Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 17 (1944)
Heft: V

Artikel: L'Hystérèse de la transformation du NH4Cl
Autor: Dinichert, P.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-111512

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 15.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

L'Hystérèse de la transformation du NH_4Cl.

par **P. Dinichert.**

(15. VII. 1944)

A. Introduction et Résumé

On sait que le NH_4Cl subit, à -30^0 C, une transformation, qui se manifeste par une variation rapide mais continue de plusieurs propriétés physiques et qui, dans son ensemble, est irréversible, de sorte qu'elle présente un effet d'hystérèse.

On trouvera ci-dessous une explication de cette hystérèse. Nous supposons qu'il n'existe que deux formes cristallines distinctes et qu'à une pression donnée le passage de l'une à l'autre s'effectue à une température bien déterminée. Lorsque cette température est atteinte, des noyaux de la nouvelle phase se forment à l'intérieur de l'ancienne. Ils peuvent être produits par la croissance de germes tels que ceux dont FRENKEL[4]) a traité théoriquement la formation. Du fait que les deux mailles ont des dimensions différentes, ils exercent des tensions ou pressions qui déplacent la température de transformation des régions soumises à ces forces. Ces dernières, d'autre part, produisent des ruptures internes, une fois les limites de l'élasticité atteintes. La transformation devient ainsi une succession de phénomènes réversibles et irréversibles.

Cette théorie permet d'expliquer non seulement l'allure générale de la transformation, mais elle cadre aussi de façon satisfaisante avec les détails des données expérimentales [2])[5])[6])[7])[8]), tant qualitativement que même quantitativement.

B. Les Calculs

1. *Notations.*

α	Forme cristalline à haute température.
β	Forme cristalline à basse température.
$\varepsilon_\alpha, \varepsilon_\beta$	Coefficients linéaires de dilatation thermique de α et β.[8])
K_α, K_β	Compressibilités isothermes de α et β.
$\pm\lambda$	Dilatation et contraction relative de la maille au point de transformation.

t Température (nous en situons le zéro à la température de transformation).

$p(t)$ Courbe d'équilibre dans le diagramme de phase[1]).

$B = \frac{dp}{dt} =$ constante.

2. *Suppositions.*

a) Le cristal est isotrope et homogène et se comporte sous certains rapports comme un fluide. C'est-à-dire que, dans des domaines limités, les pressions et tensions sont uniformes en tout point et en toute direction. (Cette supposition est probablement justifiée par le fait que l'observation des phénomènes ne donne que des valeurs moyennes).

b) Le volume total reste constant au cours des phases réversibles de la transformation. En d'autres termes, la limite extérieure des domaines envisagés est maintenue fixe.

c) Les ε ne varient pas avec la température (ce qui est vrai à une certaine distance de la transformation).

d) Les K ne varient pas avec la température et les valeurs utilisées sont celles que l'on trouve en dehors de l'intervalle de transformation. (Les mesures de compressibilité étant essentiellement macroscopiques et portant donc, dans l'intervalle de transformation, sur un mélange des deux formes, on est obligé de procéder de la façon indiquée).

Nous examinerons plus loin l'influence de ces approximations et nous montrerons qu'elles ne modifient pas l'aspect général de la transformation calculée.

3. *La propagation de la transformation en abaissant la température.*

Supposons qu'à l'intérieur d'un domaine de volume V de α il se soit formé, à la température $t = 0$, un noyau de β, qui à $-t$, a atteint un volume V_β. Admettons maintenant qu'à cette température un nouvel élément de volume dV_β se transforme. S'il était libre de se contracter, il occuperait un volume plus petit de la quantité

$$\delta V_1 = -3\,\lambda\, dV_\beta. \tag{1}$$

En réalité il est retenu par son enceinte et il soumet tout le domaine à une tension. Cette dilatation $-\delta V_1$ du système se répartit sur les deux formes, de telle façon, que d'une part la somme des augmentations des volumes V_α et V_β occupés par α et β lui soit égale:

$$\delta V_\alpha + \delta V_\beta = \delta V_1 \quad \text{(supposition b)} \tag{2}$$

et que d'autre part les tensions engendrées soient égales:

$$\delta p_\alpha = -\frac{\delta V_\alpha}{K_\alpha V_\alpha} = \delta p_\beta = -\frac{\delta V_\beta}{K_\beta V_\beta} = \delta p_1 \tag{3}$$

