mole}^{-1} \text{K}^{-1}$ $6 \cdot 10^{-2} < h_T < 5 \cdot 10^{-1} \text{ cal mole}^{-1} \text{bar}^{-1}$

Tableau II - 3 : Valeurs moyennes du coefficient de chaleur de compression h_T à température constante et de la chaleur spécifique molaire C_p à pression constante de quelques composés dans leurs phases condensées.

le rapport $\frac{h_T^*}{C_p^*}$ est tel que :

$$2 \cdot 10^{-3} < \frac{h_T^*}{C_p^*} < 10^{-2} \text{ Kbars}^{-1}.$$

II - 3 - 2 - 2 : Réactions chimiques d'équilibre

II - 3 - 2 - 2 - a : Pentas des thermobarogrammes

La combinaison des deux relations (6') et (2') conduit à l'expression de la pente du thermobarogramme adiabatique à la transformation :

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{eq} = \frac{\frac{1}{T} \sum_i n_i h_{Ti}^* + \frac{\Delta S^* \Delta V^*}{RT \sum_i \frac{v_i^2}{n_i}}}{\frac{1}{T} \sum_i n_i C_{Pi}^* + \frac{(\Delta S^*)^2}{RT \sum_i \frac{v_i^2}{n_i}}} \quad (8)$$

où ΔS^* et ΔV^* sont, respectivement, les variations d'entropie et de volume dues à la réaction chimique.

En considérant, une fois de plus, que les coefficients de chaleur de compression h_{Ti}^* et les chaleurs spécifiques molaires C_{Pi}^* sont respectivement du même ordre

de grandeur, l'expression de la pente $\left(\frac{dT}{dP}\right)_{eq}$ s'écrit alors :

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{eq} \cong \frac{\overline{h_T} + \frac{T \Delta S^*}{n} \Delta V^*}{\overline{C_P} + \frac{T}{n} (\Delta S^*)^2} \quad (8')$$

où n est le nombre total de moles dans le système.

Cette relation est comparable à celle obtenue dans le cas de l'analyse thermobarométrique isochore.

II - 3 - 2 - 2 - b : Applications numériques

Les quantités qui apparaissent au dénominateur de l'expression (8) sont toujours positives ; le signe de $\left(\frac{dT}{dP}\right)_{eq}$ dépend uniquement du numérateur et donc de l'ordre de grandeur des deux termes respectifs :

$$\frac{1}{T} \sum_i n_i h_{Ti}^* \quad \text{et} \quad \frac{\Delta S^* \Delta V^*}{RT \sum_i \frac{v_i^2}{n_i}}$$

Compte tenu des résultats obtenus dans le cas de l'analyse thermobarométrique isochore (Tableau II - 2), il s'avère que ces deux termes sont du même ordre de grandeur ($\cong 10^{-4}$ cal mole⁻¹ K⁻¹ bar⁻¹). La possibilité d'avoir une pente négative n'est pas donc exclue ; tel sera effectivement le cas lorsque le produit ($\Delta S^* \Delta V^*$)

est négatif et que la valeur du terme $\frac{\Delta S^* \Delta V^*}{RT \sum_i \frac{v_i^2}{n_i}}$ l'emporte sur la quantité

$$\frac{1}{T} \sum_i n_i h_{Ti}^* .$$

Vue l'extrême variété des réactions chimiques, il n'est pas apparu possible, comme pour l'analyse thermobarométrique isochore, de donner une estimation numérique des valeurs extrêmes de la pente à la transformation.

II - 3 - 2 - 2 - c : Variation de température lors d'une réaction chimique

L'élimination de la variable Pression des relations (6') et (2') conduit à l'expression de la variation de température en fonction du degré d'avancement de la réaction :

$$dT = \left\{ -\Delta V^* \frac{\sum_i n_i C_{Pi}^*}{\sum_i n_i h_{Ti}^*} + \Delta S^* \right\} = \left\{ \frac{\Delta S^* \Delta V^*}{-\frac{1}{T} \sum_i n_i h_{Ti}^*} + RT \sum_i \frac{v_i^2}{n_i} \right\} d\xi .$$

En supposant que les termes intervenant dans cette relation sont peu affectés par la variation de température, il est possible d'intégrer cette dernière relation lorsque ξ varie de 0 à 1, ce qui conduit à l'expression de la variation de température pour la réaction chimique considérée :

$$(\Delta T)_S = \frac{\frac{\Delta S^* \Delta V^*}{\sum_i n_i h_{Ti}^*} + RT \sum_i \frac{v_i^2}{n_i}}{\sum_i n_i C_{Pi}^* - \Delta V^* \frac{\sum_i n_i h_{Ti}^*}{\sum_i n_i h_{Ti}^*} + \Delta S^*} \quad (9)$$

Cette expression peut être réécrite de façon approchée sous la forme :

$$(\Delta T)_S = \frac{\frac{T \Delta S^*}{n} \frac{1}{h_T^*} + \frac{RT}{\Delta V^*} \sum_i \frac{v_i^2}{n_i}}{\frac{\Delta S^*}{\Delta V^*} - \frac{\overline{C_P^*}}{h_T^*}} \quad (9')$$

Cette relation est comparable à celle obtenue pour la variation de pression $(\Delta P)_V$ lors de l'analyse thermobarométrique isochore.

II - 3 - 2 - 3 : Allure générale des thermobarogrammes

L'allure possible des thermobarogrammes d'analyse thermobarométrique adiabatique obtenus dans le cas où le composé présente une réaction chimique est illustrée sur la Figure II - 2. La courbe présentera généralement trois parties correspondant respectivement :

- à la compression des réactifs (partie a) dont la pente $(\frac{dT}{dP})_{ht}$ est donnée par la relation (7) où l'indice i est relatif aux réactifs uniquement ;
- à la transformation chimique (partie b) ; la pente du thermobarogramme à l'équilibre $(\frac{dT}{dP})_{eq}$ est donnée par la relation (8) et la variation de température à la transformation $(\Delta T)_S$ par la relation (9'). L'indice est relatif à l'ensemble des

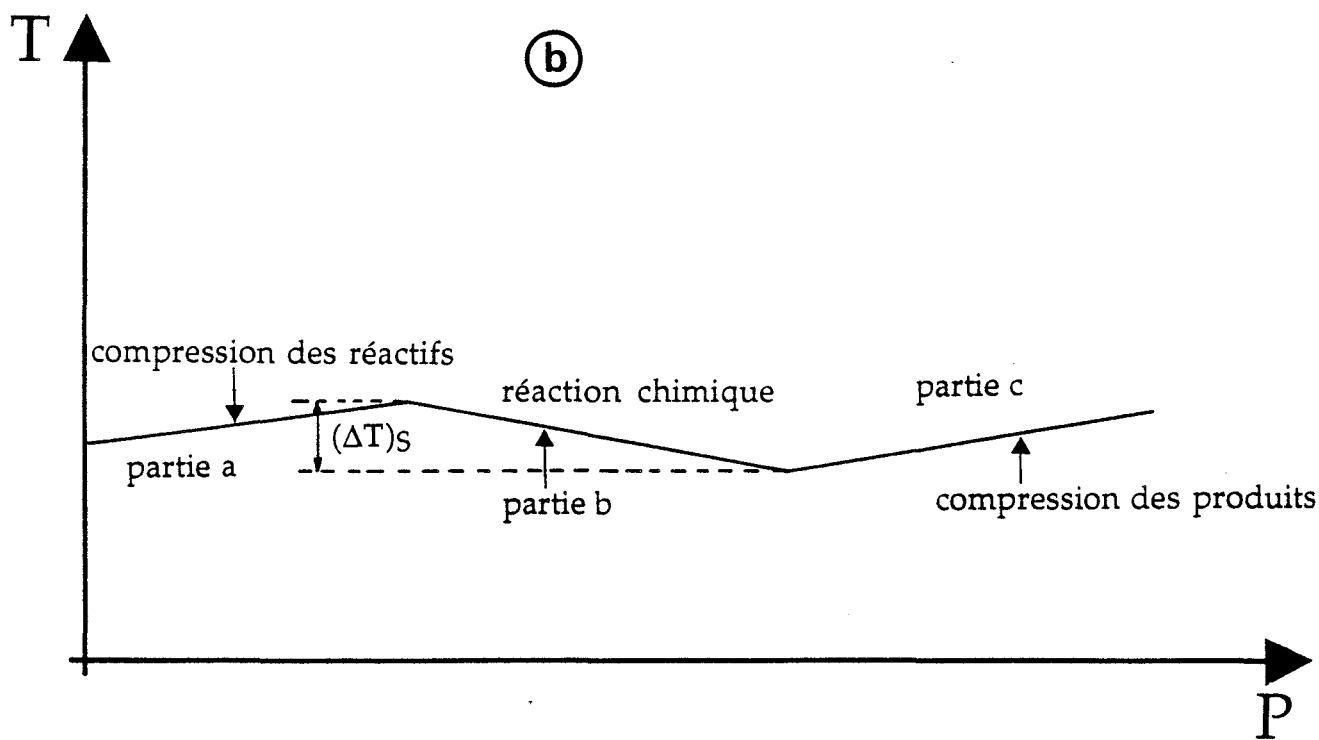
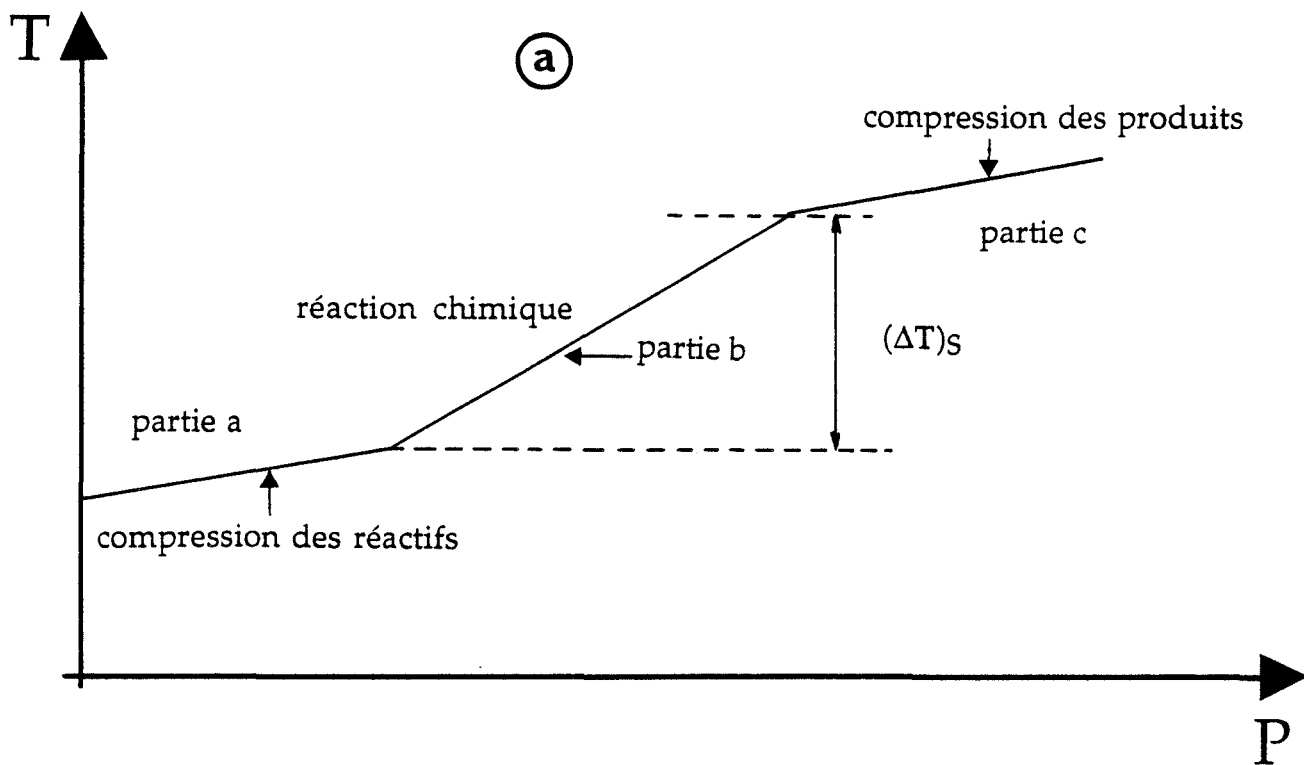


Figure II - 2 : Allure générale de thermobarogrammes d'analyse thermo-barométrique adiabatique dans le cas d'une réaction chimique.

- a - à variation de température $(\Delta T)_S$ positive
- b - à variation de température $(\Delta T)_S$ négative

réactifs et des produits de la réaction chimique ; le signe de la pente (et donc de $(\Delta T)_S$) peut être positif (Figure II - 2 - a) ou négatif (Figure II - 2 - b) ;
 - à la compression des produits de la réaction dans leur phase considérée (partie c) : la pente du thermobarogramme est donnée par la relation (7) où l'indice est relatif aux produits de la réaction.

II - 3 - 3 : Cas des solutions non idéales

L'étude des solutions non idéales est en tout point identique au cas des solutions idéales, seules changent les expressions des pentes en dehors et aux transformations ainsi que la variation de température lors des réactions.

II - 3 - 3 - 1 : Hors réaction chimique

La pente du thermobarogramme adiabatique hors transformation est donnée par la relation :

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{ht} = \frac{\overline{h_T}}{\overline{C_P}} \quad (10)$$

où $\overline{C_P}$ et $\overline{h_T}$ sont la capacité calorifique à pression constante et la chaleur de compression à température constante du mélange non idéal.

La valeur numérique de cette pente sera de même ordre de grandeur que dans le cas idéal.

II - 3 - 3 - 2 : Transformation chimique

L'extension du calcul de la pente à la transformation d'équilibre $\left(\frac{dT}{dP}\right)_{eq}$ d'un mélange idéal au cas non idéal conduit à l'expression suivante :

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{eq} = \frac{\frac{1}{T} \sum_i n_i h_{Ti} + \frac{\Delta S \Delta V}{RT \sum_i \left(\frac{v_i^2}{n_i} + v_i \frac{\partial \ln f_i}{\partial \xi}\right)}}{\frac{1}{T} \sum_i n_i C_{Pi} + \frac{(\Delta S)^2}{RT \sum_i \left(\frac{v_i^2}{n_i} + v_i \frac{\partial \ln f_i}{\partial \xi}\right)}} \quad (11)$$

Il est pratiquement impossible d'estimer la valeur numérique de cette pente du fait qu'elle contient de nombreux termes inconnus dans la littérature.

II - 3 - 3 - 3 : Variation de température lors d'une réaction chimique

L'expression de la variation de température lors d'une réaction chimique dans le cas d'un mélange non idéal est donnée par la relation :

$$(\Delta T)_S = \frac{\frac{\Delta S}{T} \sum_i n_i h_{Ti} + \frac{RT}{\Delta V} \sum_i \left(\frac{v_i^2}{n_i} + v_i \frac{\partial \ln f_i}{\partial \xi} \right)}{\frac{\Delta S}{\Delta V} - \frac{\sum_i n_i h_{Ti}}{\sum_i n_i C_{Pi}}} \quad (12)$$

où ΔS et ΔV sont les variations d'entropie et de volume dues à la réaction chimique, dans le mélange non idéal.

II - 4 : CONCLUSION :

Initialement mise au point pour l'étude sous pression des transitions de phases, l'analyse thermobarométrique peut être appliquée au cas des réactions chimiques.

Dans le cas de l'analyse thermobarométrique isochore, le calcul de pente des thermobarogrammes a montré que la variation de pression à la transformation est suffisante pour quelle soit observable. De plus, pour la première fois, il apparaît possible d'obtenir une variation négative de pression avec une augmentation de température.

Dans le cas de l'analyse thermobarométrique adiabatique, bien qu'elle ne soit pas encore mise en oeuvre, le calcul des pentes de thermobarogramme prévoit la possibilité d'observer les transformations chimiques par une variation de température $(\Delta T)_S$ absorbée ou dégagée lors de ces transformations.

Dans le but de confirmer que notre modèle thermodynamique convient pour la modélisation des thermobarogrammes dans le cas des réactions

chimiques simples, il est nécessaire d'effectuer des vérifications expérimentales concernant l'analyse thermobarométrique isochore ; c'est l'objet du chapitre suivant.

- [1] P. Pascal
"L'individu physico-chimique", Masson, Paris (1951).
- [2] I. Prigogine, R. Defay
"Thermodynamique chimique", Dunod, Paris (1950).
- [3] Th. De Donder, Ac. Roy. Belg. Bull. 7 (1922) 197.
- [4] F. Braun, Z. phys. Chem - 1 (1887) 209.
- [5] R. Buvet
"Thermodynamique", Presses Universitaires de France, Paris (1971)
- [6] J.H. Van'T Hoff
"Cours de Chimie Physique", Hermann, Paris (1898)
- [7] J.M. Buisine
Cours de DEA "Thermodynamique Axiomatique", Lille (1989)
- [8] J.C. Maxwell
"Theory of heat", Longmans, London (1875) 165.
- [9] J.M. Buisine
Thèse. Lille (1984).
- [10] J.M. Buisine, B.Soulestin, J.Billard
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 91 (1983) 115.
- [11] J.M. Buisine, J.Billard
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 127 (1985) 353.
- [12] A. Beguin, J. Billard, F. Bonamy, J.M. Buisine, P. Cuvelier, J.C. Dubois,
P. Le Barny
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 115 (1984) 226.
- [13] D.E.P. Gray
American Institute of Physics HandBook. Third Edition, Mc. Graw. Hill,
New York (1969).
- [14] W. E. Forsythe
Smithsonian Institution, 9è édition, Washington (1954).
- [15] E.A.S. Lewis, H.M. Strong, G.H. Brown
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 53 (1979) 89.
- [16] Y.B. Kim, K. Ogino
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 53 (1979) 307.
- [17] E. Kuss
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 47 (1978) 71.
- [18] D.A Dunmur, W.H. Miller
J. de Phys. 40 (1979) 141.
- [19] G. S. Sachs, S. S. Todd, Wm. A. Moore,
J. Am. Chem. Soc., 58 (1936) 398.

- [20] G.S. Parks, H.M. Huffman
"The free energies of some organic compounds",
New York, chem. Catalog. Co., New York (1932).
- [21] R.C. Weast. HandBook of Chemistry and Physics, 71th Ed.
The chemical Rubber Co. Boston (1989).
- [22] G.S. Parks, S.B. Thomas, D.W. Light
J. Chem. Phys. 4 (1936) 64.
- [23] H. Essex, M. Sandholzer
J. Phys. Chem 42 (1938) 317.
- [24] R.D. Stiehler, H.M. Huffman
J.A.C.S., 57 (1935) 1741.
- [25] G.S. Sachs, S.S. Told, Wm. A. Moore
J. Am. Chem. Soc., 58 (1936) 398.
- [26] D.R. Stull
J. Am. Chem. Soc., 59 (1937) 2726.
- [27] H.M. Huffman, S.W. Fox
J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 1400.
- [28] G.M. Jack, G. Stegeman
J. Am. Chem. Soc., 63 (1941) 2121.
- [29] A.G. Anderson, G. Stegeman
J. Am. Chem. Soc., 63 (1941) 2119.
- [30] P. Pascal
"Cinétique thermodynamique : Equilibres", Masson, Paris (1950)
- [31] I. Prigogine
"Etude thermodynamique des phénomènes irréversibles", Dunod,
Paris (1947).
- [32] C. Vidal, H. Lemarchand
"La réaction créatrice : Dynamique des systèmes chimiques",
Hermann, Paris (1988).

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

**L'expérience établit donc que le plus
complexe a pu sortir du plus simple par
voie d'évolution**

Henry Bergson

L'objet de ce chapitre, est la présentation des études expérimentales menées dans le but de vérifier la modélisation théorique des thermobarogrammes d'analyse thermobarométrique isochore ; une application plus complexe à l'étude sous pression des solutions colloïdales a aussi été entreprise. Outre l'utilisation d'un analyseur thermobarométrique, ces études ont nécessité l'emploi de méthodes complémentaires, afin de permettre une interprétation complète des résultats. Aussi préalablement aux résultats, seront présentées les diverses techniques expérimentales employées.

III - 1 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'ANALYSE

Outre l'appareillage permettant d'effectuer l'analyse thermobarométrique isochore, une technique calorimétrique (Analyse Enthalpique Différentielle A.E.D) et deux techniques spectroscopiques (Résonance Magnétique Nucléaire R.M.N et Infra-Rouge IR) ont été employées afin d'appuyer et justifier l'interprétation des thermobarogrammes.

III - 1 - 1 : Analyseur Thermobarométrique isochore :

III - 1 - 1 - 1 : Montage expérimental

L'analyseur thermobarométrique isochore - ou Métabolémètre - [1] est constitué d'un dispositif permettant de mesurer et d'enregistrer les variations de la pression dans une cellule isochore, en fonction de la température. Dans sa présentation complète [2] (Figure III - 1 - a) le métabolémètre est constitué d'une cellule de pression - température disposée sur un boîtier de commande contenant les cartes électroniques du système, d'un module de pilotage (Microlab System) et d'un micro-ordinateur équipé de ses périphériques (table traçante et imprimante).

Le module de pilotage est utilisé pour le contrôle du chauffage et du refroidissement de la cellule, ainsi que pour l'acquisition des couples pression - température dans des tableaux de valeurs. L'entrée des données, les commandes manuelles ainsi que les traitements des résultats sont effectués à l'aide du micro-ordinateur.

