



**HAL**  
open science

# Etude de la germination en surface dans les transformations chimiques des solides-Cas de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté

Loïc Favergeon

► **To cite this version:**

Loïc Favergeon. Etude de la germination en surface dans les transformations chimiques des solides-Cas de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2006. Français. NNT: . tel-00116109

**HAL Id: tel-00116109**

**<https://theses.hal.science/tel-00116109>**

Submitted on 24 Nov 2006

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 415 GP

**THÈSE**  
présentée par

*Loïc FAVERGEON*

Pour obtenir le grade de Docteur  
de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des Procédés

*Etude de la germination en surface  
dans les transformations chimiques des solides*  
-  
*Cas de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté*

Soutenue à Saint-Étienne le 10 novembre 2006

Membres du jury

Président :	Michel SOUSTELLE	Professeur émérite, ENSM Saint-Étienne
Rapporteurs :	Fabienne BERTHIER Patrice NORTIER	Directeur de recherche, LEMHE Orsay Professeur, EFPG Grenoble
Examineurs :	Alain METHIVIER André NONAT	Chef de service, IFP Vernaison Directeur de recherche, LRRS Dijon
Directeur(s) de thèse :	Michèle PIJOLAT Françoise VALDIVIESO	Professeur, ENSM Saint-Étienne Chargé de recherche, ENSM Saint-Étienne

● **Spécialités doctorales :**

**SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX  
MECANIQUE ET INGENIERIE  
GENIE DES PROCEDES  
SCIENCES DE LA TERRE  
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT  
MATHEMATIQUES APPLIQUEES  
INFORMATIQUE  
IMAGE, VISION, SIGNAL  
GENIE INDUSTRIEL  
MICROELECTRONIQUE**

**Responsables :**

**J. DRIVER** Directeur de recherche – Centre SMS  
**A. VAUTRIN** Professeur – Centre SMS  
**G. THOMAS** Professeur – Centre SPIN  
**B. GUY** Maître de recherche  
**J. BOURGOIS** Professeur – Centre SITE  
**E. TOUBOUL** Ingénieur  
**O. BOISSIER** Professeur – Centre G2I  
**JC. PINOLI** Professeur – Centre CIS  
**P. BURLAT** Professeur – Centre G2I  
**Ph. COLLOT** Professeur – Centre CMP

● **Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat** (titulaires d'un doctorat d'Etat ou d'une HDR)

BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 1	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	MR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	MA	Sciences de l'inform. & com.	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	ICM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 2	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DELAFOSSÉ	David	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Informatique	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	CIS
DRIVER	Julian	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
FRACZKIEWICZ	Anna	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Patrice	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUILHOT	Bernard	DR	Génie des Procédés	CIS
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
JOYE	Marc	Ing. (Gemplus)	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFORÉST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LE COZE	Jean	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MOLIMARD	Jérôme	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	MA1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 1	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	CR	Sciences de la Terre	SITE
THOMAS	Gérard	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
TRAN MINH	Cahn	MR	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	Françoise	CR	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 1	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	CR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

**Glossaire :**

PR 1 Professeur 1<sup>ère</sup> catégorie  
PR 2 Professeur 2<sup>ème</sup> catégorie  
MA(MDC)Maître assistant  
DR 1 Directeur de recherche  
Ing. Ingénieur  
MR(DR2)Maître de recherche  
CR Chargé de recherche  
EC Enseignant-chercheur  
ICM Ingénieur en chef des mines

**Centres :**

SMS Sciences des Matériaux et des Structures  
SPIN Sciences des Processus Industriels et Naturels  
SITE Sciences Information et Technologies pour l'Environnement  
G2I Génie Industriel et Informatique  
CMP Centre de Microélectronique de Provence  
CIS Centre Ingénierie et Santé

## Remerciements

Mes premiers remerciements iront à Michèle Pijolat, tout d'abord pour m'avoir accueilli dans le département ProcESS de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne et pour m'avoir confié ce sujet de thèse, j'espère avoir été digne de cette confiance. Je la remercie également pour son encadrement en tant que directrice de thèse, et pour le temps qu'elle a su m'accorder, malgré des jours, des semaines et des mois bien remplis. Elle a su me transmettre un peu de sa rigueur et de son goût pour les sciences, et m'a permis de mieux appréhender la recherche scientifique. En un mot comme en cent : merci.