De (1) (2) et (3), on tire:

$$\delta p_1 = -\frac{3\lambda d V_\beta}{K_\alpha V_\alpha + K_\beta V_\beta}. \tag{4}$$

A cause de la contraction thermique inégale ($\varepsilon_\beta > \varepsilon_\alpha$) des volumes V_α et V_β, un abaissement $-dt$ de la température fait également subir und dilatation au système:

$$\delta V_2 = 3\, V_\beta (\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha)\, dt\,. \tag{5}$$

Il en résulte une tension:

$$\delta p_2 = -\frac{3\, V_\beta (\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha)\, dt}{K_\alpha V_\alpha + K_\beta V_\beta}. \tag{6}$$

La condition d'équilibre s'écrit alors (fig. 3 triangle abc):

$$-B\,dt = -\frac{3}{K_\alpha V_\alpha + K_\beta V_\beta}\left[V_\beta (\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha)\, dt + \lambda\, dV_\beta\right].$$

ou, comme $V_\alpha + V_\beta = V$,

$$B\,dt = \frac{3}{K_\alpha V + (K_\beta - K_\alpha) V_\beta}\left[V_\beta (\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha)\, dt + \lambda\, dV_\beta\right]. \tag{7}$$

Par intégration on trouve, pour le volume transformé jusqu'à la température $-t$, l'expression

$$V_\beta = V\,\frac{B K_\alpha}{B(K_\beta - K_\alpha) + 3(\varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta)}\left(e^{\frac{B(K_\beta - K_\alpha) + 3(\varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta)}{3\lambda}\, t} - 1\right) \tag{8}$$

Relevons que la concentration V_β/V de la nouvelle forme ne dépend pas du volume V. Cela revient à dire que la transformation s'étale sur le même intervalle de température quelle que soit la grandeur du volume à transformer.

4. *La propagation de la transformation en élevant la température.*

En partant inversement des basses températures, il se produit des phénomènes analogues. Cependant les effets du saut de la constante réticulaire et de la dilatation thermique sont de sens opposé. Ainsi s'introduit la dissymétrie dans l'allure de la transformation effectuée dans une direction ou dans l'autre.

La condition d'équilibre s'exprime par (fig. 1, triangle $a'b'c'$):

$$B\,dt = \frac{3}{K_\beta V + (K_\alpha - K_\beta) V_\alpha} \left[V_\alpha (\varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta) + \lambda\, dV_\alpha \right]. \tag{11}$$

et donne la relation suivante entre le volume transformé et la température:

$$V_\alpha = V \frac{B K_\beta}{B (K_\alpha - K_\beta) + 3 (\varepsilon_\beta - \varepsilon_\beta)} \left(e^{\frac{B (K_\alpha - K_\beta) + 3 (\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha)}{3 \lambda} t} - 1 \right) \tag{12}$$

Là de même, la concentration V_α / V ne dépend pas du volume total V. Ce fait confère à nos considérations toute la généralité désirable. Elle nous permet, en effet, de les appliquer telles quelles à n'importe quel cristal, sans avoir à nous préoccuper des dimensions et du nombre de microcristaux ou de régions homogènes distinctes qui pourraient le constituer.

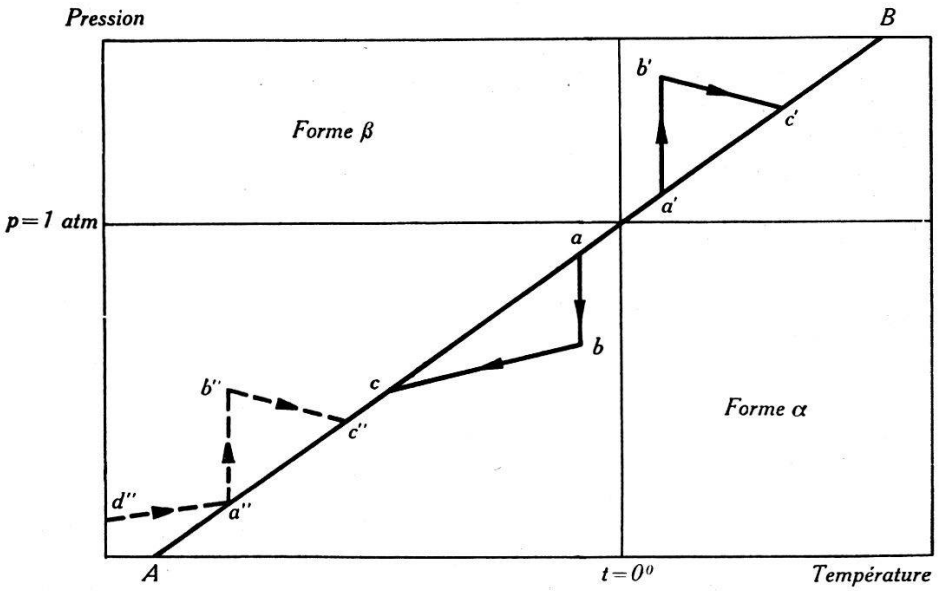

Fig. 1.
Diagramme de phase.