La cellule de mesure pression - température (Figure III - 1 - b) est constituée d'un capteur de pression fixé sur un creuset en acier dans lequel est usinée une

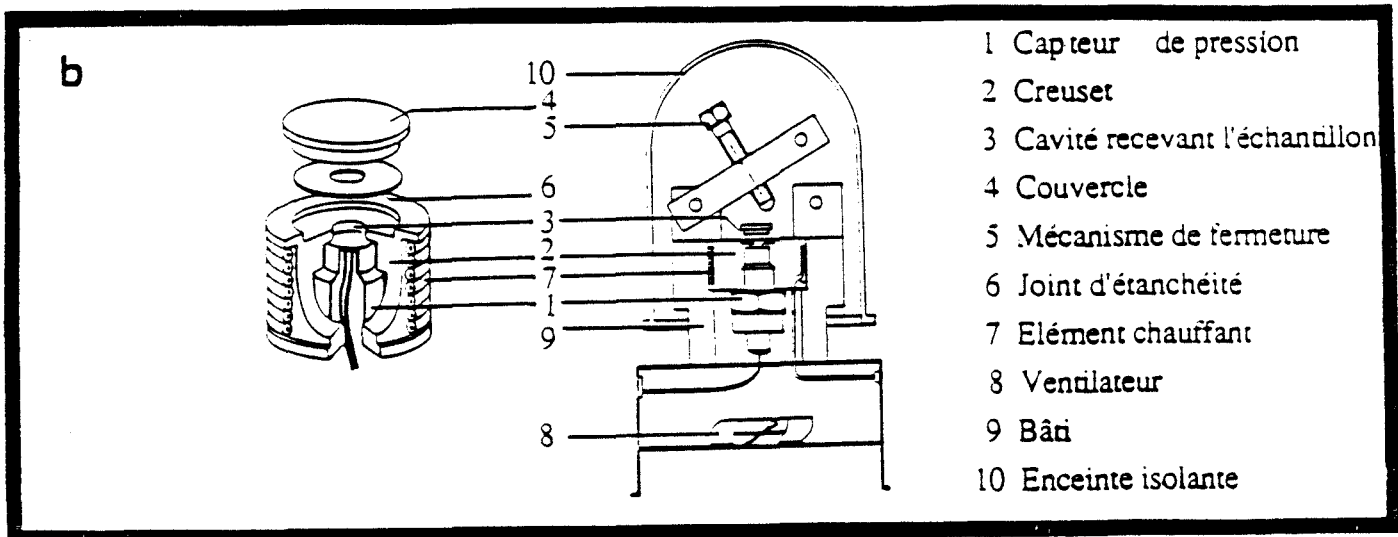
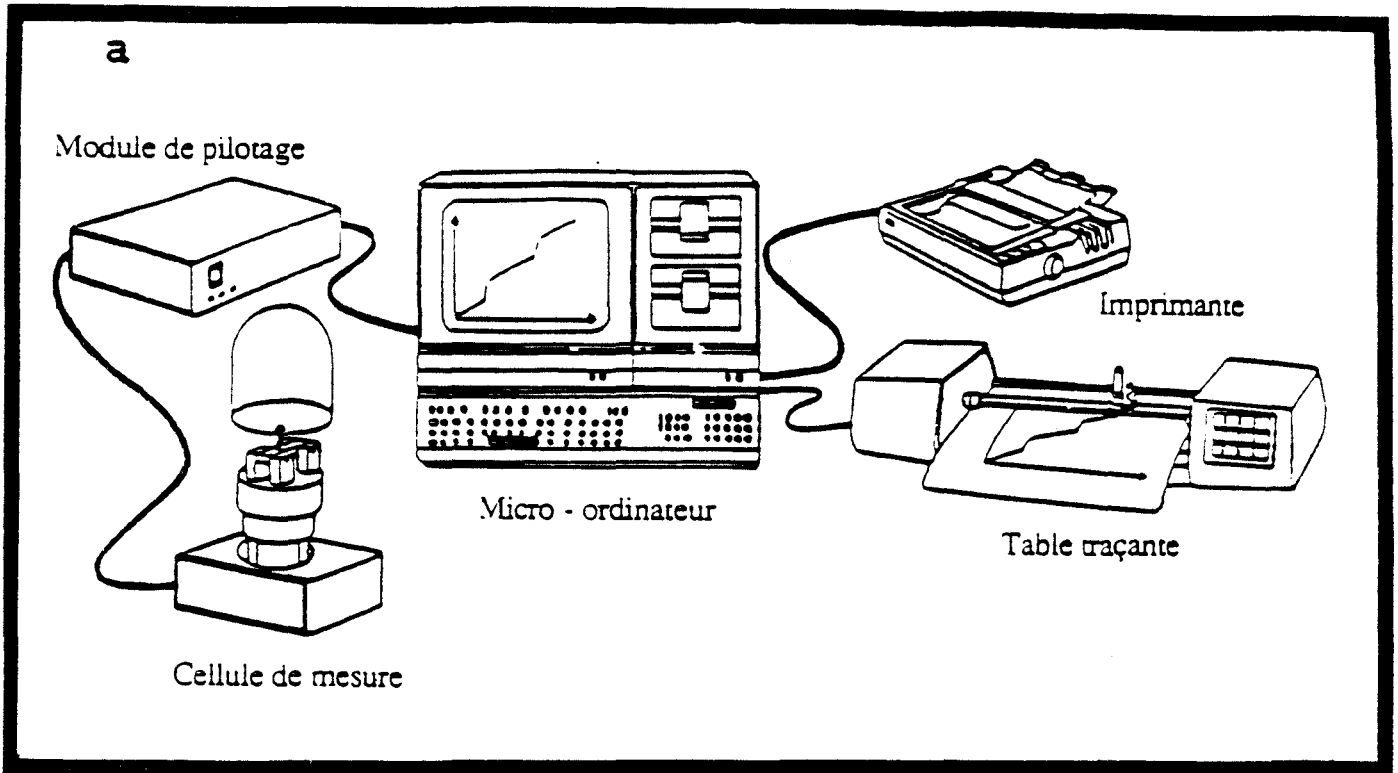


Figure III - 1 : a - Configuration générale du métabolémètre
b - Cellule de mesure Pression - température

cavité ; le capteur de pression est ici utilisé comme fond de la cavité. Trois différentes cellules Pression - Température correspondants à trois volumes de cavité différents (2, 10 et 20 mm³) sont actuellement disponibles au laboratoire. Le chauffage de la cellule est assuré par un élément chauffant bobiné autour du creuset ; la température est détectée à l'aide d'une résistance au platine située au voisinage immédiat de la cavité. Un ventilateur situé sous la cellule pression - température est utilisé pour le refroidissement. La cellule Pression - Température est placée sur un support en acier et isolée de l'extérieur par une enceinte thermique en verre. La cavité servant de réceptacle pour l'échantillon est fermée à l'aide d'un couvercle en acier solidaire d'un bras articulé muni d'un système mécanique à vis. L'étanchéité est assurée par un joint plat annulaire en étain.

III - 1 - 1 - 2 : Procédures de remplissage

III - 1 - 1 - 2 - a : Choix de la cellule

Le remplissage du produit dans la cavité est la partie la plus délicate d'une manipulation sur le métabolémètre. Après avoir confectionné le joint d'étanchéité et nettoyé la cellule, le corps étudié est introduit dans la cavité du métabolémètre ; le composé doit remplir complètement la cavité sans, pour autant, être en excès. Cette condition est d'autant plus facile à réaliser que le volume de la cavité est important, ce qui nous a conduit à utiliser la cellule de volume 20 mm³ pour les corps fluides (remplissage délicat) et celle de volume 10 mm³ pour les poudres cristallines (remplissage plus aisé).

III - 1 - 1 - 2 - b : Corps cristallins à température ambiante

Dans le cas où les corps étudiés sont, à température ambiante, sous forme cristalline, des petits cristaux sont introduits dans la cavité puis fondus et recristallisés ; cette opération est répétée jusqu'à ce que la cavité soit totalement remplie. L'éventuel excès de produit est ensuite raclé.

III - 1 - 1 - 2 - c : Corps fluides à température ambiante

Les corps fluides sont introduits dans la cavité à l'aide d'une micro-seringue (micro-seringue Drumond Scientific C° - Ziptrol). Si le composé est en léger excès, un ménisque convexe apparaît. Afin de ne pas le heurter lors de la fermeture de la cellule, il est préférable de déposer le joint avant l'introduction du produit ; de

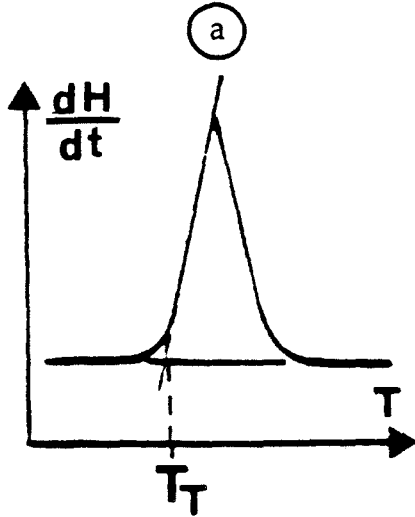
plus il est nécessaire d'utiliser un joint annulaire dont l'alésage intérieur est supérieur au diamètre de la cavité afin d'éviter l'éjection de produit hors de la cellule par un effet de capillarité (entre le joint et le rebord de la cavité). En outre l'utilisation de tels joints permet d'accroître le volume disponible au dessus de l'échantillon.

III - 1 - 1 - 3 : Procédures d'obtention des thermobarogrammes

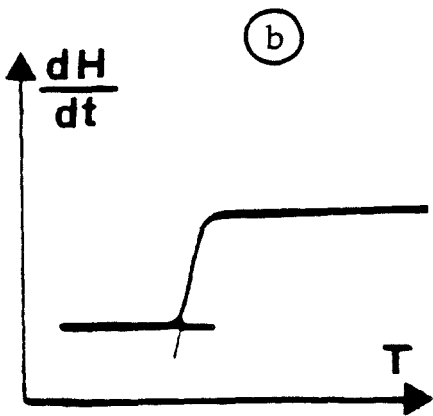
Actuellement, il est possible d'effectuer des mesures allant de - 50°C jusqu'à 240°C (température de fusion du joint d'étain) sur une plage de pression comprise entre 0 et 1200 bars. La vitesse de programmation de la température est comprise entre 0 et + 4°C/min pour le chauffage, 0 et - 4°C/mn pour le refroidissement. Des réseaux de thermobarogrammes sont alors obtenus en effectuant des cycles de chauffage et de refroidissement en modifiant les conditions initiales d'expérimentation (diminution, par serrage, du volume laissé libre entre l'échantillon et le couvercle). Dans le cas des transformations irréversibles, il n'est pas possible d'obtenir un réseau de thermobarogrammes et donc le diagramme d'état du corps étudié.

III - 1 - 2 : Analyseur Calorimétrique isobare

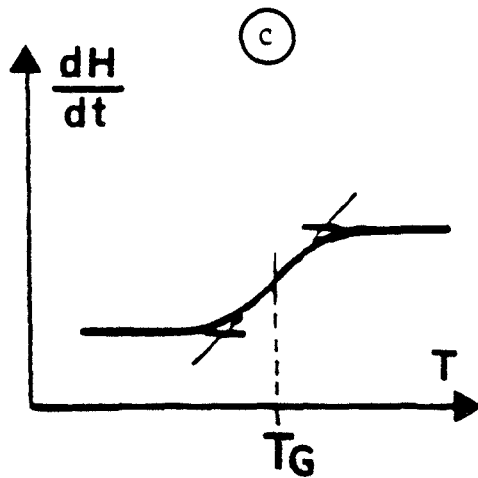
L'analyseur calorimétrique utilisé est un enthalpimètre différentiel (enthalpimètre D.S.C.7 Perkin Elmer). Cet appareillage est maintenant classiquement utilisé dans tous les domaines de la chimie et de la physique, particulièrement pour étudier les transformations physiques ou chimiques mettant en jeu des effets thermiques dans un matériau. Le principe essentiel de l'analyse enthalpique différentielle (A.E.D) consiste à mesurer le flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir, à la même température, un échantillon à analyser et une référence inerte. Sur les thermogrammes (enregistrements du flux de chaleur en fonction du temps), trois grands types de transitions mettant en jeu des effets thermiques peuvent être distingués (Figure III - 2) : les transitions du premier ordre s'accompagnant d'une chaleur latente, les transitions du deuxième ordre et transitions vitreuses caractérisées par un saut de capacité calorifique et les réactions chimiques [3] telles que polymérisation (réaction exothermique), oxydation ou décomposition (réaction endothermique). La gamme de température accessible s'étend de - 170°C (grâce à un dispositif de refroidissement à l'azote liquide) jusqu'à 727°C (1000 K). Afin d'éviter les échanges avec l'atmosphère, les échantillons sont préparés dans des capsules



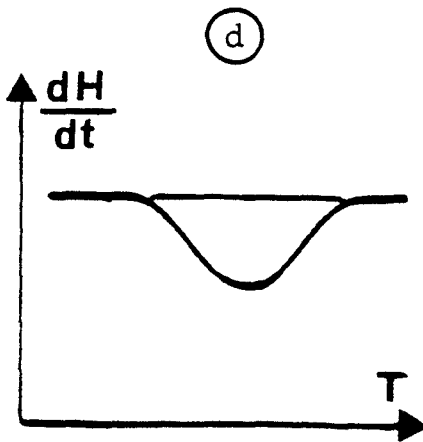
Transition du 1er ordre



Transition du second ordre



Transition vitreuse



Réaction chimique

Figure III - 2 : Effets thermiques obtenus par analyse enthalpique différentielle pour différentes transformations physico-chimiques [3].

scellées. Les expériences sont réalisées sur des échantillons de 4 mg environ à des vitesses de 4°C/min.

III - 1 - 3 : Analyseurs Spectrométriques

III - 1 - 3 - 1 : Spectrométrie Infra-Rouge

Les radiations infra-rouges constituent la partie du spectre électromagnétique dont les longueurs d'onde sont supérieures à celles du visible et inférieures à celles des ondes radio ultra courtes. Les molécules absorbent l'énergie de ces radiations en modifiant leur énergie de vibration. La représentation graphique du pourcentage d'énergie absorbée (ou transmise) par un échantillon, en fonction de la longueur d'onde (exprimée en microns) ou de la fréquence (exprimée en nombre d'ondes) par centimètre, constitue le spectre d'absorption ou de transmission infra-rouge. Il existe deux types de vibrations moléculaires : les vibrations d'allongement au cours desquelles deux atomes se rapprochent (allongement symétrique) et s'éloignent (allongement anti-symétrique) périodiquement le long de leurs axes communs et les vibrations de déformation au cours desquelles les angles entre les liaisons sont modifiés.

La spectrométrie infra-rouge est utilisée pour suivre l'avancement d'une réaction ou la purification d'une substance. L'interprétation des spectres est réalisée à l'aide de comparaisons empiriques de plusieurs spectres ou d'extrapolation de résultats observés sur des molécules plus simples [4]. Les études de Spectrométrie Infra-Rouge présentées dans ce mémoire ont été réalisées, au Laboratoire de Chimie Appliquée, à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (Perkin- Elmer M 1730) dans le but de suivre l'avancement des réactions chimiques. L'échantillon est dispersé dans du Bromure de potassium anhydre (KBr) puis pressé sous la forme d'une pastille. Le domaine spectral couvert est de 400 à 4000 cm^{-1} .

III - 1 - 3 - 2 : Spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire

La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire est généralement appliquée à l'identification de la structure des composés organiques. La substance de référence utilisée usuellement par les spectroscopistes est le Tétraméthylsilane (Si CH_3)₄ ; ce composé résonne du côté des champs forts. Son signal de résonance, enregistré au niveau du récepteur de l'appareil est affecté

arbitrairement de la valeur 0. La position du signal de résonance d'un proton appartenant à une autre espèce chimique que le Tétraméthylsilane (TMS) obéit à la théorie du déplacement chimique " δ " qui repose largement sur des bases empiriques. Le déplacement chimique δ est caractéristique du groupe fonctionnel auquel appartient le noyau ; il résulte à la fois de la configuration électronique autour du noyau observé et celle des atomes voisins [4]. Sa valeur s'exprime en parties par millions (ou ppm) et son échelle est graduée de la droite vers la gauche. Les spectres RMN ont été réalisés sur un spectromètre WP 60 MHz à transformée de Fourier, au centre commun de mesure du Laboratoire de Synthèse Organique dans le but d'identifier la structure de nos composés. Les échantillons ont été dissous dans l'acétone deutérée avec du Tétraméthylsilane comme référence. Les mesures sont faites sur une plage de fréquence comprise entre 2500 et 3250 HZ.

III - 2 : ETUDE D'UNE REACTION "SIMPLE"

Le but de cette étude préliminaire est, d'une part, de montrer la possibilité d'étudier par analyse thermobarométrique isochore, les réactions chimiques et d'autre part, de vérifier les calculs de prédictions des thermobarogrammes de réactions chimiques. La recherche d'une réaction "adéquate" s'avère donc nécessaire.

III - 2 - 1 : Choix de la réaction chimique

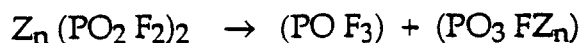
III - 2 - 1 - 1 : Contraintes expérimentales

Tout d'abord, la réaction chimique doit être du type thermique et susceptible d'avoir lieu, sous pression, entre 60°C et 200°C. De plus, la réaction ne doit faire intervenir que des constituants non corrosifs et non toxiques en phases condensées, et doit se produire sans aucun dégagement gazeux. D'autre part, pour des commodités de remplissage, il est souhaitable que les réactifs soient sous forme d'une solution fluide. Outre ces restrictions, il apparaît absolument nécessaire de connaître toutes les données thermodynamiques de tous les constituants mis en jeu dans le calcul théorique (coefficients de dilatation thermique et de compressibilité isotherme des réactifs et des produits, caractéristiques de la transformation).

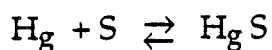
III - 2 - 1 - 2 : Nature de la réaction chimique

En dépit d'une étude bibliographique importante, il ne nous a pas été possible de déterminer une réaction chimique répondant à tous les critères. Cependant, plusieurs réactions satisfont certaines des exigences : état fluide, domaine convenable de pression et de température ; ce sont (entre autres) :

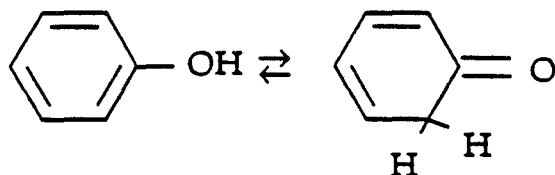
- la décomposition du fluorophosphate de Zinc :



- la formation de sulfure de mercure à partir du soufre et du mercure :



- la transformation du phénol en cyclohexadiénone :



- la transformation de l'acide maléïque en anhydride maléïque.



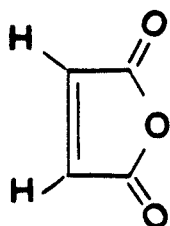
Après plusieurs essais sans succès, d'analyse thermobarométrique isochore sur l'ensemble de ces réactions chimiques à cause de la quantité limitée de produit (cas de la décomposition du fluorophosphate de Zinc) ou du caractère corrosif (cas de la réaction du soufre sur le mercure) ou toxique (cas de la transformation du phénol en cyclohexadiénone) des composés, notre choix s'est finalement fixé sur la déshydratation de l'acide maléïque en anhydride maléïque.

L'acide maléïque et l'anhydride maléïque constituent avec l'acide fumarique, un même groupe de composés organiques caractérisé par deux

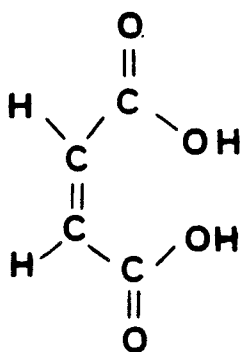
fonctions carbonyles et un même nombre d'atomes de carbones (Schéma III - 1).
Les autres appellations de ces composés sont :

- pour l'anhydride maléïque : le 2 - 5 - furandione
- pour l'acide maléïque : l'acide cis - butenedioïque et
- pour l'acide fumarique : l'acide trans-butenedioïque [4].

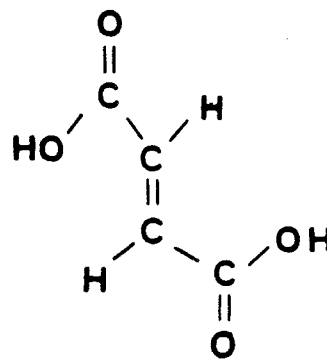
L'acide maléïque, l'acide fumarique ainsi que l'anhydride maléïque ont été préparés et caractérisés pour la première fois par Pelouze [5] qui, en 1834, a obtenu ces composés en chauffant l'acide malique.



anhydride maléïque



acide maléïque



acide fumarique

III - 2 - 1 - 3 : Propriétés physiques

Une bibliographie très dispersée et variée a permis de collecter certaines propriétés physiques et thermiques de ces trois espèces chimiques (Tableau III - 1). La différence des propriétés physiques entre l'acide maléïque et l'acide fumarique reflète la différence entre les systèmes cis-éthyléniques et trans-éthyléniques.

Propriétés physiques	acide fumarique	acide maléïque	anhydride maléïque	références
Température de fusion, °C	300	134 - 134,5	52	6, 7
Température d'ébullition, °C	-	138 dec	202	7
Volume molaire, cm ³ /mole	79	81	-	8
Chaleur de formation, kcal/mole	- 193,84	- 188,95	- 112,43	9, 10
Chaleur de fusion, kcal/mole	-	-	3,26	6, 11
Chaleur d'hydrolyse, kcal/mole	-	-	- 8,33	12
Densité, g/cm ³	1,63	1,59	1,31	13
Coefficient de dilatation thermique α en phase cristalline, K ⁻¹	-	1,5910 ⁻⁴	-	14
Coefficient de compressibilité χ en phase cristalline, m ² N ⁻¹	-	1,810 ⁻¹⁰	-	14

Tableau III - 1 : Quelques propriétés physiques de l'acide fumarique, l'acide maléïque et l'anhydride maléïque.

III - 2 - 1 - 4 : Propriétés chimiques

Alors que l'acide maléïque se déshydrate en anhydride maléïque, à pression atmosphérique, en chauffant à une température comprise entre 140 et 160°C, l'acide fumarique ne se déshydrate qu'à partir de 300°C [15]. Cette déshydratation peut être obtenue à plus basse température en utilisant des procédés chimiques ou physiques pour favoriser le départ d'eau (pompage sous vide) ; ainsi, la transformation de l'acide maléïque en anhydride maléïque peut être obtenu sous vide, à 100°C [15].