Cette thèse a été co-dirigée par Françoise Valdivieso. Je souhaite la remercier pour son soutien constant et son encadrement scientifique, mais également pour ses qualités humaines et les discussions sur des sujets aussi variés qu'intéressants que nous avons pu avoir.

A mes deux co-directrices, je souhaite ajouter Michel Soustelle. Je tiens à lui témoigner toute ma reconnaissance pour son soutien scientifique tout au long de ces trois années, pour m'avoir fait partager une infime partie de son immense culture scientifique, mais également pour avoir accepté de présider le jury.

Je voudrais également remercier Michel Cournil et Gérard Thomas pour m'avoir accueilli au centre SPIN.

Je remercie Fabienne Berthier et Patrice Nortier pour avoir jugé le contenu scientifique de cette thèse et pour leurs précieuses suggestions. Merci également à Alain Méthivier et André Nonat pour avoir accepté de participer au jury et pour s'être rendus disponibles.

Les calculs par la méthode Monte Carlo présents dans ce travail doivent énormément à Céline Helbert. Je le remercie d'avoir eu la patience de répondre à mes questions de débutant.

Richard Drogo a joué un rôle prépondérant dans la partie expérimentale, qu'il trouve ici le témoignage de toute ma reconnaissance.



Cette thèse a été pour moi l'occasion d'un séjour en Angleterre, plus précisément à l'Université du Surrey à Guildford. Merci à Saiful Islam et Craig Fisher pour leur accueil chaleureux et pour le temps qu'il m'ont accordé. Un grand merci également à Richard, Ema, Thomas, et tous les autres.

Ce travail n'aurait pas été possible sans eux et sans leurs compétences. Alors merci à Marie-Claude Bartholin, Gilles Blanc, Paul Jouffrey et Olivier Valfort de l'Ecole des Mines, Gilbert Thollet de l'INSA de Lyon, et Werner Kaminsky de l'Université de Washington.

Pour leur sympathie et pour m'avoir supporté de nombreux mois, merci aux « habitants » du C0 : Noémie, Caro, Fabien, Nico, Anne, Haykel, Gladys.

Grâce à eux, ces trois années sont passées très vite. Pour leur finesse, leurs remarques footballistiques ou oenologiques, les tarots veauchois, les petits-déjeuners, les pauses et tout le reste, merci aux frêles, aux gringalets, aux gros et aux autres : Fred, Jean-Pierre, Eric, Alex, Jérôme M., Guillaume D., Pierre, Marc K., Guillaume B., David, Maryline, Véronique, Jérôme C., Caroline B., Laure, Junior, les autres membres de la « fameuse » équipe de foot du foyer,...

Et plus généralement, je remercie toutes celles et tous ceux du centre SPIN et d'ailleurs que j'ai eu la chance de côtoyer et avec qui j'ai partagé de bons moments.

Enfin, je terminerai avec ceux qui me supportent (chacun choisira le sens qu'il préfère pour ce terme) depuis longtemps : merci à mes parents et grand-parents pour leur soutien depuis toujours, et merci à Sylvine pour ces cinq dernières années.

# Sommaire

NOMENCLATURE	1
<hr/>	
INTRODUCTION	5
<hr/>	
CHAPITRE 1 : Bibliographie	9
<hr/>	
<b>1.1 Description thermodynamique</b>	<b>9</b>
1.1.1 L'énergie interfaciale	10
1.1.2 L'enthalpie libre de formation d'un agrégat	11
<b>1.2 La théorie classique de germination</b>	<b>12</b>
1.2.1 Généralités	12
1.2.2 Exemple d'application : l'électrodéposition d'atomes d'argent sur une surface de cuivre	13
1.2.3 Conclusions sur la théorie classique de germination	17
<b>1.3 Lois cinétiques et modèles de transformations</b>	<b>18</b>
1.3.1 La germination	18
<i>1.3.1.a Germination de probabilité uniforme</i>	<i>19</i>
1.3.1.a.i Germination instantanée	19
1.3.1.a.ii Germination à vitesse constante ou linéaire (ou germination d'ordre 0)	19
1.3.1.a.iii Germination suivant une loi puissance ou en plusieurs étapes	20
1.3.1.a.iv Germination répondant à un ordre	20
<i>1.3.1.b Germination due à la présence de germes potentiels</i>	<i>20</i>
1.3.1.b.i Germination instantanée	21
1.3.1.b.ii Germination à vitesse constante ou linéaire	21
1.3.1.b.iii Germination d'ordre 1 ou en une seule étape	21
1.3.1.b.iv Germination suivant une loi puissance ou en plusieurs étapes	21
<i>1.3.1.c Germination en chaînes branchées</i>	<i>22</i>
<i>1.3.1.d Conclusion sur les lois de germination</i>	<i>22</i>