AB: Courbe d'équilibre.
ab, a'b', a''b'': Variations de pression dues au saut de la constante réticulaire.
bc, b'c', b''c'': Variations de pression dues à l'inégalité des dilatations thermiques de α et β.

5. *Valeurs numériques.*

Substituons, dans les équations (8) et (12), les valeurs numériques suivantes, que nous empruntons aux travaux déjà cités:

$$\varepsilon_\alpha = 0{,}8 \cdot 10^{-4}\ {}^1/\mathrm{deg}, \quad \varepsilon_\beta = 1{,}6 \cdot 10^{-4}\ {}^1/\mathrm{deg}, \quad \lambda = 1{,}5 \cdot 10^{-3},$$

$$K_\alpha = 5{,}5 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{cm}^2/\mathrm{dynes}, \quad K_\beta = 4{,}2 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{cm}^2/\mathrm{dynes},$$

$$B = 75 \cdot 10^6\ \mathrm{dynes/cm}^2 \cdot \mathrm{deg}$$

et nous obtenons:

$$\frac{V_\beta}{V} = -1{,}2\ (e^{-0{,}076\cdot t} - 1)\,, \tag{8'}$$

$$\frac{V_\alpha}{V} = +0{,}9\ (e^{+0{,}076\cdot t} - 1)\,. \tag{12'}$$

Ces deux fonctions sont représentées graphiquement dans la figure 2.

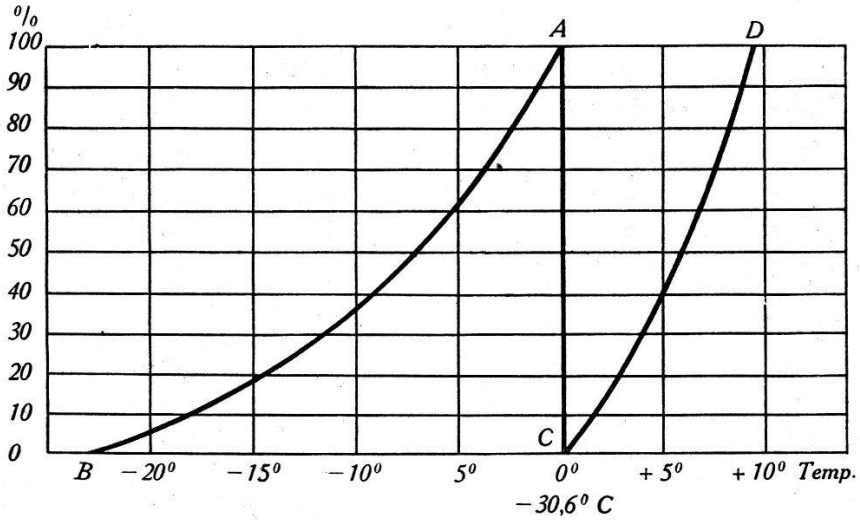

Fig. 2.

Concentration de la forme a du cristal pendant la transformation.
(Sans ruptures.)

Examinons de quelle manière nos résultats sont faussés par nos approximations.

Si le pourtour du volume V, au lieu d'être fixe, cède aux tensions et pressions, celles-ci en sont diminuées. L'effet est d'autant plus marqué que l'enceinte, formée de phase en état de disparition, devient plus mince, c'est-à-dire que la transformation est plus avancée.

En outre, en abaissant la température, les valeurs de ε_α et ε_β se rapprochent l'une de l'autre et la tension due à l'inégalité des contractions thermiques devient plus faible (voir éq. [6]). Par contre, en élevant la température, la tension due à la même cause devient plus forte, puisque l'écart entre ε_α und ε_β va alors en augmentant (voir éq. [10]), et il en résulte une diminution de pression à l'intérieur du système. Cela signifie que, par nos approximations, nous avons introduit dans nos calculs deux effets retardateurs supplémentaires. Les transformations doivent donc s'effectuer sur un intervalle de température plus petit que celui que nous avons calculé.