III - 2 - 2 : Résultats Expérimentaux

III - 2 - 2 - 1 : Analyse Thermobarométrique isochore

La transformation de l'acide maléïque en anhydride maléïque a été étudiée par Analyse Thermobarométrique Isochore. Un exemple de thermobarogrammes est présenté sur la Figure III - 3 ; la courbe comporte :

- un tracé horizontal sans augmentation de pression (partie a),

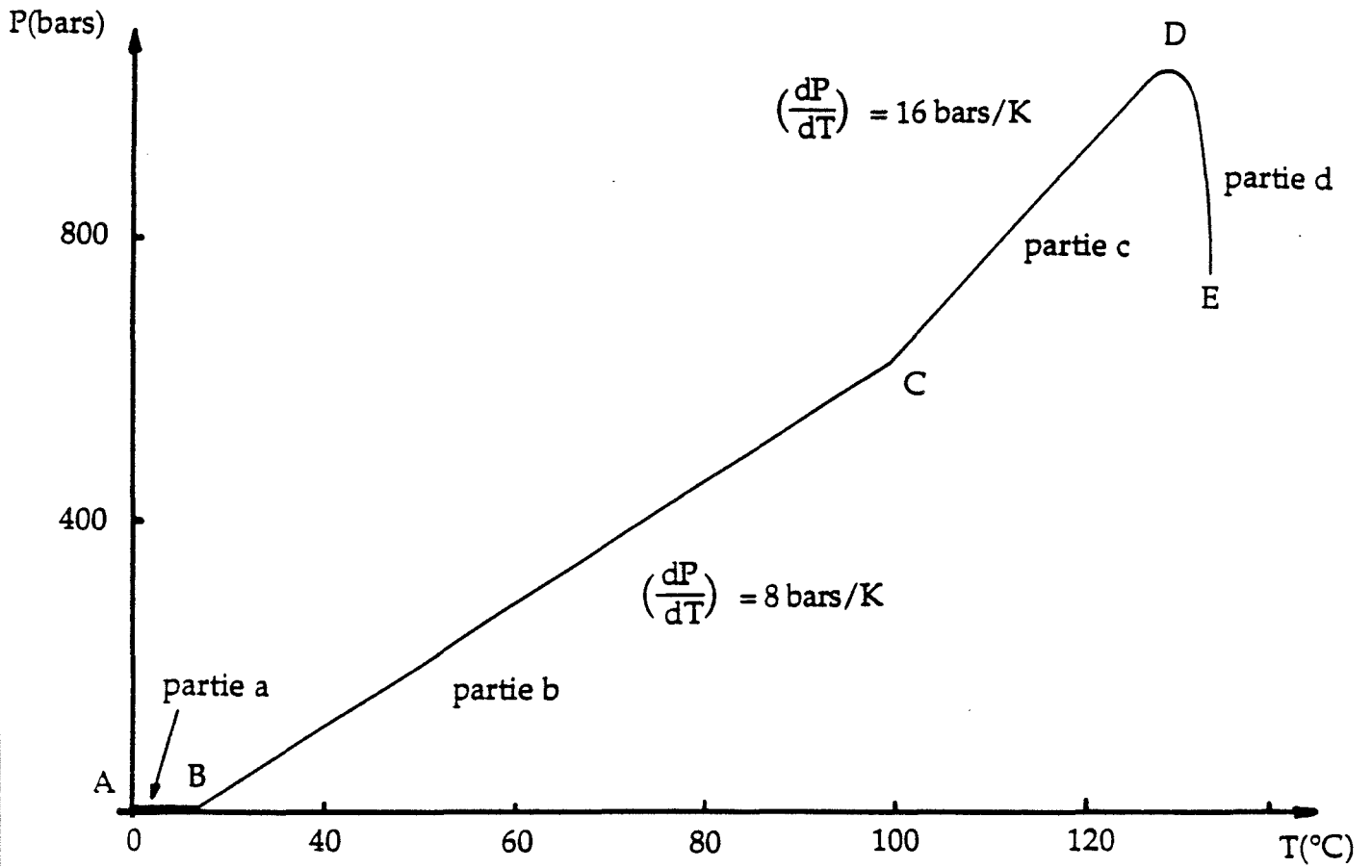


Figure III - 3 : Thermobarogramme d'analyse thermobarométrique isochore correspondant au chauffage de l'acide maléique.

- une augmentation progressive de pression entre 30°C et 100°C (partie b),
- un changement de pente vers 100°C suivi d'une augmentation linéaire de pression jusqu'à 130°C (partie c) et
- une décroissance non linéaire de pression entre 134 et 150°C (partie d).

Les thermobarogrammes présentent toujours quatre parties distinctes caractérisées par des changements de pente très nets ; la partie d correspond à une chute non linéaire de pression. Les valeurs moyennes obtenues pour les différentes pentes caractéristiques des thermobarogrammes sont représentées sur la Figure III - 3.

L'analyse thermobarométrique isochore a donc permis d'observer une transformation, vers 100°C, sur l'acide maléïque. La caractérisation de cette transformation nécessite des études par d'autres techniques expérimentales.

III - 2 - 2 - 2 : Analyse Enthalpique Différentielle

Afin de détecter la transformation de l'acide maléïque en anhydride maléïque et de déterminer l'énergie de transformation, un échantillon d'acide maléïque a été étudié par analyse enthalpique différentielle. Le thermogramme obtenu (Figure III - 4) ne présente qu'un seul pic vers 135°C. Ce pic est attribué à la fusion de l'acide maléïque ($\Delta H_{\text{fusion}} \cong 10 \text{ kcal mole}^{-1}$). Aucun phénomène traduisant la transformation de l'acide maléïque n'a été observé par cette méthode, nous avons donc fait appel à une autre technique expérimentale.

III - 2 - 2 - 3 : Spectrométrie par Résonance Magnétique Nucléaire

Dans le but de caractériser la partie comprise entre 100°C et 130°C du thermo-barogramme de la Figure III - 3, une analyse spectrométrique (R.M.N) a été effectuée sur des échantillons prélevés en fin d'analyse thermobarométrique vers 130°C ; l'ouverture de la cellule (Pression - Température) permet, à cette température, l'évaporation de l'eau condensé et par suite la stabilité du produit de la réaction : l'anhydride maléïque. Le spectre obtenu permet d'identifier (Figure III - 5) :

- un pic à 7,35 ppm correspondant aux hydrogènes éthyléniques de l'anhydride maléïque [16]

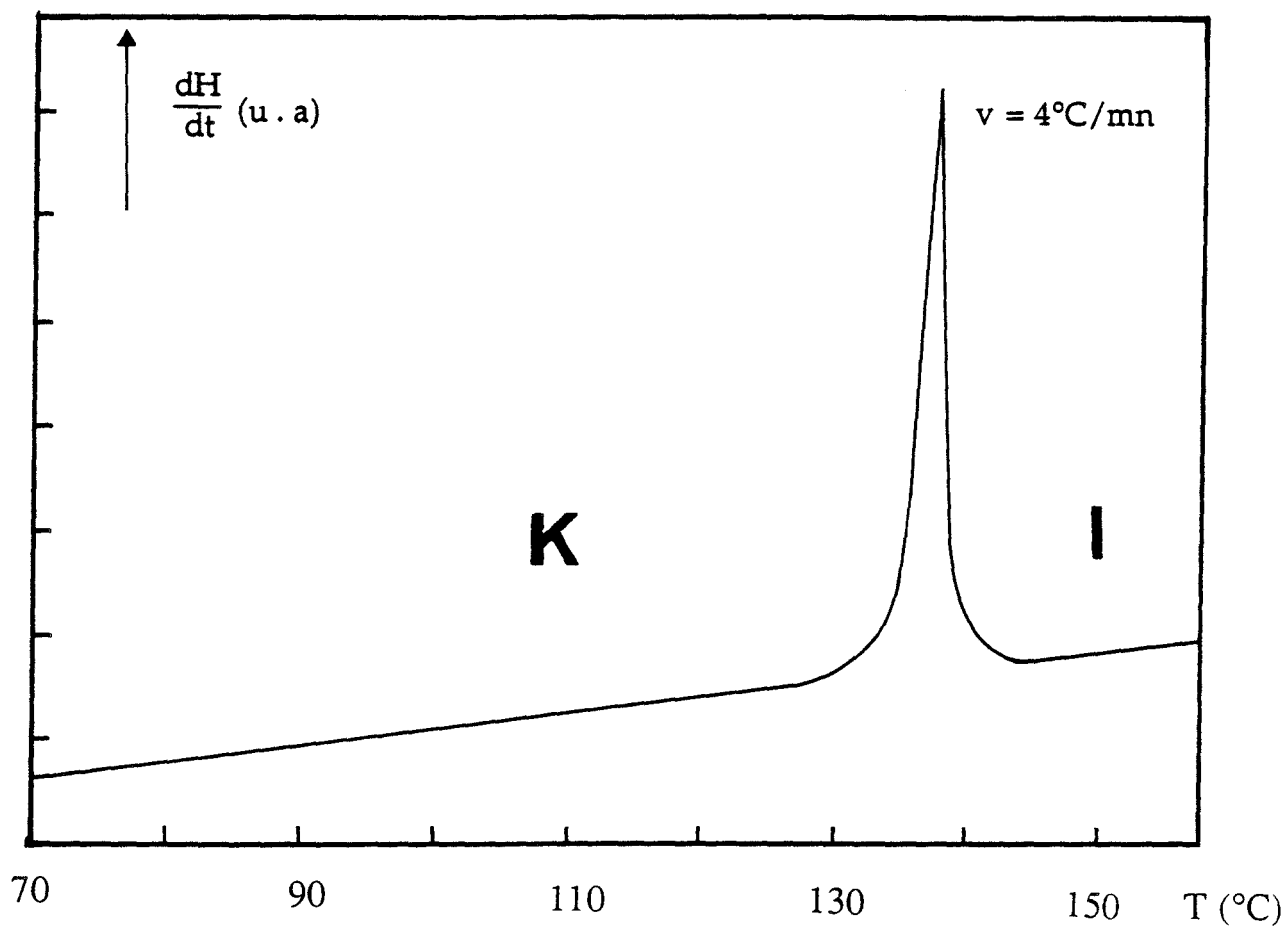


Figure III - 4 : Thermogramme d'analyse enthalpique différentielle correspondant au chauffage de l'acide maléique

- un pic, plus intense, à 6,41 ppm correspondant aux hydrogènes éthyléniques de l'acide maléïque [16]
- un signal arrondi à 4,93 ppm attribué aux hydrogènes mobiles : hydrogènes des groupes carboxyliques de l'acide maléïque et ceux de l'eau libérée [16]. En effet l'intégration relative de chacun des signaux (Tableau III - 2) montre que l'aire du signal C correspondant aux hydrogènes mobiles, est égale à la somme des aires des deux signaux A et B correspondants aux hydrogènes éthyléniques (de l'acide maléïque et de l'anhydride maléïque).
- un massif vers 2 ppm correspondant à l'acétone deutérée [16] utilisée, comme solvant, pour dissoudre l'échantillon.

L'étude spectroscopique par Résonance Magnétique Nucléaire d'un échantillon issu d'analyse thermobarométrique isochore vers 130°C a donc permis de montrer que l'acide maléïque s'est effectivement transformé sous l'effet de la température et en volume clos et que cette transformation correspond à une déshydratation.

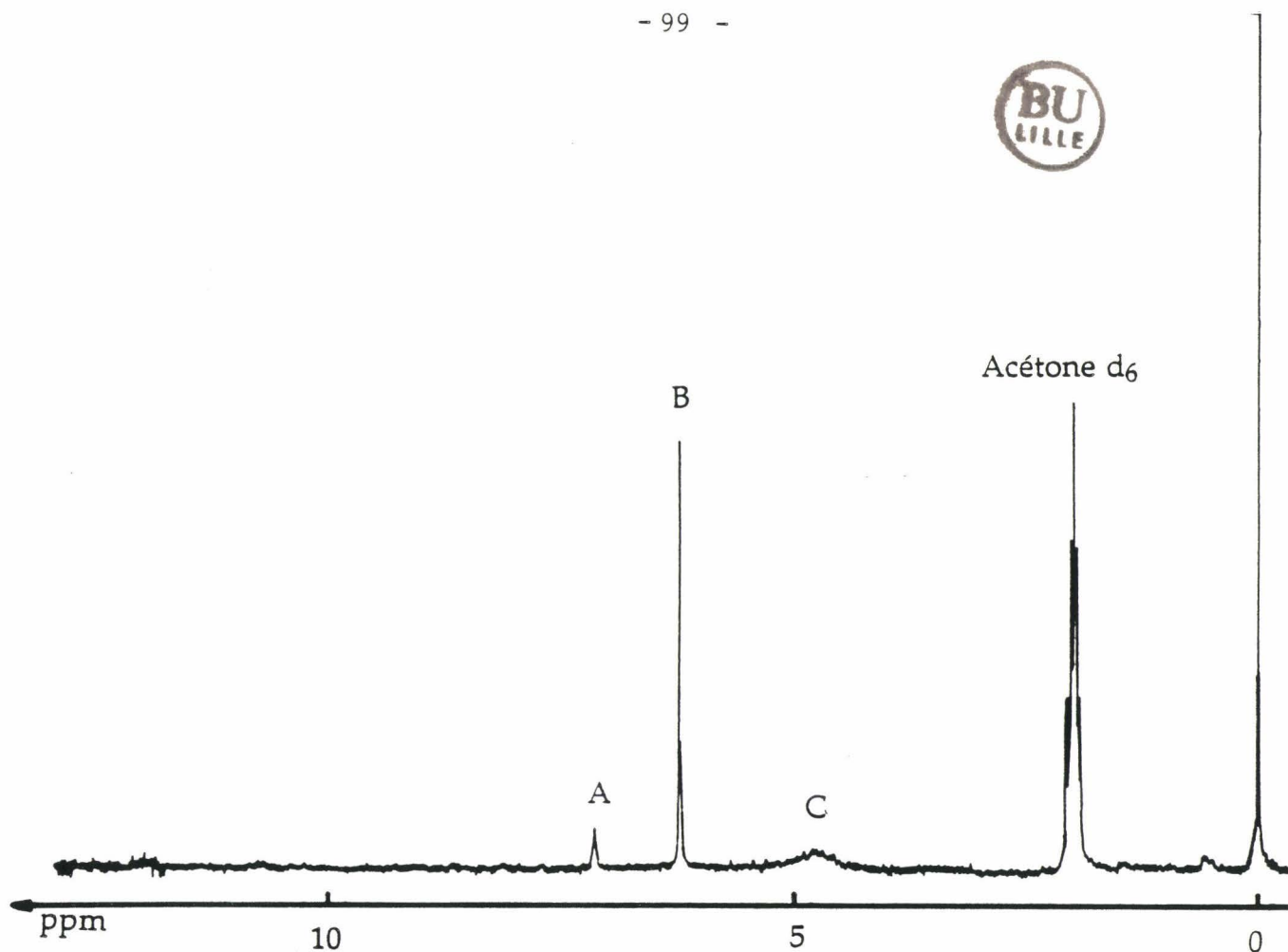


Figure III - 5 : Spectre RMN d'un échantillon issu d'analyse thermobarométrique isochore et prélevé à 130°C.

Signaux	déplacement chimique δ ppm	ASPECT	INTEGRATION RELATIVE DES SIGNAUX	INTERPRETATION
A	7,35	SINGULET	0,276	H éthyléniques de l'anhydride maléïque
B	6,41	SINGULET	1,724	H éthyléniques de l'acide maléïque
C	4,93	APLATI	2	H carboxyliques de l'acide maléïque et ceux de l'eau libérée

Tableau III - 2 : Attribution des différents pics observés par analyse spectrométrique RMN sur un échantillon issus d'analyse thermobarométrique isochore et prélevé à 130°C.

III - 2 - 3 : Interprétation des thermobarogrammes et discussion

Compte tenu des résultats obtenus par Spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire, le thermobarogramme de la Figure III - 3 peut être interprété comme suit :

- la partie AB correspond à l'expansion de l'acide maléïque (dans sa phase cristalline) dans la cavité, remplissant le volume libre compris entre l'échantillon et le couvercle (ligne de base) ;
- la partie BC correspond à la dilatation de l'acide maléïque dans sa phase cristalline ;
- la partie CD est attribuée à la réaction chimique d'équilibre permettant la déshydratation de l'acide maléïque. Les trois espèces chimiques : l'acide maléïque en phase cristalline, l'anhydride maléïque en phase liquide et l'eau en phase liquide condensée (les Pression P_c et Température T_c du point critique de l'eau sont, respectivement, 225 bars et 400°C [17]), sont alors présentes ;
- la partie DE du thermobarogramme, correspond à une éjection de la cellule des espèces chimiques présentes sous pression ; il est, en fait, difficile d'obtenir avec les cellules utilisées une bonne étanchéité pour des pressions supérieures à 1000 bars.

Compte tenu du fait que la transformation chimique de l'acide maléïque a lieu sous pression atmosphérique vers 160°C, on pouvait espérer déplacer la partie CD du thermobarogramme correspondant à la réaction chimique vers les hautes températures, donc pour des basses pressions, dans le but de voir une variation totale de pression $(\Delta P)_V$ due à la réaction chimique. Cependant, la fusion de l'acide maléïque qui a lieu à 134°C sous pression atmosphérique aurait masqué tout autre phénomène.

Par analyse thermobarométrique isochore, la déshydratation de l'acide maléïque qui ne peut avoir lieu sous pression atmosphérique qu'à partir de 134°C (dans sa phase liquide), a pu être observée sous pression à partir de 100°C (dans sa phase cristalline). La pression a donc eu pour effet d'initier la réaction.

L'analyse thermobarométrique isochore convient donc pour la détection et l'étude des réactions chimiques de types thermiques. Cependant, l'interprétation des thermobarogrammes n'est pas toujours évidente et doit être entreprise avec

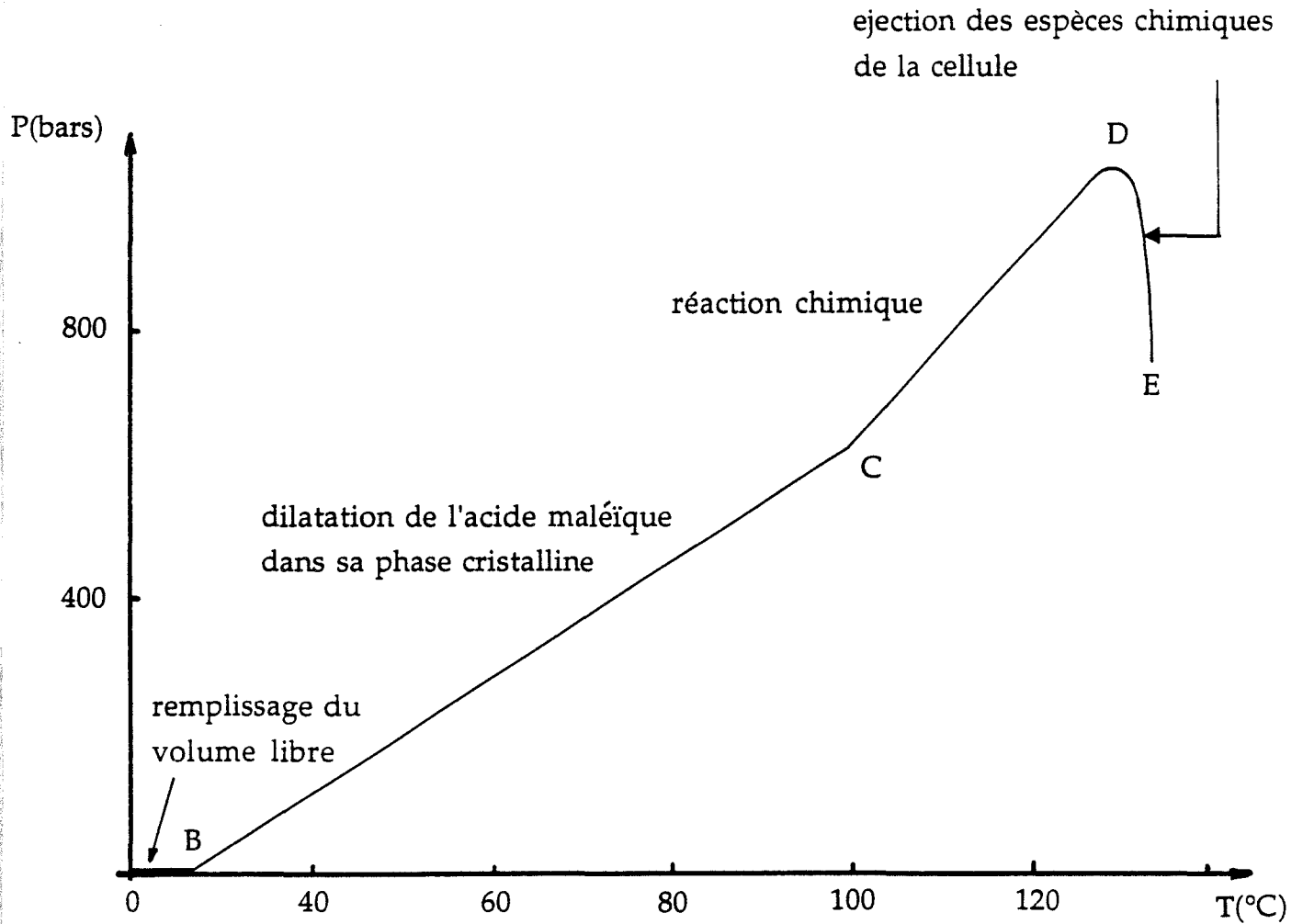


Figure III - 3 : Interprétation du thermobarogramme d'analyse thermobarométrique isochore correspondant au chauffage de l'acide maléïque.

prudence ; des méthodes d'identification supplémentaires doivent parfois être utilisées pour justifier et analyser les phénomènes observés.

III - 2 - 4 : Exploitations des thermobarogrammes

Les coefficients α et χ de l'acide maléïque, en phase cristalline, valent respectivement : $1,59 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ et $1,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ [14]. La valeur expérimentale de la pente hors transformation est de 8 bars K^{-1} (partie BC) est en bon accord avec la

valeur calculée à partir de la relation théorique $8,8 \text{ bars K}^{-1}$:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{ht} = \frac{\alpha}{\chi}$$

L'expression de la pente lors d'une réaction chimique (partie CD) fait intervenir les coefficients thermodynamiques des différents constituants en présence. Les coefficients α et χ de l'eau en phase liquide valent $2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ et $4,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ [18]. Aucune valeur numérique des coefficients thermodynamiques α et χ n'est connue pour l'anhydride maléïque en phase liquide, ainsi, pour le calcul de la valeur de cette pente, ont été utilisée des valeurs moyennes de ces coefficients pour les composés organiques en phase liquide ; soit respectivement $4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ et $5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$. Les valeurs respectives des variations d'entropie ΔS et de volume ΔV dues à la réaction de déshydratation de l'acide maléïque sont $26,25 \text{ cal mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [12] et $2 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$ [8]. Un calcul approché de la valeur de cette pente à l'équilibre est alors 15 bars K^{-1} . Il y a bon accord avec la valeur expérimentale relevée sur le thermobarogramme : 16 bars K^{-1} . La valeur numérique de cette pente, -due à la réaction chimique, est inférieure à celle observée en général lors des transitions du premier ordre ($20 < \left(\frac{dP}{dT}\right)_{transition} < 60 \text{ bars K}^{-1}$ [1]). Après le point D ($P > 1000 \text{ bars}$), il y a ejection du produit hors de la cellule ; il n'est donc pas possible de comparer $(\Delta P)_T^{exp} = 480 \text{ bars}$ à la valeur $(\Delta P)_T^{th} \cong 700 \text{ bars}$ prévue par notre modèle théorique.

III - 2 - 5 : Conclusion :

Cette première étude entreprise sur la transformation de l'acide maléïque en anhydride maléïque a montré la possibilité d'étudier les réactions chimiques par

analyse thermobarométrique isochore. Il a aussi été démontré que la déshydratation peut apparaître pour des températures inférieures à 130°C mais pour des pressions supérieures à 600 bars, indiquant que la pression initie la réaction chimique. De plus, le modèle théorique utilisé convient pour la modélisation des thermobarogrammes dans le cas des réactions chimiques thermiques.

Associée à l'ensemble des résultats acquis précédemment, notre étude montre que l'analyse thermobarométrique est une méthode bien adaptée à la détection des transformations physiques et des réactions chimiques et qu'elle peut, dans la plupart des cas, apporter une contribution importante dans la compréhension des phénomènes. Il resterait alors à appliquer cette méthode d'analyse thermobarométrique isochore à l'étude d'un cas complexe de réactions chimiques. Nous avons choisi l'étude des transformations chimiques dans la matière colloïdale.

III - 3 : APPLICATION DE L'ANALYSE THERMOBAROMETRIQUE ISOCHORE AUX SOLUTIONS COLLOIDALES : LES GELS ET COACERVATS DE POLYPHOSPHATES

Après avoir vérifié la validité du modèle théorique permettant la prédiction des thermobarogrammes dans le cas d'une réaction chimique "simple", l'analyse thermobarométrique a été appliquée à des cas plus complexes. Dans le cadre d'une collaboration avec le Professeur P. Vast, nous nous sommes intéressé aux cas des réactions chimiques dans les gels et coacervats de polyphosphates classés usuellement dans les matériaux à l'état colloïdal.

III - 3 - 1 : Notions générales sur les colloïdes et les polyphosphates

III - 3 - 1 - 1 : L'état colloïdal

La notion d'état colloïdal a été introduite en chimie par T. Graham en 1861 [19]. En étudiant la vitesse de diffusion des corps dissous à travers une membrane poreuse, Graham constate qu'un sel d'une solution ordinaire (chlorure de sodium) traverse rapidement la membrane, alors que la matière dissoute dans une solution de gélatine, de gomme arabique ou d'albumine ne

traverse pas cette membrane poreuse. C'est ainsi que Graham donne la première définition approximative des colloïdes : "ce sont des corps amorphes incapables de dialyser [19]. L'une des propriétés les plus importantes des colloïdes est de former avec certains liquides, en particulier avec l'eau, des mélanges liquides en apparence homogènes appelés sols ou solutions colloïdales. Celles -ci jouent un rôle particulièrement important dans matière vivante dont elles en constituent la partie essentielle. Ce sont les seules substances capables de donner des parois semi-perméables rendant possible les phénomènes vitaux qui reposent sur des échanges de cellule à une autre par osmose [20].

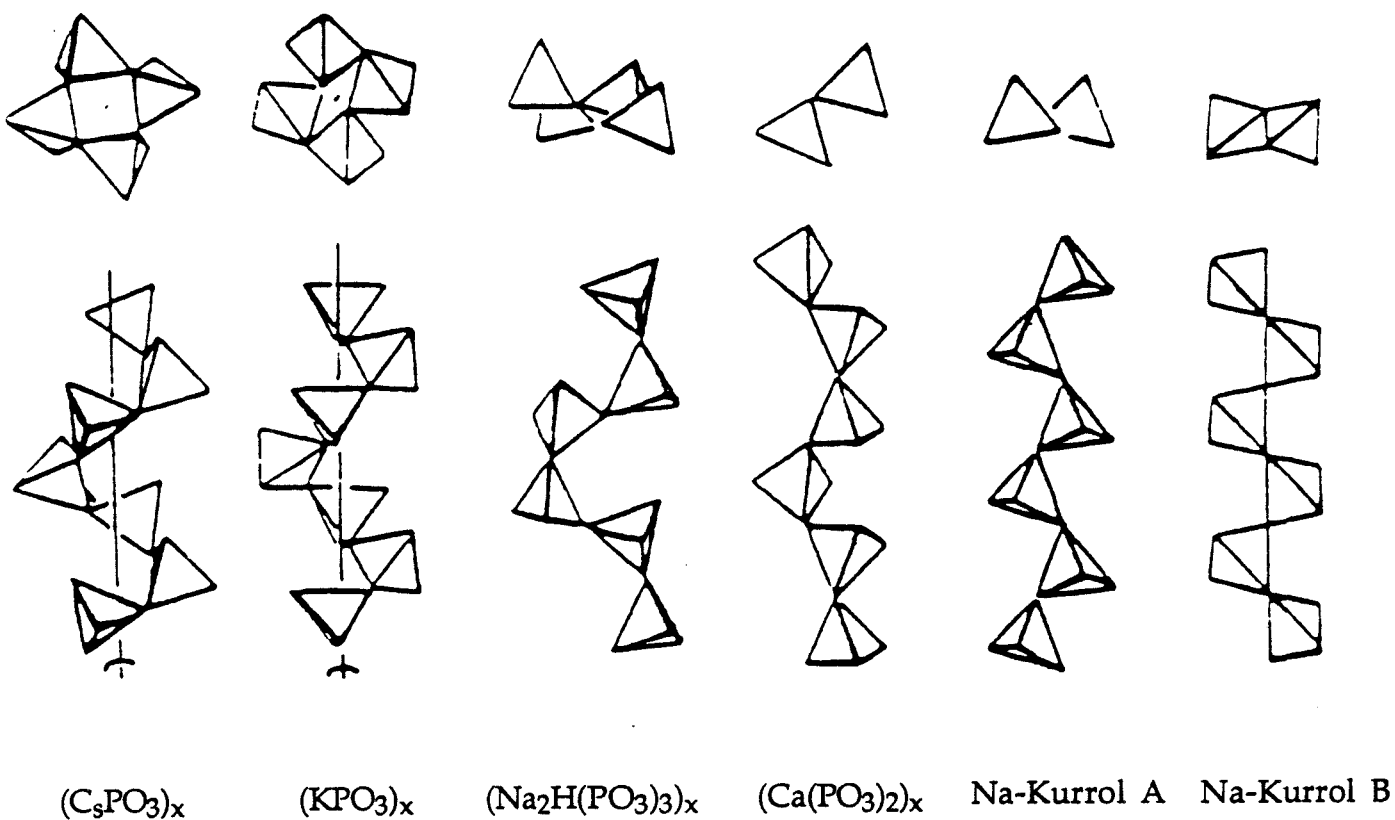
Parmi tous les systèmes physico - chimiques pouvant être classés dans la matière colloïdale et susceptibles d'intéresser l'industrie, sont étudiés au Laboratoire des Matériaux Organiques issus de la distillation du pétrole : les bitumes, qui présentent lors des cycles thermiques des transformations physiques pouvant être assimilées à des transitions de phase [21] et des matériaux minéraux : des gels et coacervats de polyphosphates, qui présentent des transformations chimiques très complexes ; ce sont ces derniers systèmes qui font l'objet de notre travail.

III - 3 - 1 - 2 : Les gels et coacervats de polyphosphates

III - 3 - 1 - 2 - 1 : Les polyphosphates

Les polyphosphates sont des composés obtenus par condensation d'un nombre plus ou moins important d'ions orthophosphoriques PO_4^- . Les atomes de ces ions sont disposés selon un tétraèdre régulier dont le centre est occupé par l'atome de phosphore P, les oxygènes O étant au sommet du tétraèdre.

A l'état solide, ils se présentent sous forme d'assemblages en chaînes hélicoïdales ; les cations associés sont coordonnés aux oxygènes des chaînes. Les différences entre les structures s'expliquent par la forme et la périodicité de l'hélice. A titre d'exemple, la représentation de quelques phosphates condensés sera donnée sur le Schéma III - 2 [22]. En solution, il apparaît que cette structure hélicoïdale est conservée, mais comme pour toute structure polymérisée, un phénomène d'enroulement en pelotes s'y ajoute [23].



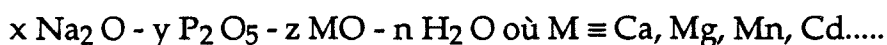
Shéma III - 2 : Structures de quelques polyphosphates [22]

Les différences entre les structures s'expliquent par la forme et la périodicité de l'hélice.

Les polyphosphates constituent un chapitre important de la chimie des solides. Il va sans dire qu'en solution, compte tenu des réactions d'hydrolyse des chaînes phosphatées, la chimie de ces systèmes est compliquée et fait appel, non seulement aux réactions acide - base et réactions de complexation, mais aussi à la chimie des polymères en solution ; en effet, à partir des solutions de polyphosphates, il est aisé d'obtenir des gels et coacervats de polyphosphates.

III - 3 - 1 - 2 - 2 : Les coacervats

C'est en 1929 que Bungenberg De Jong et Kruyt [24] introduisent le terme de coacervation pour définir les phénomènes observés avec les colloïdes hydrophiles en solution aqueuse. La coacervation est définie comme étant la séparation de phase d'une solution aqueuse de polymères en deux phases, l'une riche en colloïdes donc plus dense, c'est le coacervat, l'autre pauvre en colloïde, c'est le liquide d'équilibre. Tel est le cas des systèmes de polyphosphates :



x, y et z étant des quantités déterminées à la préparation.

Les polyphosphates se présentent, en solution, sous la forme de pelotes chargées négativement et emprisonnant des molécules d'eau. Par ajout de cations, la diminution de l'intensité des répulsions provoque une diminution des dimensions des pelotes et le rejet des molécules d'eau à l'extérieur ; le sol se sépare en coacervat et en liquide d'équilibre.

Notons enfin que la coacervation est utilisée depuis fort longtemps, notamment en pharmacie pour l'encapsulation de particules en suspension dans une solution aqueuse [25].

III - 3 - 1 - 2 - 3 : Les gels

Les gels sont connus depuis 1830, date à laquelle Rose a synthétisé, pour la première fois, les "gels" d'oxyde de titane [26]. Ce n'est que trente ans après que Thomas Graham [19] introduit le terme de "gel" désignant toutes "les formes solides" des colloïdes. Il est généralement admis qu'un gel est un état mi-solide, mi-liquide, dans lequel les particules colloïdales constituent la structure cohérente interpénétrée d'un liquide. Jordan Lloyd [27] débute son article concernant la structure des gels par ces mots : "l'état colloïdal, le gel, est plus

facile à reconnaître qu'à définir", rendant ainsi compte de la difficulté de donner une définition claire et précise de ces états. Dans de tels systèmes, de fortes interactions existent entre les particules solides et la phase liquide, ce qui donne au gel une certaine consistance qui peut varier du simple fluide visqueux au solide moyennement rigide. Cet état, le gel, est très répandu dans la nature et recouvre une grande diversité de formes. Ainsi, par exemple, sont classées dans cette catégorie d'état de la matière de nombreuses gelées alimentaires, pharmaceutiques ou certains types de sols argileux.

Deux catégories principales de gels peuvent être distinguées :

- les gels chimiques : il s'agit d'un milieu homogène formé d'un réseau polymérique réticulé tridimensionnel, entre les mailles duquel le liquide est emprisonné. Ces gels font donc intervenir de véritables liaisons chimiques qui assurent la cohésion du système [28] ;

- les gels physiques, dont les jonctions ne résultent pas d'une réaction chimique mais de la formation de domaines organisés de petite taille ($\cong 10$ nm) assimilés à des microcristaux [28]. En effet, lorsqu'un sol renferme des particules colloïdales ayant tendance à se lier, la collision de ces particules donne naissance à des agrégats ramifiés. Si le processus se poursuit jusqu'à mobilisation totale du liquide, le sol se transforme en gel. Ces gels sont constitués par des particules fibreuses (bâtonnets, rubans, sphères) dont la stabilité est assurée par des forces de Van der Waals. Les gels de polyphosphates étudiés sont rangés dans cette catégorie.

III - 3 - 1 - 3 : Applications

Les gels et coacervats de polyphosphates présentent un intérêt croissant dans l'obtention de revêtements utilisables dans la protection contre l'oxydation [29]. Ils peuvent être utilisés soit tels quels, soit après transformation en verres ou vitro-céramiques. Leur champ d'application ne cesse pas de s'élargir, il va de l'orthopédie à la dentisterie en passant par la stomatologie. Ils sont, d'autre part, bien connus pour leur intérêt en génie biologique et biomédical [26]. Il a été récemment montré qu'ils présentent aussi un rôle liant dans les composites Céramique - Métal [30].

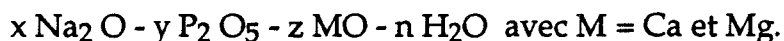
III - 3 - 2 : Composés étudiés

III - 3 - 2 - 1 : Objectifs

La mise au point de nouvelles applications pour les gels et coacervats de polyphosphates nécessite une approche physico - chimique de ces systèmes qui ont été très peu étudiés jusqu'à présent. Les études expérimentales que nous avons entreprises s'inscrivent dans le cadre général de cette approche. Dans les années 70, Kanazawa a étudié les coacervats de calcium, d'aluminium et de magnésium [31 - 34] dans le but de clarifier les processus de leur dissolution à l'aide de mesures de viscosité principalement. Ces études ont permis la mise en évidence des structures en pelotes des chaînes phosphatées. Plus récemment, des études calorimétriques réalisées par Anne-Marie Bera [29] et spectrométriques entreprises par Lionel Montagne [30] ont été développées au laboratoire de Chimie Appliquée à l'Université de Lille. Ces études ont pour but d'étudier les processus de gélification et de coacervation et permettent de proposer divers modèles structuraux ; elles ont conduit à la mise au point de nouvelles applications industrielles.

A notre connaissance, aucune étude sous pression n'a été effectuée sur ces composés. Nous avons en collaboration avec le Professeur P. Vast, tenté d'étendre le champ d'investigation de ces milieux colloïdaux à l'aide d'une méthode thermodynamique faisant intervenir la pression comme paramètre d'étude : l'analyse thermobarométrique, dans le but d'expliquer le comportement des réactions chimiques sous pression des polymères minéraux en solution.

Les différents gels et coacervats qui nous ont été fournis ont été synthétisés à partir du sel de Graham [35]. Ils font partie des systèmes :



III - 3 - 2 - 2 : Les coacervats de polyphosphates

Les coacervats de polyphosphates utilisés pour ce travail sont préparés à partir de solutions de polyphosphates de sodium. Ces polyphosphates ou "sel de Graham" sont constitués d'un mélange de phosphates linéaires dont la longueur de chaîne moyenne est de l'ordre de 25 unités "PO₃" [26] ; la longueur de chaîne peut varier selon la provenance commerciale. Ils contiennent également, mais

en proportions plus faibles, des espèces cycliques ou à plus courtes chaînes. La réaction de coacervation est provoquée par addition, à cette solution de sel de Graham, une solution d'un cation bivalent ou multivalent appelé cation formateur. Le coacervat se forme instantanément et précipite en une phase huileuse qui se sépare d'un "surnageant". Seules les longues chaînes de polyphosphates précipitent sous forme de coacervats. Les chaînes phosphatées plus courtes et les cycles restent par contre dans le surnageant. La coacervation permet ainsi la ségrégation des longues chaînes phosphatées du sel de Graham initial.

Les coacervats que nous avons utilisés sont constitués de polyphosphates doubles, de sodium et du cation formateur ; ils sont alors nommés selon la nomenclature suivante "CMNa". C pour Coacervat, M pour le cation formateur et Na pour sodium. Nous nous sommes, en effet, intéressés aux coacervats suivants :

- coacervat de calcium - sodium "CCaNa" : $0,6 \text{ Na}_2 \text{O} - 3 \text{ P}_2 \text{O}_5 - 2,4 \text{ CaO} - n \text{ H}_2\text{O}$

- coacervat de magnésium - sodium "CMgNa" : $1 \text{ Na}_2 \text{O} - 3 \text{ P}_2 \text{O}_5 - 2 \text{ MgO} - n \text{ H}_2\text{O}$.

Le principe d'élaboration des coacervats de polyphosphates utilisés dans ce travail est décrit sur le Schéma III - 3 [30].

III - 3 - 2 - 3 : Les gels de polyphosphates

La préparation des gels de polyphosphates consiste à ajouter à une solution de polyphosphates de sodium, une solution d'un cation bivalent ou multivalent. Le mélange résultant devient alors visqueux et la prise en masse conduit à la formation d'un gel transparent et rigide constitué d'un réseau de particules imprégnées dans l'eau ayant servi à la gélification [35].

Pour ce travail, nous nous sommes intéressés au gel de calcium - sodium "GCaNa" : $3,5 \text{ Na}_2 \text{O} - 3 \text{ P}_2 \text{O}_5 - 1 \text{ CaO} - n \text{ H}_2\text{O}$.

III - 3 - 3 : Résultats Expérimentaux

Dans ce paragraphe seront présentés et discutés les résultats expérimentaux, successivement, du coacervat de calcium - sodium, puis du coacervat de magnésium - sodium et enfin du gel de calcium - sodium.

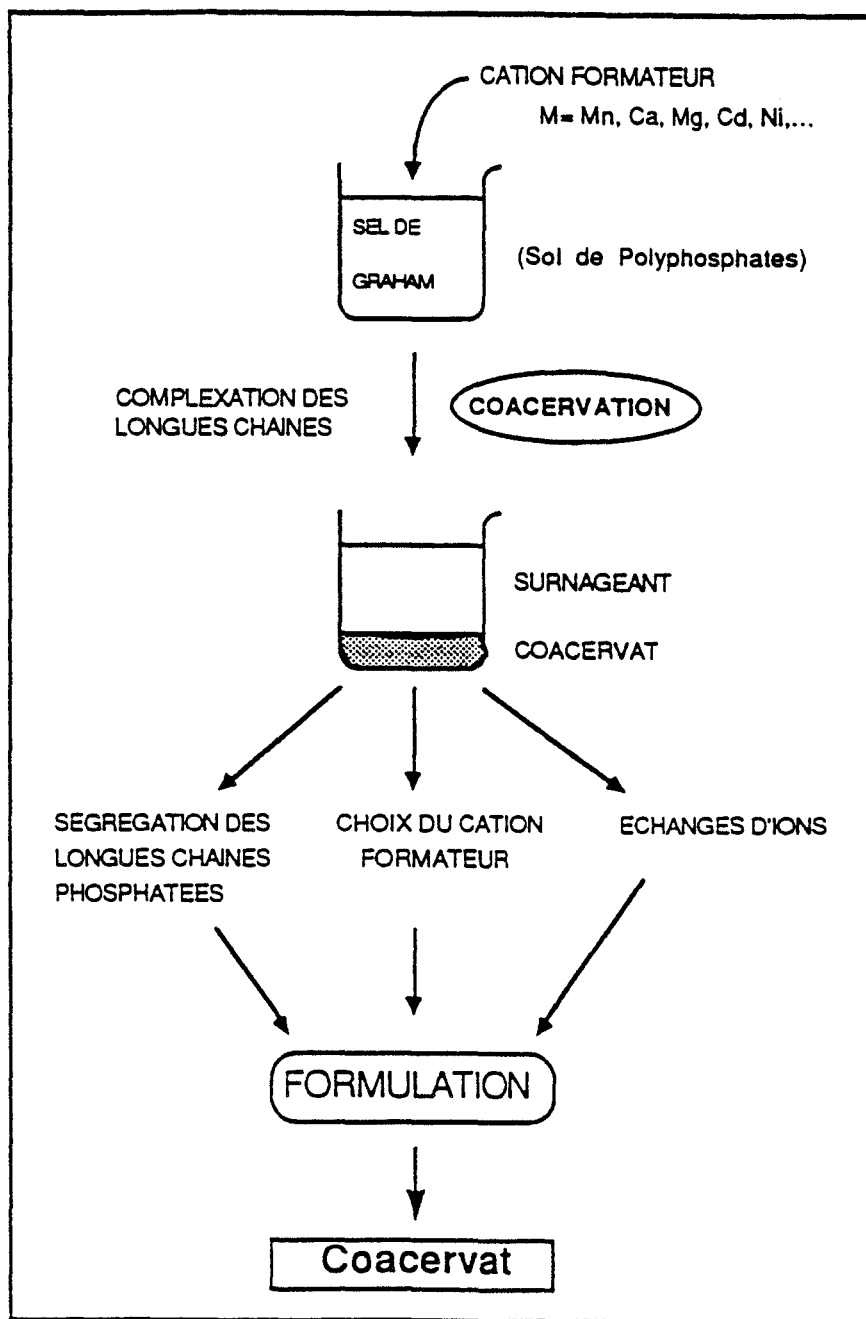


Schéma III - 3 : Procédé de coacervation des polyphosphates [30]

III - 3 - 3 - 1 : Coacervats de Calcium - Sodium et de Magnésium - Sodium

III - 3 - 3 - 1 - 1 : Analyse Thermobarométrique isochore

Un exemple d'enregistrement d'analyse thermobarométrique isochore obtenu pour le coacervat de Calcium - Sodium (C.Ca.Na) est présenté sur la Figure III - 6. De nombreux échantillons de ce coacervat ont été étudiés et les résultats sont parfaitement reproductibles. De façon générale, les thermobarogrammes obtenus font apparaître :

- un tracé de la ligne de base (partie AB) ;
- un fort accroissement de pression entre 80 et 100°C (partie BC) ;
- une forte décroissance de pression entre 100 et 115°C (partie CD) ;
- un nouvel accroissement de pression (partie DF) entre 115 et 130°C comprenant deux parties (DE et EF) avec deux pentes différentes ;
- une nouvelle diminution non linéaire du signal de pression entre 130 et 150°C (partie FG) et
- une forte décroissance de pression entre 150 et 180°C (partie GH).

Avant que le point D ne soit atteint, les thermobarogrammes obtenus par des cycles de chauffage successifs sont parfaitement reproductibles.

La Figure III - 7 donne un exemple de thermobarogrammes obtenus pour le coacervat de magnésium - sodium (CMg Na).

Cet enregistrement montre qu'en remplaçant le Calcium par le Magnésium, globalement le même type de comportement thermobarométrique est observé. Les valeurs numériques des pentes correspondantes aux différentes parties du thermo-barogramme sont du même ordre de grandeur que celles du thermobarogramme obtenu pour le coacervat de Calcium - Sodium.