C. La Transformation

Essayons maintenant de décrire la transformation en partant uniquement des deux lois de transformation, que nous venons d'établir, et des limites probables d'élasticité du cristal.

1. *Abaissement de la température.*

a) Le début de la transformation.

Partant avec un cristal formé à haute température, donc homogène, il y a, au point de transition $t = 0$, soudainement apparition de la nouvelle phase. Les faits expérimentaux indiquent qu'elle suit la courbe AB de la fig. 2 sur un petit intervalle de température jusqu'à ce que 5% du cristal environ soient transformés. Cette première étape est réversible.

b) Les ruptures internes.

Ensuite l'expérience montre que brusquement la transformation progresse très rapidement sur quelques centièmes de degré. Cela provient de ce que les tensions, qui sont à ce moment là de l'ordre de grandeur de 10kg/cm², ont atteint les limites de l'élasticité (cela semble plausible si l'on se base sur les données connues pour le NaCl passablement plus dur). Il se produit alors progressivement des ruptures internes, plus ou moins favorisées par des défauts du cristal. Il existe, ainsi que nous le verrons plus loin, plusieurs preuves expérimentales de ces ruptures, qui, faisant disparaître les tensions, permettent au cristal de continuer sa transformation. Il s'agit là de l'étape irréversible de la transformation.

c) La fin de la transformation.

Quelques petites régions plus résistantes, parce que vraisemblablement particulièrement homogènes, restent néanmoins sous tension. Elles continuent à se transformer relativement lentement, puisqu'elles suivent la fin de la courbe AB. Supposons que la transformation y soit achevée lorsqu'on se trouve au point a″ de la fig. 1. L'ordonnée de a'' donne la tension à laquelle ces domaines restent soumis. Remarquons, enfin, que cette dernière étape est de nouveau réversible.

2. *Elévation de la température.*

a) Le début de la transformation ($t < 0$).

En vertu de ce qui a éte dit à la fin du paragraphe précédent, nous sommes en présence d'un cristal homogène quant à la sub-

stance (β), mais inhomogène en ce qui concerne les pressions internes.

Les régions sous tension suivent dans la fig. 1 la courbe $d''\,a''\,b''\,c''$. Nous observons donc l'apparition de très petits noyaux de forme α à une température $-t$ déjà, qui grossissent selon une loi analogue à celle exprimée par l'éq. (12').

b) La suite de la transformation.

A $t = 0$, la majeure partie du cristal, celle qui se trouvait à pression normale, commence, elle aussi, à se transformer en suivant la courbe CD de la fig. 2, jusqu'à ce que 10% du cristal à peu près se soient transformés.

c) Les ruptures.

Puis, sous l'effet des pressions, qui peuvent vraisemblablement atteindre des valeurs plus élevées que les tensions avant de dépasser les limites de l'élasticité, il se produit à nouveau des ruptures. Le cristal se transforme presque entièrement.

d) La fin de la transformation.

Les quelques régions qui ont résisté, cette fois également, se transforment rapidement, puisqu'elles suivent l'extrémité de la courbe CD. Comme nous étions partis d'un cristal parfaitement homogène, chaque élément de volume retrouve sa place une fois la transformation complète terminée, et il ne subsiste ici aucune inhomogénéité au point de vue de la pression. Cela signifie qu'en abaissant de nouveau la température, le début de la transformation aura lieu à $t = 0$.

Pour être complets, disons, pour terminer, que les étapes a), b) et d) sont réversibles, tandis que c) ne l'est évidemment pas.

Assemblons maintenant ces différentes phases de la transformation (voir aussi fig. 3), et comparons par anticipation le cycle ainsi construit aux résultats obtenus par la diffraction des rayons X pour la concentration des deux formes α et β. (Nous nous étions du reste laissé guider par ces expériences pour le choix de l'endroit où il fallait faire intervenir les ruptures). Nous constatons une concordance satisfaisante, tant qualitative que quantitative, pour l'apparition des formes nouvelles, les intervalles de températures, les quantités de substances transformées et la dispersion des mesures dans les régions du phénomène irreproduisible des ruptures.

3. *Les transformations partielles.*

Dans la fig. 3 est retracée la concentration de la forme α pour une transformation dans laquelle on a admis des tensions et des pressions de rupture plus grandes qu'en réalité, afin d'élargir la boucle d'hystérèse et de faciliter la représentation graphique de ce que nous allons exposer.