III - 3 - 3 - 1 - 2 : Analyse Spectrométrique Infra-Rouge

Dans le but d'identifier les produits obtenus à différentes étapes de l'analyse thermobarométrique isochore, plusieurs spectres Infra-Rouge ont été enregistrés pour des échantillons issus d'analyse thermobarométrique isochore pour le coacervat de Calcium - Sodium, pris à différentes températures. Ces mesures ont été effectuées par Lionel Montagne au Laboratoire de Chimie Appliquée. Les spectres d'échantillons prélevés, respectivement aux point A, C, D, E et F de

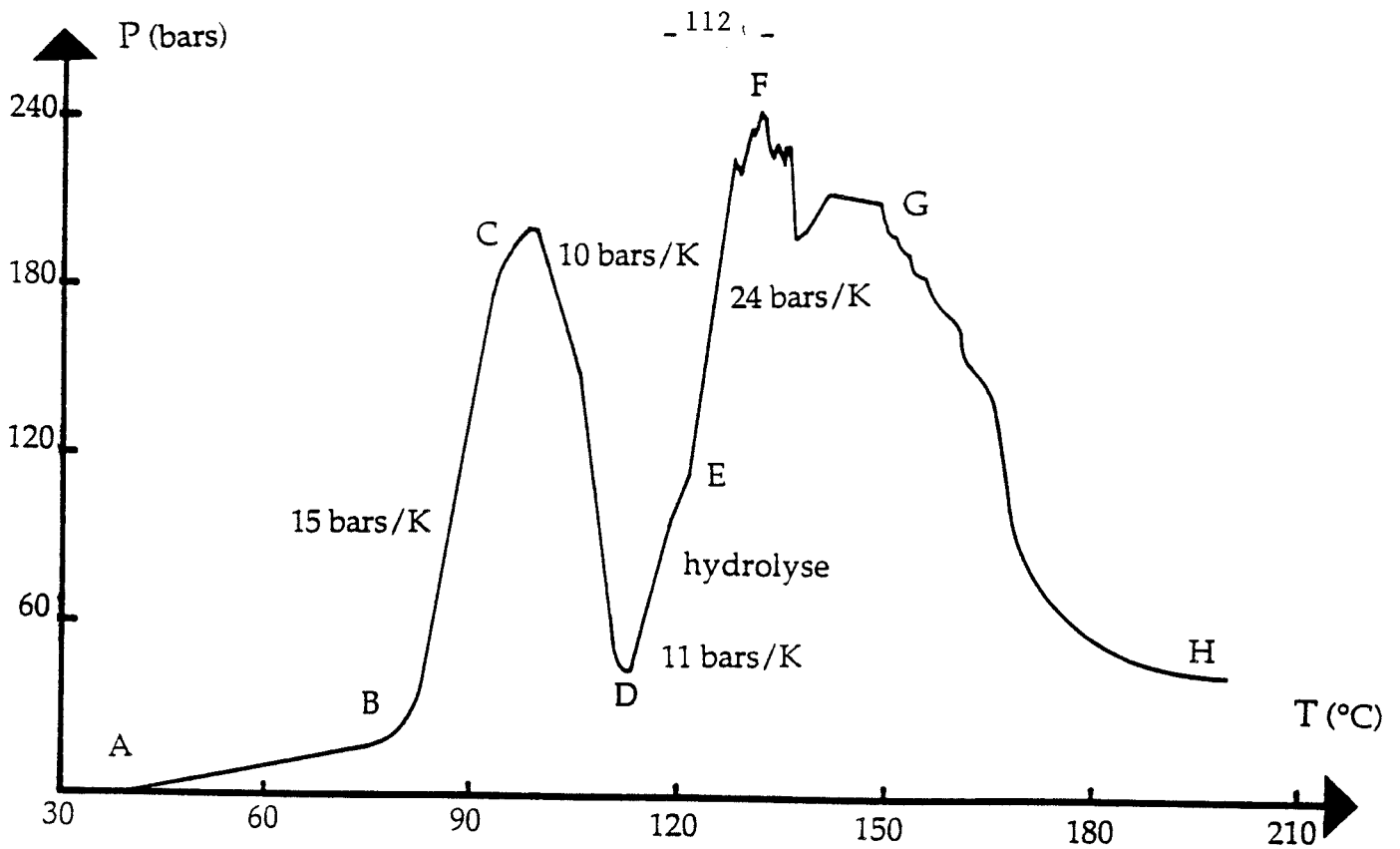


Figure III - 6 : Thermobarogramme d'analyse thermobarométrique isochore du coacervat de Calcium - Sodium (C.C.Na)

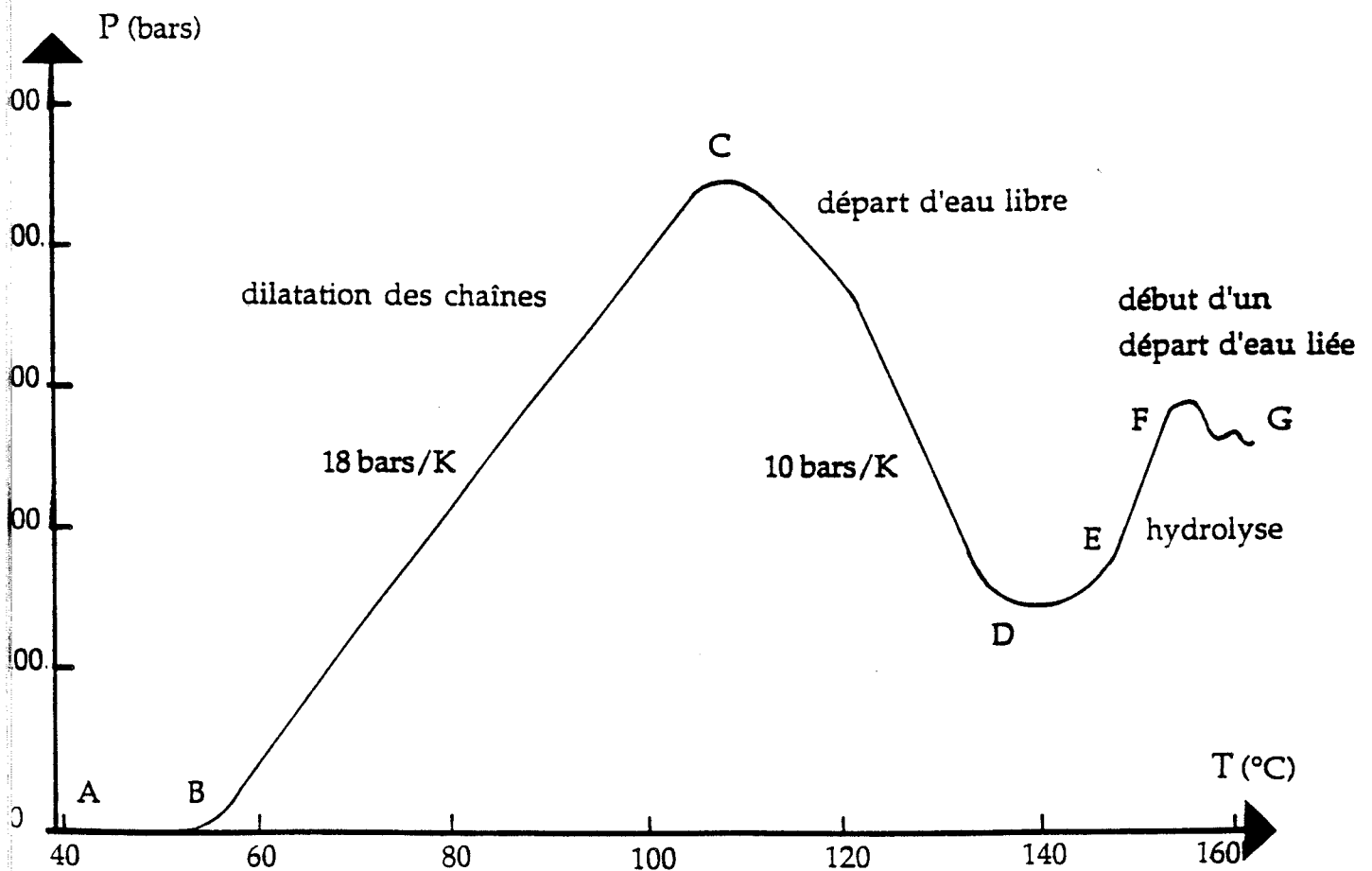


Figure III - 7 : Thermobarogramme d'analyse thermobarométrique isochore du coacervat de Magnésium - Sodium (C.Mg.Na).

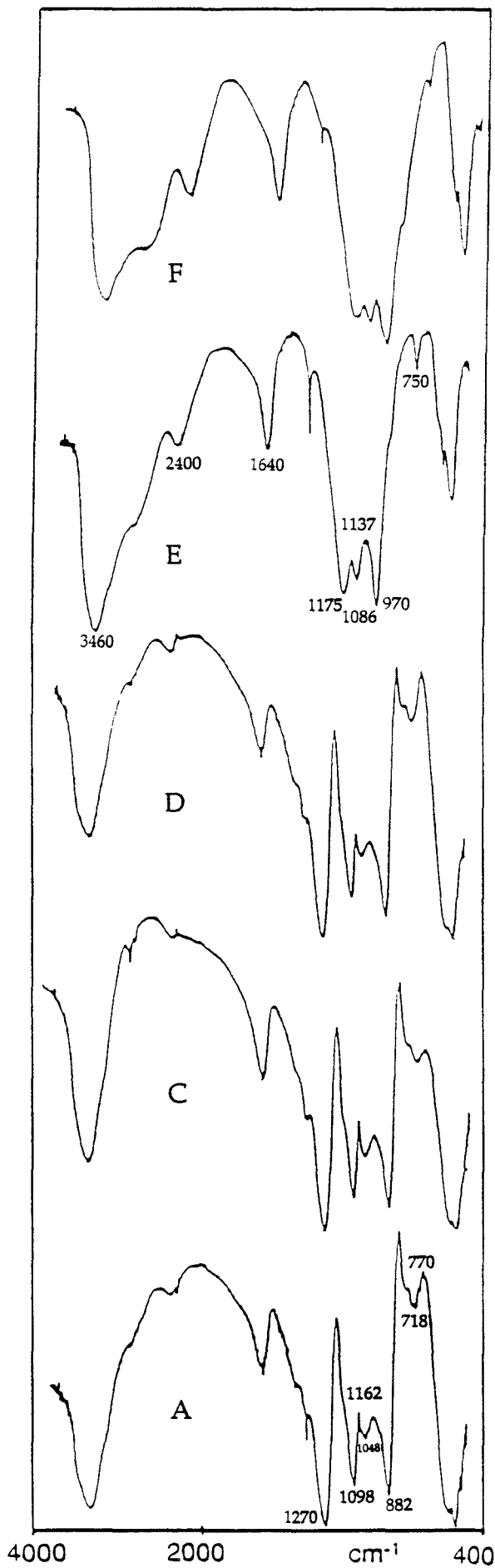


Figure III - 8 : Spectres Infra-Rouges du coacervat de Calcium - Sodium pris à différentes étapes de l'analyse thermobarométrique isochore.

l'analyse thermobarométrique isochore sont représentés sur la Figure III - 8. Les bandes observées entre 500 et 1500 cm^{-1} sont dues aux vibrations des chaînes $(\text{PO}_3^-)_n$ [37].

Avant le point D, l'analyse des spectres conduit à l'interprétation suivantes : les longues chaînes de polyphosphates sont caractérisées par une importante bande à 1270 cm^{-1} due à la vibration de valence antysymétrique ν_{as} des groupements PO_2 . Les bandes 1162 et 1098 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence symétrique ν_s des groupements PO_2 . Les bandes situées à 1048 et 882 cm^{-1} ainsi que celles à 770 et 718 cm^{-1} sont, respectivement attribuées aux vibrations de valence antysymétriques ν_{as} et symétrique ν_s des groupements P-O-P. Les bandes en dessous de 700 cm^{-1} sont les vibrations de déformations (δ P-O). L'attribution de ces différentes bandes, pour des échantillons prélevés avant et après le point D des thermobarogrammes, est détaillée sur le tableau III - 3 .

Avant le point D	Après le point D	Attribution
1270	1220	$\nu_{\text{as}} \text{PO}_2$
1162	1175	$\nu_s \text{PO}_2$
1098	1137	
	1086	
1048	1010	$\nu_{\text{as}} \text{POP}$
882	970	
	896	
770	750	$\nu_s \text{POP}$
718	690	
526	552	$\delta \text{P-O}$
488	501	
463		

Tableau III - 3 : Attribution des bandes Infra-Rouge des spectres du coacervat de Calcium-Sodium sur des échantillons prélevés avant et après le point D des thermobarogrammes.

Après le point D du thermobarogramme, le spectre Infra-Rouge indique des changements significatifs : la bande à 1270 cm^{-1} disparaît ; nous sommes donc en présence de phosphates moins condensés. Quatre larges bandes sont présentes à 1175 , 1137 , 1086 et 970 cm^{-1} . Il n'est pas possible de les attribuer à des espèces phosphatées précises, nous sommes probablement en présence d'un mélange. Néanmoins la forte intensité des bandes de vibrations des groupements HOH dans la région des 3460 cm^{-1} (vibration de valence) et 1640 cm^{-1} (déformation) indique que les hydrates sont présents dans ce mélange [38]. De plus, la large absorption à 2400 cm^{-1} est caractéristique des groupements OH liés à des phosphates [39] indiquant que les chaînes de polysphosphates sont de plus en plus remplacées par des phosphates hydrogénés. D'autre part, la bande à 750 cm^{-1} indique la présence de tri ou tétramétaphosphates cycliques [40].

En conclusion, le spectre Infra-Rouge du coacervat de Calcium-Sodium pris à différentes étapes de l'analyse thermobarométrique montre, à partir du point D, la présence d'un mélange d'hydrogénophosphates à courtes chaînes. Au point E du thermobarogramme, la présence de métaphosphates cycliques a été décelable. Le point D correspond donc à un début d'hydrolyse des chaînes phosphatées.

III - 3 - 3 - 1 - 3 : Interprétation des thermobarogrammes

Il n'existe, à notre connaissance, aucune donnée expérimentale utile pour le calcul des pentes $\left(\frac{dP}{dT}\right)$ et des variations des pressions ΔP durant de tels transformations, limitant ainsi l'exploitation de nos mesures thermobarométriques ; cependant, en tenant compte des résultats de l'analyse spectroscopique Infra-Rouge, il s'avère que la réaction d'hydrolyse n'a pu être détectée qu'après le point D sur le thermobarogramme de la Figure III - 6. Nous proposons, ainsi, l'interprétation suivante de ce thermobarogramme :

- la partie AB correspond à l'expansion du composé dans la cavité remplissant le volume libre compris entre l'échantillon et le couvercle ;
- la partie BC est attribuée à un étirement des chaînes, qui sont fortement enroulées sur elles mêmes, compte tenu des fortes interactions intramoléculaires [29] ; ce phénomène peut parfois conduire au passage d'une conformation de type "pelotes" des polyphosphates à une conformation de type "hélice" [41] ;
- la partie CD est affecté à un déroulement des chaînes, ce qui permet à "l'eau libre" initialement incluse dans les pelotes de s'échapper facilement ; ce départ

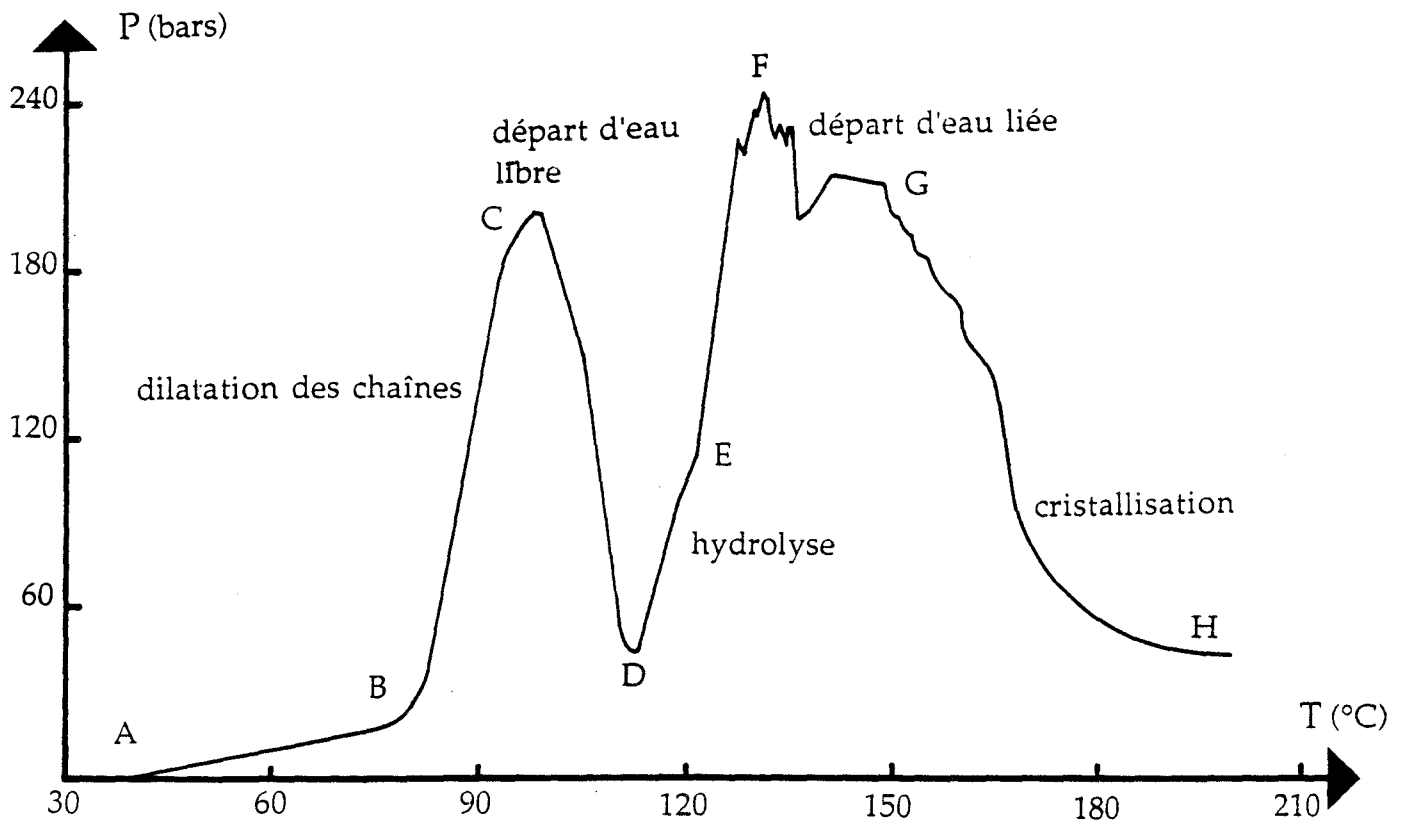


Figure III - 6 : Interprétation du thermobarogramme d'analyse thermobarométrique isochore du coacervat de Calcium - Sodium (C.C.aNa)

d'eau libre est accompagné d'une décroissance de pression issue d'une forte décroissance de volume [42] ;

- la partie DF correspond à l'hydrolyse des chaînes de métaphosphates en orthophosphates selon le mécanisme proposé par Watanabe [43]. L'hydrolyse de ces chaînes a lieu en quatre étapes (Schéma III - 4).

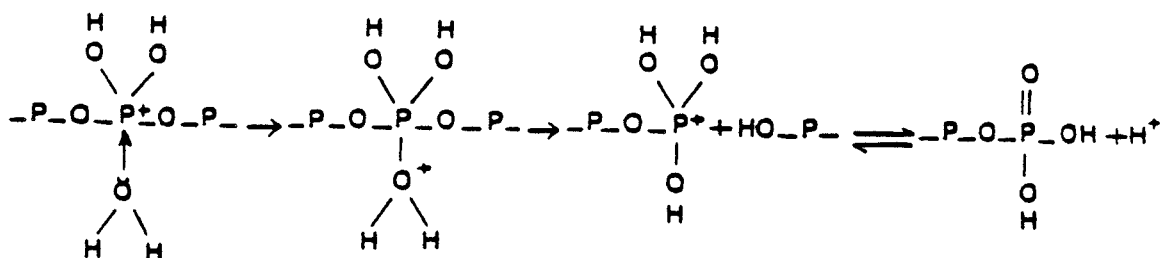
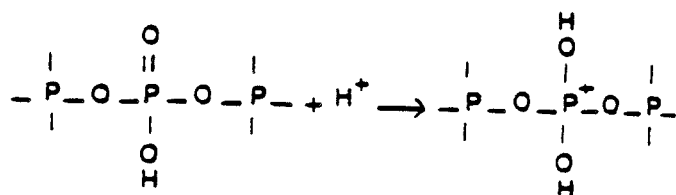


Schéma III - 4 : Mécanisme d'hydrolyse des chaînes phosphatées [26].

Les molécules d'eau agissent par attaque nucléophile des atomes de phosphore. Les longues chaînes sont alors hydrolysées en chaînes plus courtes de trimétaphosphates principalement. Le taux d'hydrolyse dépend beaucoup de l'étape lente d'attaque nucléophile des atomes de phosphore [44]. L'hydrolyse des phosphatès se traduit par la coupure des chaînes, soit sur un phosphore au bout de chaînes, soit sur un phosphore quelconque. Les produits résultants sont des orthophosphates, des chaînes plus ou moins courtes ou encore des cycles [45, 46]. Les espèces cycliques présentes sont essentiellement le tétraméta-phosphate et le trimétaphosphate. La séparation de cette région du thermo-barogramme en deux parties (avec deux pentes différentes) peut s'expliquer par la présence des espèces cycliques au point E qui se déstabilisent ensuite lors du chauffage ;

- la partie FG est attribuée à un second départ "d'eau liée" et
- la partie GH correspond à une cristallisation partielle des produits d'hydrolyse (cristallisation observée après ouverture de la cellule au point H).

Cette cristallisation n'est pas complète puisque la décroissance de pression n'est pas régulière. L'ensemble de ces résultats est conforme à ceux obtenus par Anne Marie Bera [29] qui a étudié ce même coacervat de Calcium-Sodium par analyse enthalpique différentielle.

L'analogie des thermobarogrammes obtenus pour le coacervat de Calcium - Sodium (CCaNa) et celui du coacervat de Magnésium - Sodium (C MgNa) semble montrer que les types d'eaux éliminés dans les deux composés sont les mêmes.

III - 3 - 3 - 2 : Gel de Calcium - Sodium (G.CaNa)

De même, le gel de Calcium - Sodium (GCaNa) a été étudié par analyse thermobarométrique isochore. Le thermobarogramme obtenu (Figure III - 9) montre une très forte analogie avec celui du coacervat. L'interprétation de ce thermo-barogramme est donc similaire à celle du coacervat de Calcium - Sodium de la Figure III - 8. La seule différence réside dans la partie correspondant à l'effondrement de pression qui s'étale sur une plage de température beaucoup plus importante pour le gel ($\Delta T \cong 60^\circ\text{C}$) que pour le coacervat ($\Delta T \cong 10^\circ\text{C}$). De plus, il est important de remarquer l'inexistence de la partie FG (correspondant au départ d'eau liée dans le cas du coacervat de Calcium - Sodium)

III - 3 - 3 - 3 : Discussion

La différence de comportement pour la première décroissance de pression dans le cas des gels et coacervats de Calcium - Sodium met en évidence les différences qui existent entre l'hydrolyse d'un gel et d'un coacervat, différences que l'on retrouve au niveau des types d'eaux présents dans ces états. En effet des études de Spectrométrie Infra-Rouge réalisées sur le gel de Calcium - Sodium (GCNa) [35] n'ont montré aucune bande attribuée à la présence d'un eau libre (déformation des molécules d'eau libre H-O-H vers 1640 cm^{-1}) à 100°C . En revanche, les bandes à 2900 cm^{-1} et 2400 cm^{-1} caractérisant la présence de groupements OH liés au squelette phosphaté ont été observées (Figure III - 10).

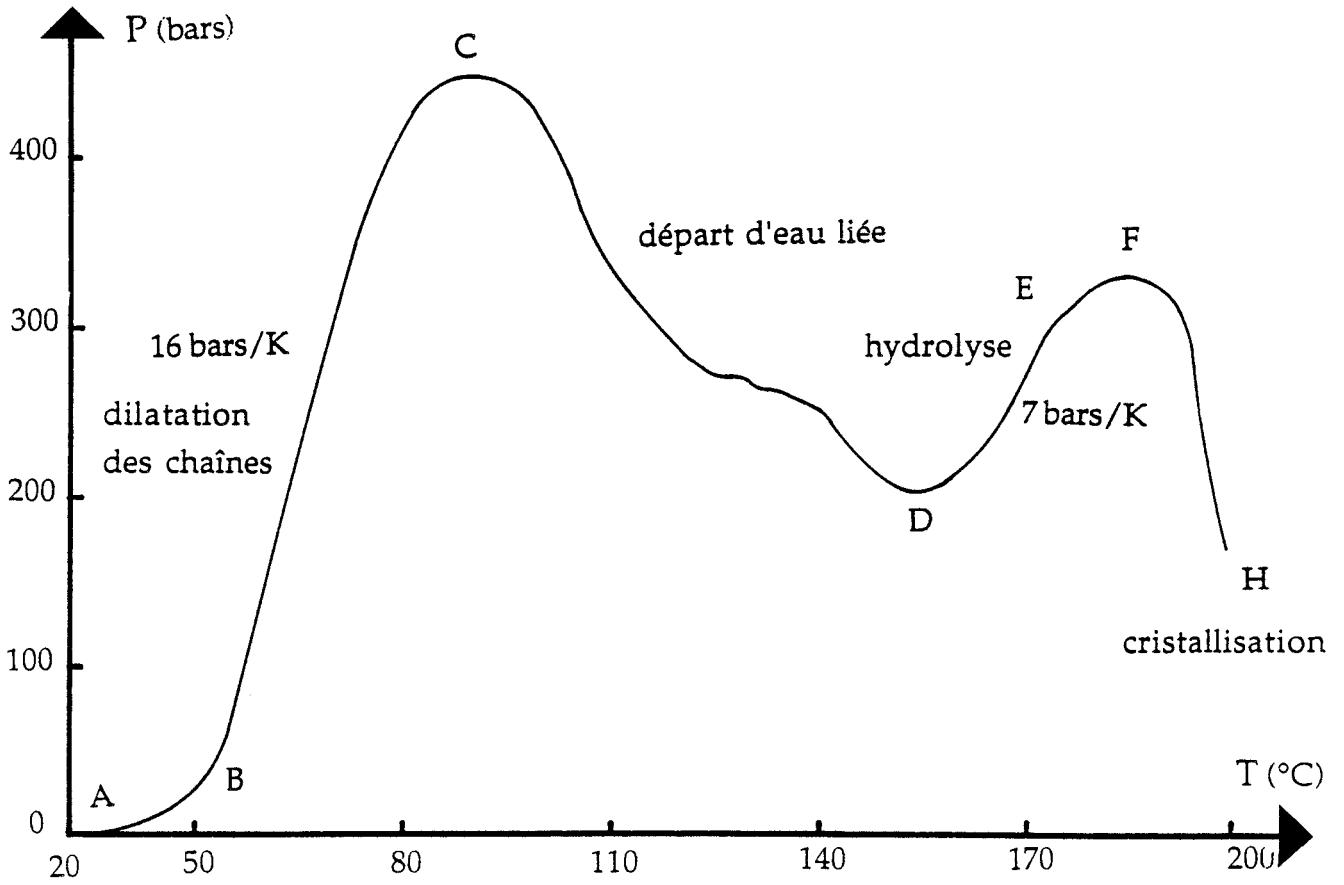


Figure III - 9 : Thermobarogramme d'analyse thermobarométrique isochore pour un gel de Calcium - Sodium (G.Ca.Na).

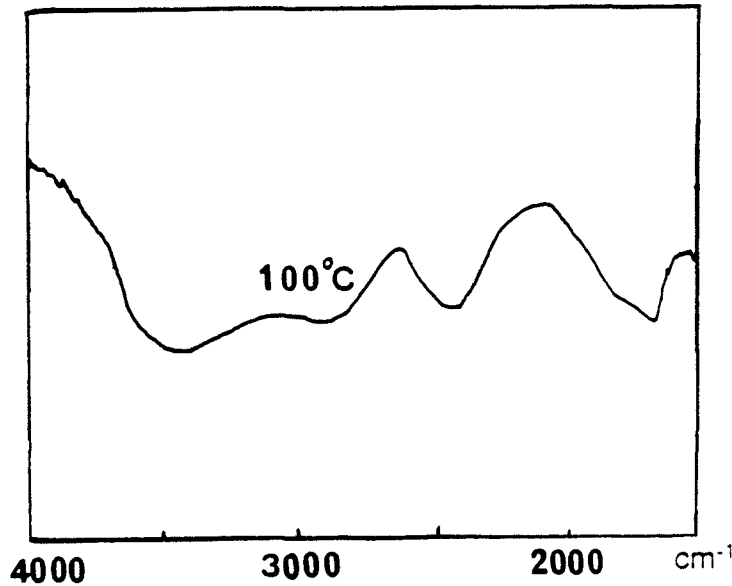


Figure III - 10 : Spectre Infra-Rouge du gel de Calcium - Sodium à 100°C [35]

Il est donc possible de retenir dans le cas des chaînes de polyphosphates, pour le gel, un modèle basé sur l'existence de microdomaines (Schéma III - 5) [47]. L'assemblage se fait par pont P-O- cation, P-O-H avec formation de liaisons hydrogène [48]. L'eau piégée dans ces microdomaines ne pourrait pas s'évacuer facilement avant la destruction des chaînes. Par opposition aux gels, dans le cas des coacervats (Schéma III - 6) [47], il existe une eau plus libre qui peut donc s'échapper plus facilement et hydrolyser les chaînes de métaphosphates [49].

Bien que, sur les trois cas étudiés (CCaNa, CMgNa et GCaNa), aucun calcul théorique pour les pentes des thermobarogrammes n'ait pu être effectué, faute de données thermodynamiques concernant ces corps dans la littérature, le modèle théorique développé au chapitre précédent a contribué à interpréter nos thermobarogrammes. En effet, pour la première fois, une variation négative de pression correspondant à une transformation obtenue par accroissement de température a pu être observée. Ce résultat trouve une explication dans notre modèle théorique : le signe de la pente du thermobarogramme à la transformation chimique dépend de l'ordre de grandeur respectif des deux termes :

$$\sum_i n_i v_i \alpha_i \quad \text{et} \quad \frac{\Delta S \Delta V}{RT \sum_i \frac{v_i^2}{n_i}}$$

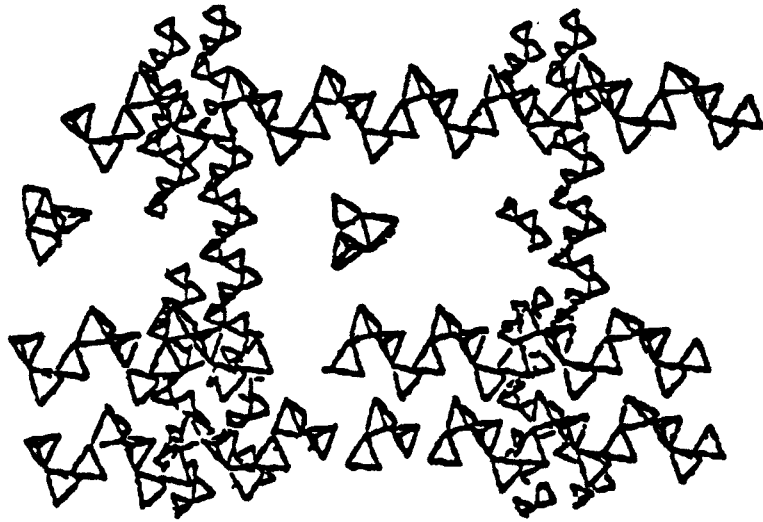


Schéma III - 5 : Modélisation du gel de Calcium - Sodium [47]

- 1 : eau de constitution
- 2 : eau liée
- 3 : eau libre
- 4 : pont P-O-Na
- 5 : pont P-O-M-O-P

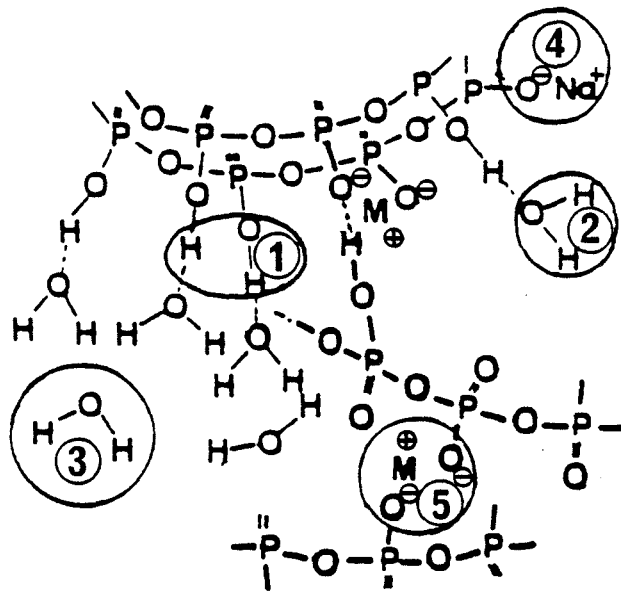


Schéma III - 6 : Modélisation des types d'eau dans un coacervat de polyphosphates [47].

Pour une réaction exothermique (ou endothermique) avec une variation de volume réactionnel positive (ou négative), c'est le plus grand terme en valeur absolue qui impose son signe.

III - 3 - 4 : Conclusion

L'étude du comportement sous pression des transformations chimiques, par Analyse Thermobarométrique isochore a été effectuée. En vue d'une part de vérifier la modélisation des thermobarogrammes et, d'autre part, d'étudier le comportement sous pression de solutions colloïdales. Dans le cas de la déshydratation de l'acide maléïque, le changement de pente, à 100°C et sous 600 bars, observé sur les thermobarogrammes a été attribué au début de la réaction chimique. Ce résultat a été confirmé par analyse spectroscopique RMN. De plus, les valeurs numériques des différentes pentes des thermobarogrammes sont en accord avec celles prévues par le modèle théorique présenté au chapitre précédent. Dans le cas de coacervats et gels de polyphosphates, l'analyse thermobarométrique isochore a une fois de plus fourni des renseignements très précieux sur la nature des transformations physico-chimiques intervenant dans ces milieux, en fonction de la température. Pour la première fois, une décroissance de pression correspondant à une transformation a pu être observée par accroissement de température. De plus, la combinaison de ces résultats avec l'analyse spectroscopique infra-rouge a permis de mettre en évidence l'existence de différents types d'eau dans le coacervat et dans le gel.

- [1] J.M. Buisine, B. Soulestin, J. Billard
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 91 (1983) 115.
- [2] J.M. Buisine, B. Soulestin
Rev. Phys. App. 22 (1987) 1211.
- [3] J.L. Mac Naughton, C.T. Mortimer
I.R.S, Physical Chemistry, series 2, Volume 10, Butterworths,
London (1975).
- [4] Techniques de l'Ingénieur : "Analyse chimique : caractérisation", Istra,
Paris (1985)
- [5] J. Pelouze
Ann. 11 (1834) 263.
- [6] S. Mastrangelo
Anal. Chem. 29 (1957) 841.
- [7] N. Lange, G. Forker
Handbook of chemistry, 10 th ed, Mc Graw - Hill Book Co., Inc.,
Cleveland, New York, (1964 - 1965).
- [8] C. Davies, V. Malpass
Trans. Faraday Soc. 60 (1964) 2075.
- [9] K. Schwabe, W. Wagner
Chem. Ber. 91(1958) 686.
- [10] R. Wilhoit, D. Shia
J. Chem. Eng. Data 9 (1964) 595.
- [11] H. Spengler, W. Tamplin
Anal. Chem. 24 (1952) 941.
- [12] H.M. Huffman, S.W. Fox
J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 1400.
- [13] R. Weast
Handbook of Chemistry and Physics, 46 th ed. The chemical Rubber Co.,
Cleveland, New York (1964 - 1965).
- [14] Mc graw-Hill book compagny, Inc. New York and London 1930
"International Critical Tables of Numerical Data, Physics, chemistry and
technology".
- [15] L.F. Fieser, M. Fieser Advanced organic chemistry
"Reinhold Publishing Corporation", U.S.A (1961).
- [16] The Aldrich Library NMR Spectra Edition II. Volume I. Cong. Catalogue.,
U.S.A (1983).

- [17] R.C. Weast
Handbook of Chemistry and Physics, 71 st ed. The chemical
Rubber Co., Boston (1989).
- [18] D.E.P. Gray
American Institute of Physics Handbook. Third edition, Mc. Graw. Hill,
New York (1960).
- [19] T. Graham
Ann. Chem. Pharm. 121. (1861) 41.
- [20] R. Quelet
"Précis de chimie", Presses Universitaires de France, Paris (1961).
- [21] J.M. Buisine, C. Such, A. El Adlani
Cal. And. Therm. 19 (1988) P 21.
- [22] K.H. Jost
Acla Cryst. 17 (1964) 1539.
- [23] E. Thilo
Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 4 (1962) 1.
- [24] H.G. Bungenberg De Jong, H.R. Kruyt
Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensech, 32 (1929) 849.
- [25] J.A. Bakan, J.L. Anderson
"Micro encapsulation : The theory and Practice of Industrial Pharmacy",
Lachman-Lieberman-Karing Eds, Lea and Febiger, Philadelphia (1976) 420.
- [26] M. Draoui
Thèse. Lille (1985).
- [27] J. Lloyd
J. Allexander's Colloïd Chemistry, 1 (1926) 767.
- [28] P. Papon, J. Leblond
"Thermodynamique des états de la matière", Hermann, Paris (1990).
- [29] G. Palavit, A.M. Bera, P. Vast
JCAT 86, Ferrara, Italie (1986).
- [30] L. Montagne
Thèse. Lille (1991).
- [31] T. Umegaki, T. Kanazawa
Bull. Chem. Soc. of Japan, 46 (1973) 3587.
Bull. Chem. Soc. of Japan, 47 (1974) 1419.
- [32] T. Umegaki, T. Kanazawa
Bull. Chem. Soc. of Japan, 48 (1975) 452.
- [33] T. Umegaki, Y. Nakayama, T. Kanazawa
Bull. chem. Soc. of Japan, 49 (1976) 2105.

- [34] Umegaki, T. Kanazawa
Bull. Chem. Soc. of Japan, 52 (1979) 2124.
- [35] M. Draoui, P. Vast, G. Palavit
Rev. Chim. Min., 22 (1985) 256.
- [36] A. Squalli, G. Palavit, L. Montagne, P. Vast, J.M. Buisine
J. Therm. Anal. 37 (1991) 1043.
- [37] P.J. Miller
J. Chem. Phys, 71 (1979) 997.
- [38] W.K. Thompson
Trans. Faraday. Soc. 61 (1965) 2235.
- [39] D.E.C. Corbridge, E.J. Lowe
"Topics phosphorus chemistry", Ed. Wiley, vol 6
- [40] D.E.C. Corbridge, E.J. Lowe
J. Am. Chem. Soc, 493 (1954).
- [41] G. Palavit, A.M. Bera, P. Vast, G. Vergotten, P. Lagand
Int. Conf ou Raman Spec. Eugène, U.S.A. (1986)
- [42] A. Squalli, G. Palavit, L. Montagne, P. Vast, J.M. Buisine
J. Therm. Anal. 37 (1991) 1673.
- [43] M. Watanabe, S. Sato, H. Saito
Bull. Chem. Soc. of Japan, 48 (1975) 896.
Bull. Chem. Soc. of Japan, 48 (1975) 3593.
Bull. Chem. Soc. of Japan, 49 (1976) 2474.
- [44] S.Y. Kalliney
D.E.C. in topics in phosphorus chemistry, Interscience 7 (1967)
- [45] E. Thilo, G. Shulz, E. Wichmann
Z. anorg. allegem. Chem. 272 (1953) 182.
- [46] A.C. Chatterji, H.N. Bhargava
Kolloid. Z. 170 (1960) 116.
- [47] A.M. Bera
Thèse. Lille (1986).
- [48] A.A. Mackinnan, D.A. Rees
J.Mol. Biol, 68 (1972) 153.
- [49] A. Gayot
Sci. Tech. Pharm. 104 (1981) 141.

CONCLUSION

GENERALE

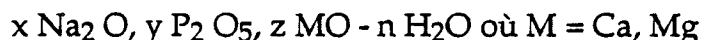
Parmi les diverses méthodes d'analyse classiquement utilisées pour la caractérisation des matériaux, les méthodes spectroscopiques et thermodynamiques se sont révélées être très efficaces pour la détection et l'étude des transformations physico - chimiques i.e transitions de phase et réactions chimiques. Ainsi, certaines de ces méthodes (Spectroscopies Infra-Rouge et Résonance Magnétique Nucléaire) sont plus particulièrement adaptées à l'étude des réactions chimiques. D'autres (Dilatométrie, Thermomicroscopie) sont plutôt utilisées dans la caractérisation des transformations physiques. De part son aptitude à permettre les études des transformations physiques et chimiques, la calorimétrie (Analyse Enthalpique Différentielle et Analyse Thermique Différentielle) s'avère être une méthode générale d'analyse particulièrement bien adaptée à l'étude de l'ensemble des propriétés physico - chimiques des matériaux. Cependant, la plupart de ces méthodes présentent l'inconvénient d'être limitées à des études au voisinage de la pression atmosphérique. Ainsi, l'élaboration de méthodes d'analyse permettant des investigations, sous hautes pressions, des transformations physico - chimiques des matériaux s'avère être intéressante ; tel est le cas de l'Analyse Thermobarométrique Isochore.

Cette méthode d'analyse consiste à enregistrer, en fonction de la température, les variations de pression d'un échantillon enfermé dans une enceinte rigide. Conçue initialement pour l'étude sous hautes pressions des transformations physiques des mésogènes, il est apparu opportun d'accroître les domaines d'utilisation de cette méthode, en l'appliquant à l'étude des réactions chimiques.

Dans un premier temps, une modélisation de thermobarogrammes de réactions chimiques, utilisant un modèle thermodynamique simple, a été entreprise ; cette étude a permis de déterminer les allures possibles pour les enregistrements ainsi que l'ordre de grandeur des phénomènes mis en jeu.

Une vérification expérimentale a ensuite été effectuée sur la transformation chimique de l'acide maléïque en anhydride maléïque. Vers 100°C et sous 600 bars, le thermobarogramme obtenu présente un changement de pente qui a pu être attribué à la réaction chimique de déshydratation à l'aide d'études complémentaires de Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire. De plus, la validité du modèle thermodynamique utilisé a été confirmée par la comparaison des valeurs calculées et expérimentales des pentes des thermobarogrammes.

L'analyse thermobarométrique isochore a enfin été appliquée à l'étude des transformations physico - chimiques des systèmes colloïdaux de polymères inorganiques. L'étude a spécifiquement porté sur l'analyse du comportement thermo-dynamique sous pression de systèmes :



pouvant exister, à température ambiante et sous pression atmosphérique, sous les états de gel et coacervat. L'ensemble des résultats obtenus montre que les thermobarogrammes correspondants aux coacervats de Calcium - Sodium et de Magnésium - Sodium ont tous la même allure. Ils présentent une augmentation de pression correspondant à une dilatation des chaînes phosphatées suivie d'une décroissance de pression attribuée à un départ d'eau libre, entre 100°C et 110°C, qui va ensuite hydrolyser les chaînes plus ou moins "cassées" au moment du départ "d'eau libre" ; cette partie du thermobarogramme est repérée par une augmentation de pression. A haute température, une nouvelle décroissance de pression attribuée à un nouveau départ "d'eau liée" est observée. Une autre étude comparative a été effectuée, par Analyse thermobarométrique isochore, sur le gel de Calcium - Sodium. Les thermobarogrammes obtenus présentent la même allure que ceux du coacervat de Calcium - Sodium. Cependant, des différences ont été observées concernant la partie correspondant à l'effondrement du signal de pression qui est beaucoup plus étalée pour le gel que pour le coacervat. Ces différences ont été attribuées aux différents types d'eaux présentes dans ces états. Il est important de noter ici que c'est la première fois où l'on observe une décroissance de pression due à une transformation.

L'ensemble des résultats présentés dans ce mémoire montrent que l'analyse thermobarométrique peut être utilisée pour l'étude des réactions chimiques. Cette extension du domaine d'utilisation serait encore plus intéressante si cette étude thermodynamique isochore pouvait être accompagnée d'une part, par des études cinétiques à l'aide du métabolémètre qui permettrait de donner des informations sur les mécanismes de transformations, et, d'autre part, par des analyses adiabatiques qui permettraient d'apporter de nouvelles données expérimentales (coefficients de piezo et pyro-électricité). Ainsi, la combinaison des résultats d'analyse thermodynamique, isochore et adiabatique, et des analyses cinétiques pourrait conduire à une description phénoménologique de l'évolution, sous pression, d'un système siège d'une réaction chimique.

ANNEXE : Publications correspondants au
mémoire de thèse

Article 1 :

A. Squalli, G. Palavit, L. Montagne, P. Vast, J.M. Buisine

J. Therm. Anal Vol 37 (1991) 1043 - 1051

Article 2 :

A. Squalli, J.M. Buisine

J. Cal. Anal. Therm. (1992) à paraître

Article 1 :

A. Squalli, G. Palavit, L. Montagne, P. Vast, J.M. Buisine

J. Therm. Anal Vol 37 (1991) 1043 - 1051

PHYSICO-CHEMICAL TRANSFORMATIONS UNDER PRESSURE OF COACERVATES AND GELS OF POLYPHOSPHATES

*A. Squalli**, *G. Palavit***, *L. Montagne***, *P. Vast*** and *J. M. Buisine**

*LABORATOIRE DE DYNAMIQUE DES CRISTAUX MOLECULAIRES, U. R. A. CNRS N° 801.

**LABORATOIRE DE CHIMIE APPLIQUEE, UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES-ARTOIS, F-59655 VILLENEUVE D'ASCQ, FRANCE

(Received May 9, 1990)

The physico-chemical transformations of gels and coacervates of polyphosphates ($x MO - y P_2O_5 - z CaO - n H_2O$, where $M = Na$ or Mg) were investigated under pressure by thermobarometric analysis. In every case, the thermobarograms had the same general shape; the transformations were identified by using the infrared spectra of the products obtained at various stages of the analysis and the thermograms obtained by differential scanning calorimetry. The most important result was that the free water release can be detected via a considerable and progressive decrease in pressure resulting from a strong volume decrease. At higher temperature, the hydrolysis of the systems leads to pressure increases.