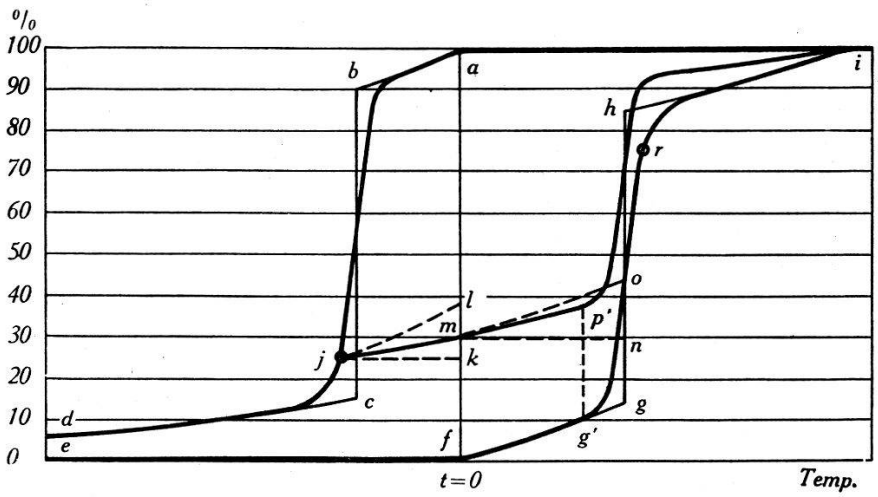

Fig. 3.

Concentration de la forme α pendant une transformation complète (a b c d e f g r i) et pendant une transformation partielle (a b j m p' h i).

(La courbe en trait mince correspond à la transformation d'un cristal dans lequel les ruptures se produiraient simultanément. Les courbes en traits épais représentent des transformations réelles avec des ruptures s'étalant sur un étroit intervalle de température.)

Le cristal est amené par refroidissement en j. En ce point il est constitué d'un mélange de régions sous tension et de régions sous pression normale. Si l'on élève de nouveau la température jusqu'à $t = 0$, les régions sous pression normale, donc entièrement composées de β, suivent l'horizontale jk, c'est-à-dire qu'elles ne se retransforment pas encore; les régions sous tension, de leur côté, suivent la courbe jm, qui se déduit de la courbe de transformation réversible ab, reportée en jl, en tenant simplement compte qu'elle ne s'applique plus qu'à 35% du cristal, qui se retransforment pour le moment (100% moins les 65% transformés par rupture et correspondant au saut bj). Si l'on continue à réchauffer le cristal, les régions retransformées suivent évidemment l'horizontale mn, tandis que la forme β sous pression normale se met à se transformer et suit la courbe mp', déduite de la courbe fg, reportée en mo, en tenant de nouveau compte de la quantité de substance (70% environ) qui est en état de transformation.

Arrivé au point p', situé en-dessus du point g', les ruptures se produisent et ceci d'autant plus facilement qu'il s'agit, à cet instant, d'un cristal de constitution tout à fait inhomogène. Par conséquent la quantité de substance transformée au cours de cette étape est relativement plus considérable que dans le cas d'une transformation complète, et pour cette raison, le coude en h est plus brusque.

N'importe quel autre cycle partiel, par exemple celui qu'on obtiendrait en partant du point r et en refroidissant le cristal, se construirait ou se calculerait de façon analogue.

D. Comparaison avec les expériences

A l'appui de notre théorie, nous allons citer un certain nombre de faits expérimentaux caractéristiques, tirés de quatre séries de mesures:

I. Les chaleurs spécifiques[7]),
II. Les constantes diélectriques[9]),
III. Les propriétés élastiques[6]),
IV. Les dimensions de la maille[8])
(par diffraction des rayons X).

Chacune de ces méthodes d'investigation (que nous désignerons désormais par ces chiffres romains) présente des avantages et des inconvénients:

I est d'une grande précision, mais ne donne que le comportement global du cristal et la méthode de mesure ne permet guère de rester à une température fixe.

II est moins précis; ne donne également que le comportement global du cristal, mais rend possible une succession rapide de mesures, facilitant l'exploration de très petits intervalles de températures.

III fournit entre autres de précieux renseignements sur les ruptures présumées.

IV révèle séparément l'évolution de chacune des deux formes cristallines. Par contre elle ne se prête pas à l'étude détaillée de petits cycles à cause des longs temps d'exposition.

a) La température de transformation $t = 0$.