Gels and coacervates of polyphosphates are of increasing interest as concerns coverings used in protection against oxidation [1]. Such systems are colloidal states obtained from solutions of polyphosphate macromolecules [2]. In coacervates, the polyphosphate chains are tightly coiled, keeping "free water" included [3]. In gels, the presumed structures fit microdomains, the chain packing including the "free water" [3]. In both systems, "bonded water" exists. On increase of the temperature of these systems, very complex physico-chemical processes, such as free water release, hydrolysis and thermal condensation, occur [3]. Although the thermal behaviour of such systems under atmospheric pressure is now beginning to be understood [2-4], to our knowledge nothing has been done as regards higher pressure studies. Following our investigations by thermobarometric analysis of the behaviour under pressure of the phase transitions (first and second order or glass tran-

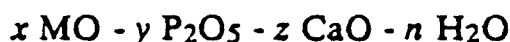
SQUALLI et al.: PHYSICO-CHEMICAL TRANSFORMATIONS

sitions) of organic compounds (monomers or polymers) [5-10], we have now investigated the behaviour under pressure of the chemical transformations in solutions of mineral polymers, i.e. gels of calcium-sodium polyphosphates and coacervates of both calcium-sodium and calcium-magnesium polyphosphates. For their understanding, the experimental results were compared with differential scanning calorimetry data. In order to identify the products obtained at various stages of the thermobarometric analysis, infrared spectra were recorded after the samples had been heated to various temperatures and then restored to room temperature and atmospheric pressure.

Experimental

Material

The studied compounds were



where $M = \text{Na}$ or Mg ; such systems can exist in both gel and coacervate states under atmospheric pressure, depending on the experimental elaboration [2]. The polyphosphate coacervates are prepared by adding a 2 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ solution to a 0.5 M Na polyphosphate Graham salt solution. Ca-Mg coacervate is obtained through Na-Mg ion-exchange via a salting-out effect. Ca phosphate gel is prepared by adding a CaO solution to the Graham salt solution. Details on the preparation of these coacervates and gels have been given elsewhere [2].

For both Ca-Na and Ca-Mg coacervates, the aim was to extend to higher pressure the known results previously obtained by means of differential scanning calorimetry [3]. For gels, we have investigated only the Ca-Na system, to compare its pressure behaviour with that of the coacervate.

Methods

Thermobarometric analysis

Pressure studies were carried out in a Numerical Scanning Metabolemeter (M. A. B. O2 A-20, M. T. M. LEADER). The measurements consisted in recording the pressure of a sample enclosed in a weakly dilatible cell versus temperature [5, 8]. The samples were initially in the

SQUALLI et al.: PHYSICO-CHEMICAL TRANSFORMATIONS

fluid phase and filled the whole cell (20 mm³). The experiments were performed at constant mass, and in the temperature range 30–180° and the pressure range 0–1 kbar, at quasi-constant volume [8]. The thermobarograms for the three studied systems were plotted at a heating rate of 2 deg/min.

Infrared analysis

Infrared analyses were performed on the Ca-Na coacervate at atmospheric pressure with a F. T. I. R. M-1730 spectrophotometer (Perkin Elmer). Transmission spectra were recorded at various stages of the thermobarometric analysis, after the sample had been heated to various temperatures (and then various pressures) and restored to room temperature.

Thermal analysis

The calorimetric behaviour of the Ca-Na coacervate was investigated on a differential scanning calorimeter (D. S. C. 111, Setaram). A freshly prepared coacervate was sealed in an inox crucible. The runs were carried out at a heating rate of 5 deg/min.

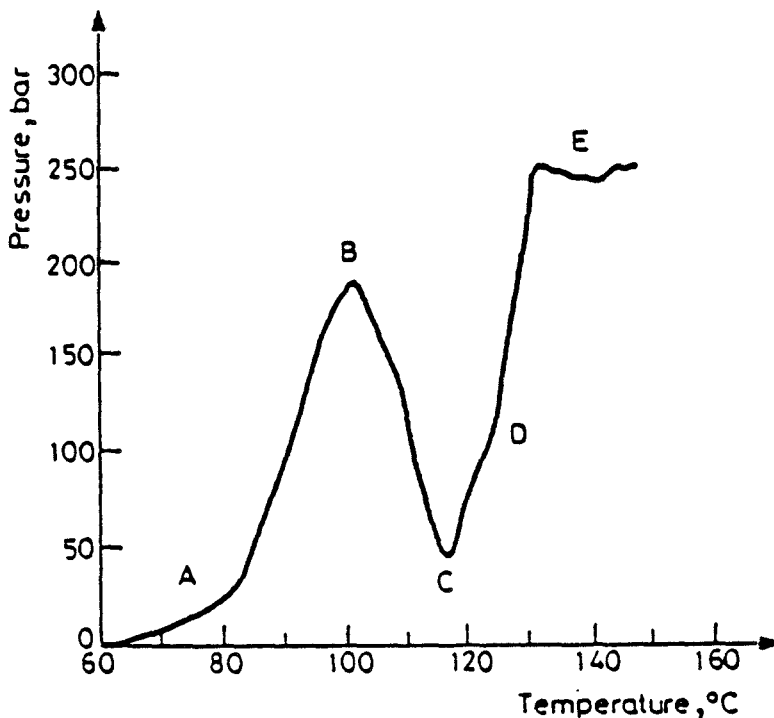


Fig. 1 Thermobarogram of Ca-Na polyphosphate coacervate

Results and discussion

Thermobarometric analysis

Examples of thermobarograms obtained for the coacervates of calcium-sodium and calcium-magnesium and for the gel of calcium-sodium are reported in Figs 1-3, respectively. For each of the three systems, numerous samples were studied, and the results were perfectly reproducible. The general features of the thermobarograms for Ca-Na and Ca-Mg coacervates

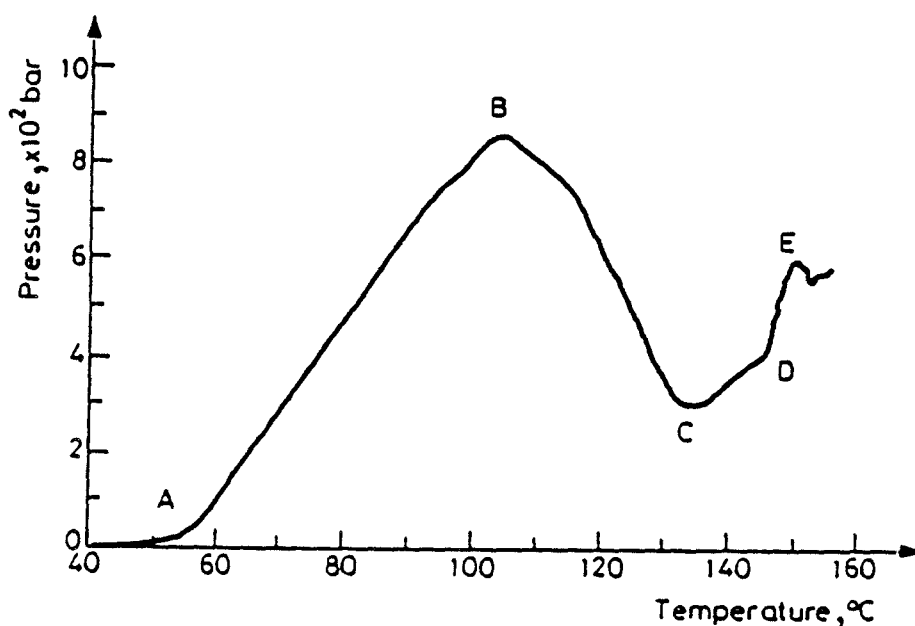


Fig. 2 Thermobarogram of Ca-Mg polyphosphate coacervate.

(Figs 1 and 2) are similar. They always exhibit:

- a significant pressure increase (part A-B),
- a significant pressure decrease (part B-C),
- a new pressure increase (part C-E), including two parts (C-D and D-E)

with different slopes.

Before point C is reached, the thermobarograms obtained from successive heating cycles, are perfectly reproducible. Thus, no irreversible physico-chemical transformation has occurred before point C.

For the Ca-Na gel, the thermobarogram exhibits great similarity to that of the coacervate. However, the pressure decrease (part B-C) is much more spread versus temperature for the gel (about 60 deg) than for the coacervate (about 15 to 25 deg); moreover, these pressure decreases versus temperature are irregular.

SQUALLI et al.: PHYSICO-CHEMICAL TRANSFORMATIONS

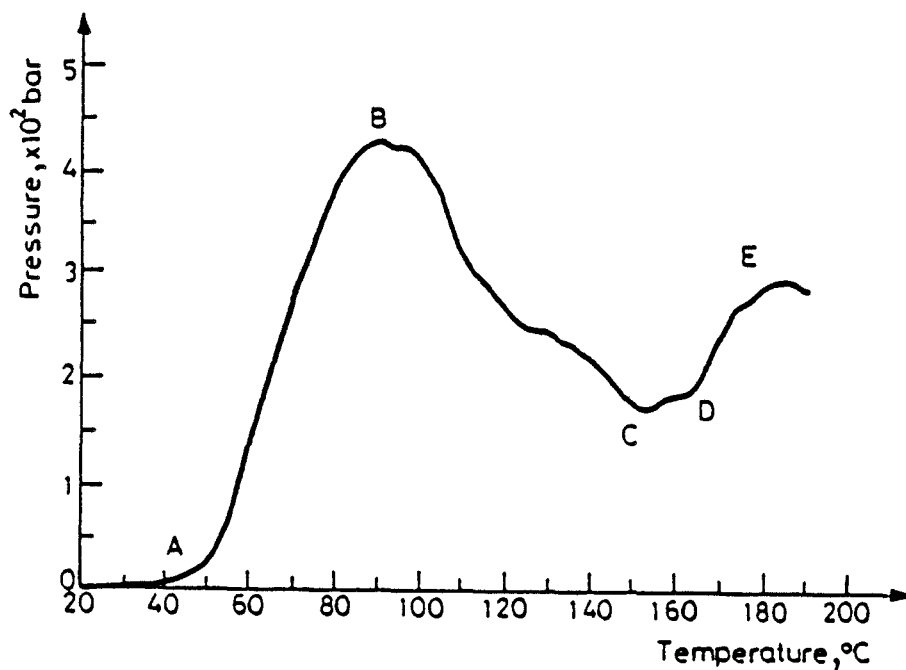


Fig. 3 Thermobarogram of Ca-Na polyphosphate gel

For both gel and coacervates, opening of the cell at room temperature after a high-temperature run ($> 180^\circ$) shows that the sample is in the solid state.

Infrared spectra

Figure 4 gives infrared spectra obtained on Ca-Na coacervate: 4a: on a fresh sample, 4b: at point B, 4c: at point C, 4d: near point D, and 4e: near point E. The polyphosphate chains are characterized by the strong 270 cm^{-1} band due to the $\nu_s(\text{PO}_2)$ vibrations. The 1100 , 1020 , 880 and 600 cm^{-1} bands are attributed to $\nu_s(\text{PO})_2$, $\nu_s(\text{POP})$, $\nu_s(\text{POP})$ and $\delta(\text{PO}_2)$, respectively.

After point C in the thermobarogram, the IR spectra of the cooled samples show significant changes. The 1160 , 1076 and 970 cm^{-1} bands are characteristic of non-condensed phosphates. Moreover, the broad absorption in the $\nu(\text{OH})$ region (2950 cm^{-1}) indicates that the polyphosphate chains turn into hydrogenphosphates. Consequently, point C corresponds to the beginning of polyphosphate chain hydrolysis.

SQUALLI et al.: PHYSICO-CHEMICAL TRANSFORMATIONS

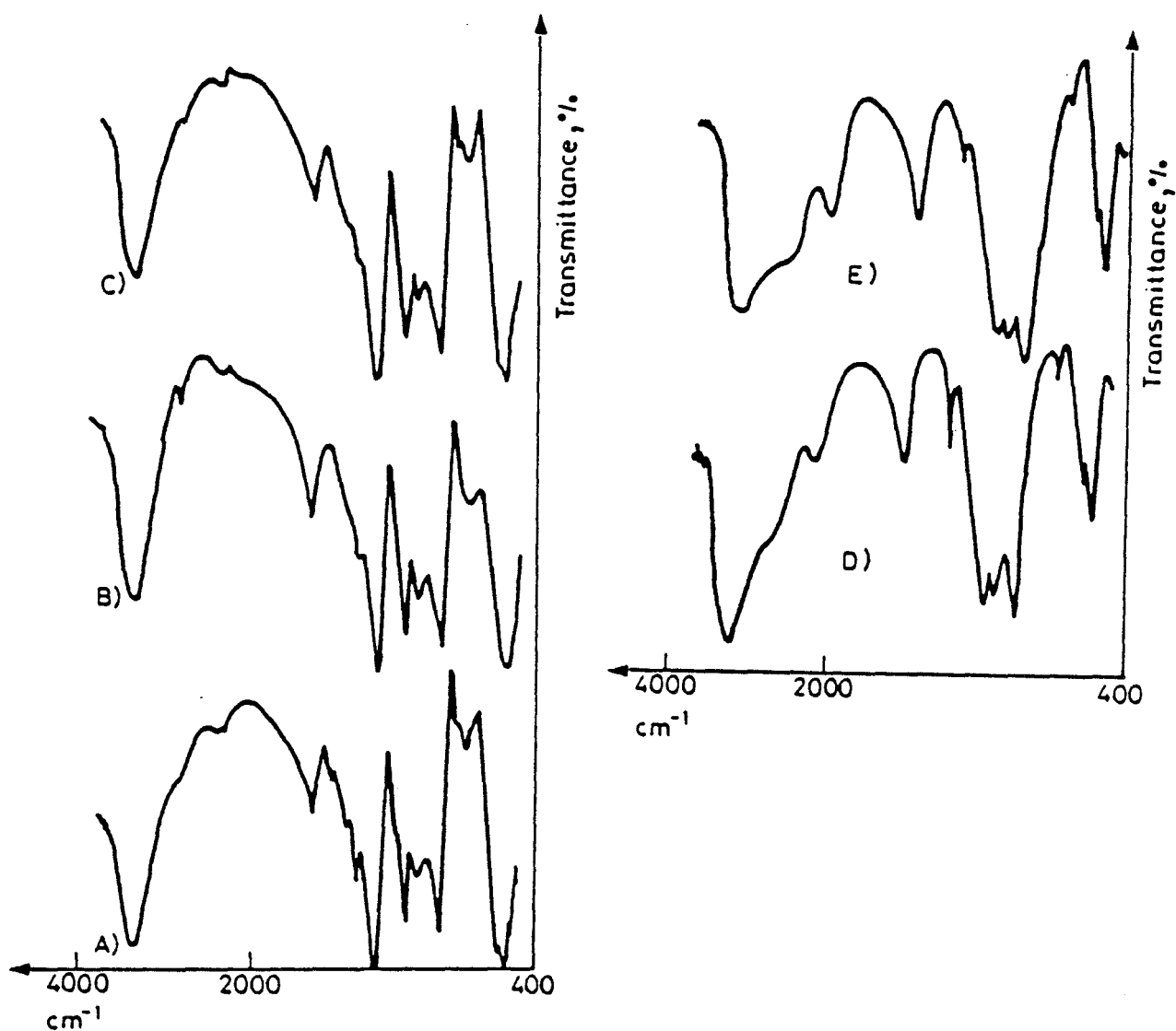


Fig. 4 Infrared spectra of Ca-Na polyphosphate coacervate obtained at various stages of the thermobarometric analysis after return at room temperature and atmospheric pressure

DSC measurements

The DSC curve obtained at atmospheric pressure for a fresh Ca-Na coacervate is presented in Fig. 5. It exhibits an exothermic peak between 90 and 125°, corresponding to hydrolysis of the polyphosphate chains [3-4]. Then, a weakly endothermic peak is observed near 140° ; this could correspond to "bonded water" release [4].

Interpretation of thermobarograms

Taking into account the of IR measurements (Fig. 4), hydrolysis can be detected only after point C in the thermobarograms. In the DSC curves, the

SQUALLI et al.: PHYSICO-CHEMICAL TRANSFORMATIONS

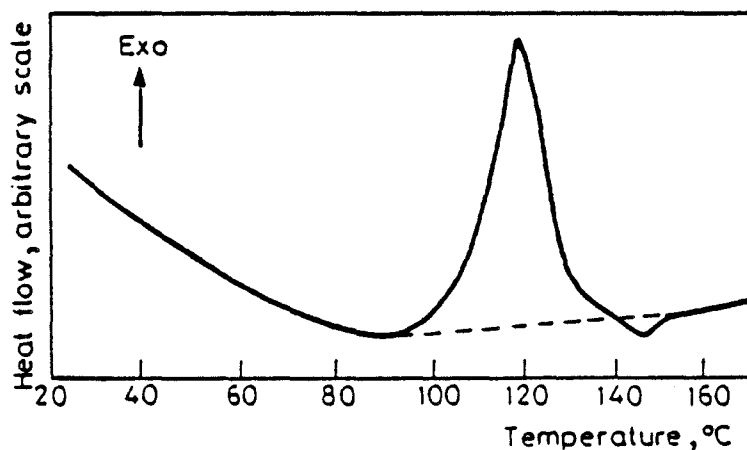


Fig. 5 Curve of fresh Ca-Na polyphosphate coacervate under atmospheric pressure

hydrolysis occurs with a strong positive enthalpy of reaction (Fig. 5) at constant pressure; at constant volume, therefore, this transformation should be detected in the thermobarograms as a considerable pressure change [11]. Moreover, owing to the pressure dependence of the transformation temperature, hydrolysis should be detected at higher temperature in the thermobarograms than in the DSC curves. However, to our knowledge, no experimental or theoretical data are available as concerns the slope $\left(\frac{dP}{dT}\right)$ and the pressure change ΔP during such a transformation, which limits the exploitation of the thermobarometric measurements.

Thus, we propose the following interpretation for the thermobarograms of coacervates:

Part A-B: expansion of the sample in response to the temperature change, which induces a strong pressure increase;

Part B-C: release of the "free water" initially included in the tightly coiled chains, with a strong pressure decrease resulting from a strong volume decrease;

Part C-E: hydrolysis of the metaphosphate chains in the orthophosphates according to the mechanism proposed by Watanabe [12]; the separation of the thermobarogram into two parts in that region is still unexplained.

Generally, the physico-chemical transformations ("free water" release, hydrolysis) occur at higher temperature for the Ca-Mg coacervate than for the Ca-Na coacervate; previously, such behaviour was observed by means of DSC [4].

For gels, the interpretation is similar as in the case of coacervates. The more significant spread of the release of "free water" can be explained by a more rigid network of microdomains (gel) than for the coiled packing

(coacervate); however, no explanation can yet be given as regards the irregularity of the pressure change during this transformation.

In order to confirm these interpretations, a theoretical modelling of the thermobarograms for systems exhibiting chemical reactions is under way [11]; experimental verification will subsequently be attempted on mineral polymers exhibiting individually "free water" release and hydrolysis phenomena.

Conclusion

The physico-chemical transformations of polyphosphates in gels and coacervates were investigated under pressure by means of thermobarometric analysis. In every case, the same general shape was obtained for the thermobarograms. The physico-chemical transformations which occurred in the course of the pressure studies were identified via the infrared spectra of the products obtained at various stages of the analysis and the thermograms obtained by differential scanning calorimetry on fresh samples. The most important result is that the release of the "free water", is detected as a considerable and progressive decrease in pressure resulting from a strong volume decrease. At higher temperature, the hydrolysis of the systems leads to another pressure increase. Such experiments show that chemical reactions can be studied under pressure by thermobarometric analysis. Moreover, for the first time, negative volume changes for a transformation obtained by increasing the temperature has been observed by means of thermobarometric analysis. However, a more perfect analysis of the thermobarograms for a better understanding of the phenomena occurring under pressure now needs a theoretical modelling.

References

- 1 G. Palavit, P. Vast, L. Montagne, J. L. Bouliez and J. A. Cordier, Proc. Carbon 88, Newcastle Upon Tyne Sept. 1988.
- 2 M. Draoui, P. Vast and G. Palavit, Rev. Chim. Min., 22 (1985) 256.
- 3 G. Palavit, P. Vast and A. M. Bera, Calorimétrie et Analyse Thermique, 17 (1986) 10.
- 4 A. M. Bera, Thèse, Lille 1986.
- 5 J. M. Buisine, B. Soulestin and J. Billard, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 91 (1983) 115.
- 6 J. M. Buisine, P. le Barny and J. C. Dubois, J. Polym. Sc.: Polym. Lett., 22 (1984) 149.
- 7 J. M. Buisine and J. Billard, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 127 (1985) 353.
- 8 J. M. Buisine and B. Soulestin, Rev. Phys. App., 22 (1987) 1211.
- 9 J. M. Buisine, C. Such and A. Eladlani, Calorimétrie et Analyse Thermique, 19 (1988) P 21.1.
- 10 J. M. Buisine, H. Zimmermann, R. Poupko, Z. Luz and J. Billard, Naukova Dumka, 4 (1989) 232.

SQUALLI et al.: PHYSICO-CHEMICAL TRANSFORMATIONS

A. Squalli and J. M. Buisine (in preparation).

M. Watanabe, S. Sato and H. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan, 48 (1975) 3593.

Zusammenfassung — Mittels thermobarometrischer Analyse wurden die physikalisch-chemischen Umwandlungen von Gelen und Koazervaten von Phosphaten der Zusammensetzung $xMO - yP_2O_5 - zCaO - nH_2O$ (mit $M = Na$ oder Mg) unter Druck untersucht. Die Thermobarogramme hatten in jedem Falle den gleichen Verlauf; die Umwandlungen wurden mittels von Infrarotspektren der bei verschiedenen Stufen der Analyse erhaltenen Produkte wie der durch DSC erhaltenen Thermogramme identifiziert. Das wichtigste Ergebnis besteht darin, dass die Abgabe des freien Wassers an Hand einer beträchtlichen und progressiven Druckabnahme erkannt werden konnte, die sich aus einer starken Volumenabnahme ergab. Bei höheren Temperaturen führt die Hydrolyse des Systemes zu einer Zuckerhöhung.

Article 2 :

A. Squalli, J.M. Buisine

J. Cal. Anal. Therm. (1992) à paraître

ANALYSE THERMOBAROMETRIQUE ISOCHORE DES REACTIONS CHIMIQUES : APPLICATION A LA DESHYDRATATION DE L'ACIDE MALEIQUE

A. SQUALLI, J.M. BUISINE

Laboratoire de Dynamique et Structures des matériaux Moléculaires, U.R.A.
CNRS N° 801, Université des Sciences et Technologies de LILLE 59655
Villeneuve d'ascq Cedex France.

RESUME :

Classiquement utilisées pour caractériser les transformations physico-chimiques (réactions chimiques et transitions de phase), les méthodes spectroscopiques et thermodynamiques présentent généralement l'inconvénient d'être limitées à des études sous pression atmosphérique. Récemment, une nouvelle méthode d'analyse : l'analyse thermobarométrique isochore, qui consiste à mesurer les variations de pression d'un échantillon enfermé dans une enceinte rigide en fonction de la température, a été mise au point. Utilisée jusqu'à ce jour, dans des études des transitions de phase, il est apparu opportun d'appliquer cette méthode d'analyse thermobarométrique aux réactions chimiques afin d'étendre l'étude de ces dernières aux hautes pressions. La généralisation de cette méthode d'analyse thermobarométrique à l'étude des réactions chimiques des phases condensées a nécessité une modélisation théorique dans le but de prévoir l'allure des thermobarogrammes. Des vérifications expérimentales ont été effectuées, sur la transformation de l'acide maléique en anhydride maléique. Une confirmation de ces résultats par analyse spectrométrique (RMN) a été effectuée et a permis de justifier l'interprétation des thermo-barogrammes.

INTRODUCTION :

Parmi les méthodes d'analyse qui interviennent dans la détection des transformations physico-chimique, les plus classiquement utilisées, sont les méthodes d'analyses spectroscopiques (Infra - Rouge, Raman, Résonance Magnétique Nucléaire) qui sont plutôt utilisées pour l'étude des transformations chimiques et les méthodes thermodynamiques (dilatométrie, thermomicroscopie) qui sont généralement appliquées aux cas des transformations physiques. Dans le cas des composés présentant conjointement des transformations physiques et chimiques, les analyses calorimétriques se révèlent tout à fait efficaces ; cependant, elles présentent généralement l'inconvénient d'être limitées à des études au voisinage de la pression atmosphérique. Une autre méthode, l'analyse thermobarométrique isochore, permet d'effectuer des analyses thermodynamiques sous hautes pressions, mais n'a, à ce jour, été utilisée que dans le cas des transitions de phase [1]. Il est alors apparu opportun d'étendre le champ d'application de cette méthode aux cas des réactions chimiques ; cette étude a nécessité d'une part, une modélisation des enregistrements, et, d'autre part, une vérification expérimentale dans le cas d'une réaction chimique "simple".

MODELISATION DES THERMOBAROGRAMMES :

Relations fondamentales

L'analyse thermobarométrique isochore permet la mesure de la pression d'un échantillon enfermé dans une enceinte isochore lorsque la température évolue sous l'effet d'une variation d'énergie calorifique. Dans le cas des transformations chimiques d'équilibre, les relations fondamentales qui régissent le système thermodynamique sont :

$$dV = 0 = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{P,T} d\xi \quad (1)$$

$$dA = 0 = \left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{P,T} d\xi \quad (2)$$

où apparaissent, comme inconnues, les grandeurs pression P, température T et degré d'avancement ξ . Le volume V et l'affinité de la réaction n'intervenant que sous la forme de dérivées partielles.

Pour les réactions chimiques, seules les réactions correspondantes à des transformations d'équilibre peuvent être traitées comme des phénomènes réversibles. De plus, de part la complexité des expressions aux transformations qui contiennent de nombreux coefficients thermodynamiques, qui sont le plus souvent inconnus, seul le cas simple des réactions chimiques d'équilibre s'effectuant dans un mélange idéal pourra donc être traité de façon rigoureuse et fera l'objet de l'étude théorique.

En vertu des expressions du volume

$$V = \sum_i n_i v_i$$

et de l'affinité

$$A = - \sum_i v_i \mu_i(P, T) - \sum_i v_i \mu_i^\circ(P, T) - RT \sum_i v_i \ln N_i$$

d'un système idéal monophasé, où

μ_i est le potentiel chimique du constituant i dans le mélange idéal,

$\mu_i^\circ(P, T)$ est le potentiel chimique du constituant i pur,

N_i est le titre molaire du constituant i dans le mélange idéal,

n_i est le nombre de moles du constituant i,

v_i est le volume molaire du constituant i,

les relations (1) et (2) s'écrivent alors :

$$0 = \sum_i n_i v_i \chi_i dP + \sum_i n_i v_i \alpha_i dT + \Delta V d\xi \quad (3)$$

$$0 = - \Delta V dP + \Delta S dT - RT \sum_i \frac{v_i^2}{n_i} d\xi \quad (4)$$

où α_i, χ_i sont les coefficients de dilatation thermique isobare et de compressibilité isotherme du constituant i dans le mélange idéal.

ΔV et ΔS sont les variations de volume et d'entropie provoquées par la réaction chimique.

Pentes hors réactions chimiques

En dehors des réactions chimiques, le système d'équations (3) et (4) se réduit à :

$$0 = \sum_i n_i v_i \chi_i dP + \sum_i n_i v_i \alpha_i dT.$$

qui permet de calculer la pente $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT}$ hors transformation du thermobarogramme :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT} = \frac{\sum_i n_i v_i \alpha_i}{\sum_i n_i v_i \chi_i} \quad (5)$$

Compte tenu du fait que les différents constituants sont toujours en phase condensée, en première approximation, il est possible de considérer que les coefficients de dilatation thermique isobares des différents constituants ont le même ordre de grandeur. Il en sera de même pour les coefficients de compressibilité isothermes ; dans ce cas :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT} \equiv \frac{\bar{\alpha}}{\bar{\chi}} \quad (6)$$

où $\bar{\alpha}$ et $\bar{\chi}$ sont les valeurs moyennes des coefficients de dilatation thermique isobares et de compressibilité isothermes des différents constituants dans le mélange idéal.

Dans les quelques cas rares où les coefficients α et χ pour les phases fluides sont connues, très souvent [2]

$$2 \cdot 10^{-4} < \alpha < 10 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

$$2 \cdot 10^{-10} < \chi < 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$$

Le rapport $\frac{\alpha}{\chi}$ est tel quel : $2 < \frac{\alpha}{\chi} < 10 \text{ bars K}^{-1}$.

Pente et accroissement de pression lors des réactions

Dans le cas des réactions chimiques d'équilibre, la combinaison des deux relations (3) et (4) conduit, compte tenues des approximations précédentes, à l'expression de la pente du thermobarogramme lors d'une réaction chimique :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq} \equiv \frac{\bar{\alpha} + \frac{\Delta S \frac{\Delta V}{V}}{RT \sum_i \frac{v_i^2}{n_i}}}{\bar{\chi} + \frac{(\Delta V)^2}{V RT \sum_i \frac{v_i^2}{n_i}}} \quad (7)$$

où V est le volume total de l'échantillon : $V = \sum_i n_i v_i$

Dans le cas de l'analyse thermobarométrique isochore, l'échantillon remplit totalement la cellule, et le volume V est égal au volume de l'enceinte contenant l'échantillon ; il est de l'ordre de 10 mm^3 .

Les quantités qui apparaissent au dénominateur dans l'expression (7) de la pente $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq}$ étant positives, le signe de $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq}$ dépend uniquement du

numérateur et donc de l'ordre de grandeur des deux termes respectifs $\bar{\alpha}$ et

$$\frac{\Delta S \frac{\Delta V}{V}}{RT \sum_i \frac{v_i^2}{n_i}}$$

Les valeurs très dispersées dans la littérature qui ont pu être collectées pour la variation de volume ΔV et d'entropie ΔS aux réactions chimiques en phases condensées permettent d'en estimer l'ordre de grandeur moyen ; en effet :

$$0,1 < \Delta V < 2 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$$

$$10 < \Delta S < 60 \text{ cal K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

Compte tenue de la valeur moyenne de la densité ($d \cong 1 \text{ g cm}^{-3}$) et du

volume molaire des différents composés, le terme $\sum_i \frac{v_i^2}{n_i}$ est alors de l'ordre

de $10^{+2} \text{ mole}^{-1}$ et la quantité $\frac{\Delta S \frac{\Delta V}{V}}{RT \sum_i \frac{v_i^2}{n_i}}$ est de l'ordre de 10^{-4} K^{-1} .

Quant à la valeur moyenne du terme $\bar{\alpha}$, elle aussi, est de l'ordre 10^{-4} K^{-1} .

Deux cas sont alors à envisager

- si le produit ($\Delta S \Delta V$) est positif, la contribution des deux termes du numérateur conduira à une expression toujours positive de la pente $(\frac{dP}{dT})_{eq}$
- si par contre le produit ($\Delta S \Delta V$) est négatif, la possibilité d'avoir une pente $(\frac{dP}{dT})_{eq}$ négative (avec une augmentation de température) n'est pas à exclure ; tel sera effectivement le cas lorsque le produit ($\Delta S \Delta V$) est négatif

et que la valeur du terme $\frac{|\Delta S \frac{\Delta V}{V}|}{RT \sum_i \frac{v_i^2}{n_i}}$ l'emporte sur la quantité $\bar{\alpha}$.

Vue la complexité des expressions littérales de $(\frac{dP}{dT})_{eq}$ et l'extrême variété des réactions chimiques, il n'est pas apparu possible de donner une estimation numérique des valeurs extrêmes (minimale et maximale) de la pente à la transformation.

L'élimination de la variable température des relations (3) et (4) conduit à l'expression de la variation de pression en fonction du degré d'avancement de la réaction puis à la variation de pression lors de la réaction chimique :

$$\Delta P \equiv \frac{\frac{1}{\bar{\alpha}} \frac{\Delta V}{V} + \frac{RT}{\Delta S} \sum_i \frac{v_i^2}{n_i}}{\frac{\bar{\chi}}{\bar{\alpha}} - \frac{\Delta V}{\Delta S}} \quad (8)$$

RESULTATS EXPERIMENTAUX :

Nous avons choisi de vérifier la faisabilité des expériences et la validité du modèle, utilisé pour la modélisation théorique, sur la transformation de l'acide maléique en anhydride maléique.

Analyse thermobarométrique :

La transformation de l'acide maléique en anhydride maléique a été étudiée à l'aide d'un métabolémètre (MAB 02 A20). Un exemple de thermobarogrammes obtenus est présenté sur la Figure I ; la courbe comporte :

- un tracé horizontal sans augmentation de pression (partie a)
- une augmentation progressive de pression entre 30°C et 100°C (partie b)
- un changement de pente vers 100°C suivi d'une augmentation linéaire de pression jusqu'à 130°C (partie c)
- une décroissance de pression entre 134 et 150°C.

Les thermobarogrammes obtenus présentent toujours quatre parties distinctes caractérisées par des changements nets de pentes ; la partie d

correspond parfois à une décroissance non linéaire de la pression. Les valeurs moyennes obtenus pour les différentes pentes caractéristiques des thermobarogrammes sont représentées sur la Figure I.

Analyse spectrométrique par RMN :

Dans le but de caractériser la partie comprise entre 100°C et 130°C du thermobarogramme, une analyse spectroscopique (RMN) sur des échantillons prélevés en fin de manipulation (par A.T.B) vers 130°C, a été effectuée. Les spectres RMN ont été réalisés sur un spectromètre WP.60 MHZ à transformée de Fourier. Les échantillons ont été dissous dans l'acétone détergée avec du tétraméthylsilane comme référence. Les mesures sont faites sur une plage de fréquence comprise entre 2500 et 3250 HZ. Le spectre obtenu permet d'identifier (Figure II) :

- un pic à 7,35 ppm correspondant aux déplacements des protons de l'anhydride maléique [3].
- un pic, plus intense, à 6,41 ppm correspondant aux hydrogènes éthyléniques de l'acide maléique [3]
- un pic à 4,93 ppm attribué aux traces d'eau qui subsistent dans nos échantillons [3].

Interprétation des thermobarogrammes et discussion :

Compte tenu des résultats obtenus par spectrométrie RMN, le thermobarogramme de la Figure I peut être interprété comme suit :

- la partie AB correspond à l'expansion de l'acide maléique dans la cavité remplissant le volume libre (ligne de base).

- la partie BC correspond à la dilatation de l'acide maléique dans sa phase cristalline. Les coefficients α et χ de l'acide maléique en phase cristalline valent, respectivement, $1,59 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ et $1,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ [4].

La valeur expérimentale de la pente (8 bars/K) est en bon accord avec la valeur calculée à partir de la relation théorique (8,8 bars/K)

- La partie CD est attribuée à la transformation de l'acide maléique en son anhydride. Les trois espèces chimiques : l'acide maléique (en phase cristalline), l'anhydride maléique (en phase liquide) et l'eau (en phase liquide condensée), sont alors présentes. Les coefficients (α et χ) de l'eau en phase liquide valent $2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ et $4,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ [5]. Aucune valeur numérique de α et de χ n'est connue pour l'anhydride maléique en phase liquide. Ainsi, pour le calcul, ont été utilisées des valeurs moyennes de ces coefficients, soit respectivement $4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ et $5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$.

Les valeurs respectives des variations d'entropie et de volume dues à la réaction de déshydratation de l'acide maléique $8,51 \text{ cal/mole.K}$ [4 - 5] et $0,2 \text{ cm}^3/\text{mole}$ [6]. Un calcul approché de la valeur de cette pente à l'équilibre (15,2 bars/K) est en bon accord avec la valeur expérimentale de cette pente sur le thermobarogramme (16 bars/K).

La variation de pente (ΔP) accompagnant cette réaction chimique est égale à 480 bars.

- la partie DE du thermobarogramme est attribuée à l'éjection hors de la cellule des produits présents sous pression. (Il est difficile d'obtenir, avec les cellules utilisées une bonne étanchéité pour des pressions supérieures à 1000 bars)

CONCLUSION :

Initialement mise au point pour l'étude sous pression des transitions de phase, l'analyse thermobarométrique isochore a été appliquée au cas d'une réaction chimique .i.e. la transformation de l'acide maléique en anhydride maléique. Outre le fait d'étendre le domaine d'utilisation de cette méthode d'analyse, l'étude a permis la mise en évidence de la déshydratation de l'acide maléique sous hautes pressions. De plus, il apparaît que le modèle thermodynamique utilisé convient pour la modélisation des thermobarogrammes dans le cas des réactions chimiques thermiques simples.

REFERENCES :

- [1] J.M. Buisine, J. Billard Mol. Cryst. Liq. 109 (1985) 353 - 380
- [2] A. Beguin, J. Billard, F. Bonany, J.M. Buisine, P. Cuvelier, J.C. Dubois, P. Lebarney Mol. Cryst. Liq. Cryst 115 (1985) 226 - 310
- [3] The Aldrich Library of NMR Spectra Edition II. Volume I
- [4] Mc Graw - Hill Book Compagny, Inc. New York and London 1930 "International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology"
- [5] R.C. Weast Hand book of chemistry and Physics, the chemical Rubber CO, 1989
- [6] C. Davies, V. Malpass Trans. Faraday. Soc. 60, 2075 (1964).

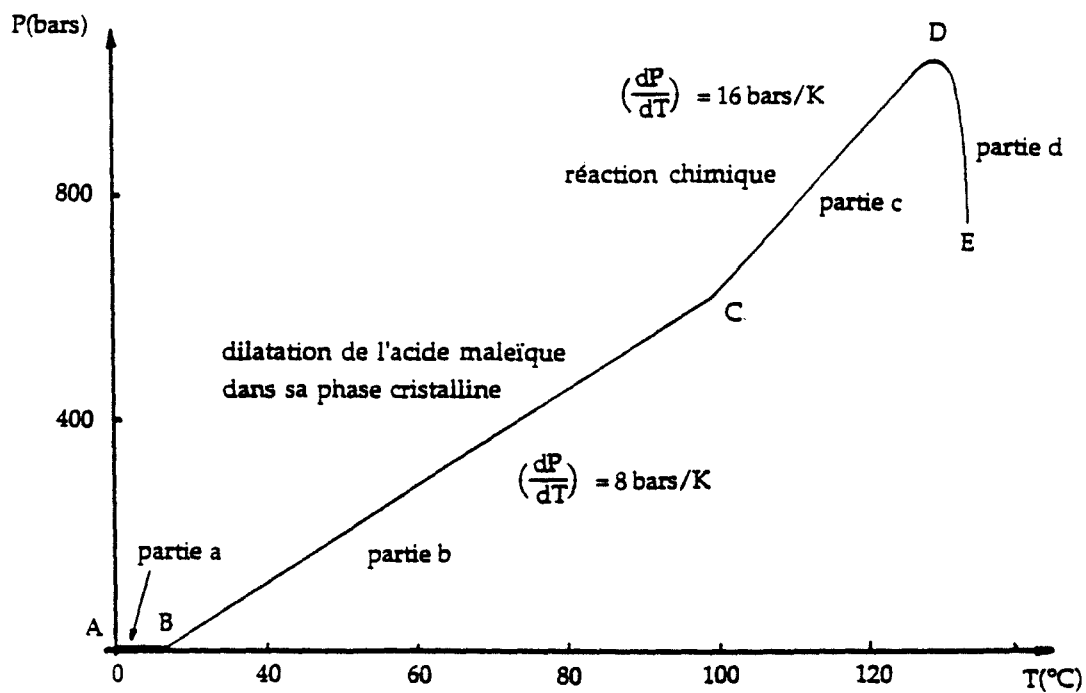


Figure I : Thermobarogramme d'analyse thermobarométrique isochoire correspondant au chauffage de l'acide maleïque.

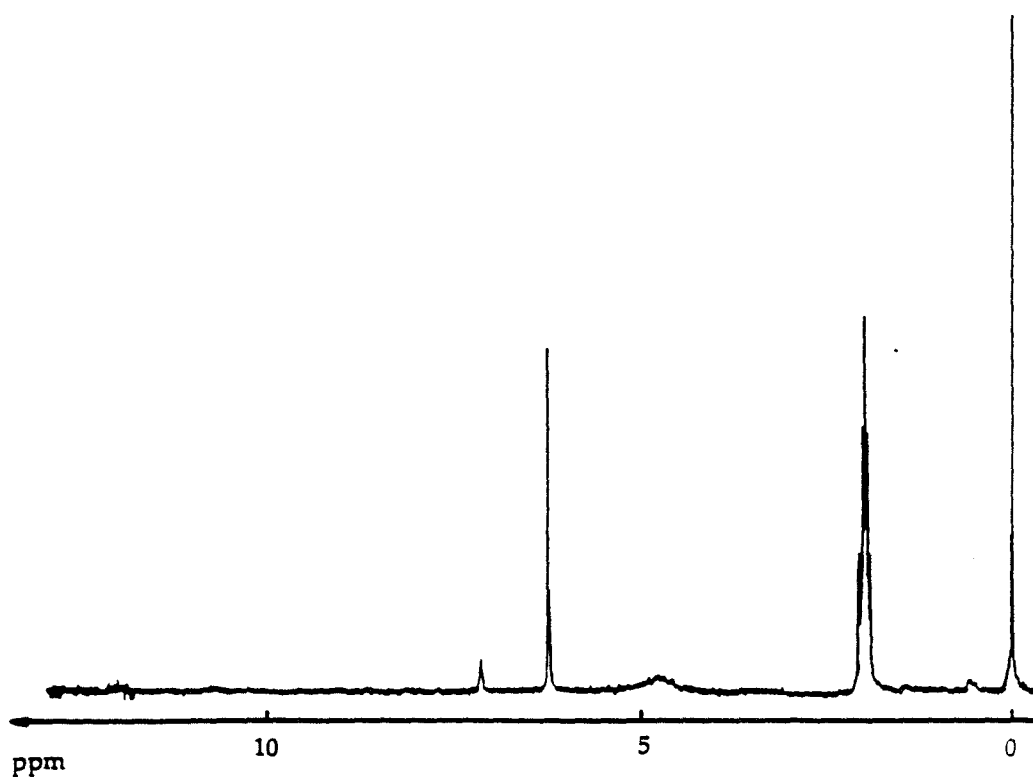
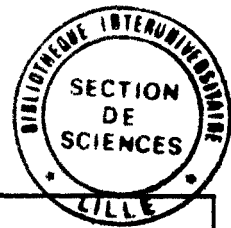
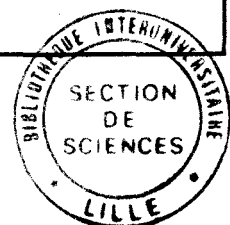


Figure II : Spectre RMN d'un échantillon issue d'analyse thermobarométrique isochoire prélevé à 130°C.



RESUME

Initialement conçue pour l'étude des transformations de phase, sous pression l'analyse thermobarométrique isochore, i.e mesure des variations de pression d'un échantillon enfermé dans une enceinte rigide en fonction de la température, a été appliquée à l'analyse sous hautes pressions des réactions chimiques thermiques. Une modélisation des thermobarogrammes de telles réactions chimiques a été entreprise afin de déterminer les allures possibles des enregistrements et l'ordre de grandeur des phénomènes mis en jeu. Des vérifications expérimentales ont été effectuées sur la transformation de l'acide maléïque en anhydride maléïque. Une étude complémentaire par analyse spectrométrique (RMN) a permis l'interprétation des thermobarogrammes. La validité de la modélisation a été confirmée. Une application à l'étude sous pression des états colloïdaux de la matière de types gels de polyphosphates de Calcium - Sodium et de coacervats de polyphosphates de Calcium - Sodium et de Magnésium - Sodium, a ensuite été réalisée. Des transformations ont été mises en évidence sous pression et identifiées à l'aide des Spectres Infrarouge d'échantillon prélevés à différentes étapes de l'analyse comme des libérations " d'eau libre" ou des phénomènes d'hydrolyse. Le point le plus marquant de cette dernière étude réside dans l'observation, pour la première fois par analyse thermobarométrique isochore, d'une transformation à variation de volume négative i.e. libération "d'eau libre".



ABSTRACT

First devices for high pressure studies of phase transitions, the isochoric thermobarometric analysis which consists by recording the pressure variations of a sample enclosed in a rigid cell versus temperature has been here applied to the analysis of thermic chemical reactions under high pressure. A model for the thermobarograms of such chemical reaction is proposed to determine the possible trend of recordings and the order of magnitude of the observed phenomena. Experimental verifications have been carried out on the transformations of maleic acid to maleic anhydride. Complementary studies performed by R.M.N. Spectroscopic has allowed the thermobarograms to be interpreted. An application to high pressures studies of colloidal states of Calcium - Sodium polyphosphate gels and of Calcium - Sodium and Magnesium - Sodium polyphosphate coacervates, has been undertaken. Transformation have been observed under pressure and explained using Infrared Spectra of the products obtained at various stages of the analysis as "free water" release and the hydrolysis phenomena. It must be pointed out that, for the first time, a transformation with negative volume variation i.e. liberation of "free water", has been detected by isochoric thermobarometric analysis.

RESUME

Initialement conçue pour l'étude des transformations de phase, sous pression l'analyse thermobarométrique isochore, i.e mesure des variations de pression d'un échantillon enfermé dans une enceinte rigide en fonction de la température, a été appliquée à l'analyse sous hautes pressions des réactions chimiques thermiques. Une modélisation des thermobarogrammes de telles réactions chimiques a été entreprise afin de déterminer les allures possibles des enregistrements et l'ordre de grandeur des phénomènes mis en jeu. Des vérifications expérimentales ont été effectuées sur la transformation de l'acide maléique en anhydride maléique. Une étude complémentaire par analyse spectrométrique (RMN) a permis l'interprétation des thermobarogrammes. La validité de la modélisation a été confirmée. Une application à l'étude sous pression des états colloïdaux de la matière de types gels de polyphosphates de Calcium - Sodium et de coacervats de polyphosphates de Calcium - Sodium et de Magnésium - Sodium, a ensuite été réalisée. Des transformations ont été mises en évidence sous pression et identifiées à l'aide des Spectres Infrarouge d'échantillon prélevés à différentes étapes de l'analyse comme des libérations " d'eau libre" ou des phénomènes d'hydrolyse. Le point le plus marquant de cette dernière étude réside dans l'observation, pour la première fois par analyse thermobarométrique isochore, d'une transformation à variation de volume négative i.e. libération "d'eau libre".