Les quatre séries montrent que la transformation commence à la même température bien déterminée ($t = 0$), que l'on parte des hautes ou des basses températures.

b) Les ruptures.

I. La transformation progresse par à-coups dans la partie presque verticale de la boucle d'hystérèse.

II. Peu après le début de la transformation, la constante diélectrique fait parfois un saut brusque et irrégulier. Il se manifeste par une pointe étroite et aiguë au point de départ de la partie raide de la courbe de transformation, mais en sens opposé à l'évolution normale. GUILLIEN[5]) a du reste observé ce même phénomène au cours de ses mesures sur des poudres cristallines.

III. Le cristal est plastique et le coefficient de frottement interne est fortement augmenté juste à l'endroit où les autres propriétés physiques changent brusquement.

IV. L'exploration de la surface, au moment où les deux phases ont à peu près la même concentration, montre bel et bien que la transformation s'effectue par régions plus ou moins étendues.

I, II et III montrent que la température $t = 0$ ne se trouve pas au milieu de la boucle d'hystérèse, conformément à ce que nous avions prévu à cause d'une différence éventuelle entre la tension de rupture et la pression d'éclatement.

En outre Smits et ses collaborateurs[2]) ont remarqué que la variation de volume (mesurée au dilatomètre) dans la région correspondant aux ruptures est d'autant plus brusque que la substance est plus pure (simultanéité des fractures).

c) Les transformations partielles.

I et II fournissent de petits cycles dont les caractéristiques correspondent exactement à celles des cycles que nous pouvons construire selon la méthode du paragraphe C 3.

d) Les propriétés des deux formes α et β.

La meilleure vérification de notre théorie est donnée par IV. En effet, connaissant les tensions et les pressions qui règnent à l'intérieur du cristal, il est aisé de calculer, en fonction de la température, les déformations que subit la maille de chacune des deux formes.

Or les courbes pour les constantes réticulaires, que l'on détermine de cette façon-là, ont un aspect tout à fait semblable à celui qui avait été trouvé expérimentalement et qui, à ce moment là, avait paru quelque peu étrange.

L'élargissement des raies, qui doit se produire dans les régions

où il y a coexistence de domaines sous des pressions différentes, est faible et absolument conforme à l'expérience. Il correspond à une variation de dimensions de la maille de $0{,}1\,^0/_{00}$.

E. Conclusions

Toute transformation accompagnée d'un changement de volume doit pouvoir être traitée de la même façon. Les transformations dites normales, c'est-à-dire sans hystérèse, ne seraient que des cas limites, dus soit au fait qu'il ne se produit pas de tensions, le corps n'étant pas rigide, soit au fait que les tensions et pressions dépassent, dans un intervalle de température extrêmement petit déjà, les limites de l'élasticité, la variation de volume étant grande.

Remarquons toutefois que la température à laquelle le cristal se brise ne dépend pas seulement de la tension de rupture de la substance sous l'effet d'une traction ou compression pure. Il faut encore tenir compte des forces latérales à la limite entre les deux phases, et qui dépendent d'une part de la quantité de substance transformée, mais d'autre part probablement aussi d'un changement de structure éventuel du cristal au passage d'une phase à l'autre.

Des phénomènes semblables à ceux décrits dans ce travail devraient se produire en particulier à la fusion. Or UBBELOHDE[3]) semble précisément les avoir observés dans ces mesures des chaleurs spécifiques de l'octadécane aux abords du point de fusion.

Monsieur le Professeur Weigle voudra bien trouver ici l'expression de ma vive gratitude pour les nombreuses discussions qu'il m'a été donné d'avoir avec lui.

Institut de Physique de l'Université de Genève.

[1]) BRIDGMAN, Phys. Rev. **38**, 182, 1931.
[2]) SMITS, MÜLLER, KRÖGER, Zs. Phys. Chem. **38**, (B), 177, 1937.
[3]) UBBELOHDE, Trans. Farad. Soc. **34**, 292, 1938.
[4]) FRENKEL, Journal Chem.-Phys. **7**, 538, 1939.
[5]) GUILLIEN, Comptes-Rendus **208**, 1561, 1939.
[6]) LAWSON, Phys. Rev. **57**, 417, 1940.
[7]) EXTERMANN, WEIGLE, Helv. Phys. Acta, **15**, 455, 1942.
[8]) DINICHERT, Helv. Phys. Acta **15**, 462, 1942.
[9]) DINICHERT, Helv. Phys. Acta **17**, 400, 1944.

*