1.3.2 Lois cinétiques de croissance	23
1.3.2.a Généralités par rapport à la croissance	23
1.3.2.b Expression de la vitesse de croissance	25
1.3.3 Modèles de transformations	25
1.3.4 Conclusions sur les modèles géométriques de la littérature	31
<b>1.4 Le modèle microscopique de Korobov</b>	<b>32</b>
<b>1.5 Cinétique de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté</b>	<b>34</b>
1.5.1 Les méthodes cinétiques	34
1.5.2 Les observations du sulfate de lithium en cours de déshydratation	39
1.5.3. Conclusions sur la cinétique de la déshydratation de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	42
<b>1.6 Les observations microscopiques pour d'autres réactions</b>	<b>44</b>
<b>1.7 Conclusions de l'étude bibliographique</b>	<b>46</b>
<b>CHAPITRE 2 : Étude expérimentale</b>	<b>49</b>
<hr/>	
<b>2.1 Choix et caractérisation du solide étudié</b>	<b>49</b>
2.1.1 Choix du solide	49
2.1.2 Données physiques et cristallographiques des solides	51
2.1.3 Granulométrie	54
2.1.4 Etude diffractométrique	55
2.1.5 Surface spécifique	57
2.1.6 Aspects morphologiques	58
<b>2.2 Observations microscopiques</b>	<b>61</b>
2.2.1 Observations en surface	61
2.2.2 Observations dans le volume	64
2.2.3 Observations in situ	66

<b>2.3 Etude cinétique de la déshydratation de <math>\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>69</b>
2.3.1 Choix des conditions opératoires	69
2.3.2 Courbes de perte de masse	70
2.3.2.a Pour les poudres	70
2.3.2.b Pour les monocristaux	73
<b>2.4 Les temps de latence</b>	<b>75</b>
2.4.1 Détermination d'un temps de latence à partir d'une expérience sur un monocristal	75
2.4.2 Résultats expérimentaux	77
2.4.2.a Température $T=80^\circ\text{C}$ , pression $P(\text{H}_2\text{O})=2,6 \text{ hPa}$	77
2.4.2.b Température $T=80^\circ\text{C}$ , pression $P(\text{H}_2\text{O})=3,6 \text{ hPa}$	78
2.4.2.c Température $T=80^\circ\text{C}$ , pression $P(\text{H}_2\text{O})=4,6 \text{ hPa}$	79
2.4.3 Comparaisons entre les différentes conditions	79
<b>2.5 Conclusions sur l'étude expérimentale de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté</b>	<b>81</b>
<b>CHAPITRE 3 : Approche phénoménologique de la germination</b>	<b>83</b>
<hr/>	
<b>3.1 Modélisation</b>	<b>84</b>
3.1.1 Choix du modèle	84
3.1.2 Courbes cinétiques sur poudre	90
3.1.3 Courbes cinétiques sur monocristaux	91
3.1.3.a Reproductibilité de la simulation sur un monocristal	91
3.1.3.b Stabilité par rapport à la taille des monocristaux	92
3.1.3.c Impact du paramètre ajustable $A_{MC}$	92
3.1.3.d Comparaison entre courbes expérimentales et courbes calculées	93
3.1.4 Détermination des grandeurs cinétiques $\gamma$ et $\phi$	96
3.1.4.a Pour les poudres	96
3.1.4.b Pour les monocristaux	99

---

3.1.5 Conclusion sur la modélisation des courbes cinétiques	102
<b>3.2 Relation entre la fréquence surfacique de germination et le temps de latence</b>	<b>103</b>
3.2.1 Détermination de $\gamma$ à partir des temps de latence	103
3.2.1.a <i>L'aire de l'interface interne <math>s_p(t, \tau)</math></i>	104
3.2.1.b <i>La surface libre de germination <math>S_L(\tau)</math></i>	105
3.2.1.c <i>L'expression de la vitesse de réaction</i>	105
3.2.1.d <i>La détermination de <math>\tau_0</math></i>	106
3.2.2 Validation expérimentale	110
3.2.3 Vérification des approximations	111
3.2.3.a <i>L'aire de l'interface interne</i>	111
3.2.3.b <i>La surface libre de germination</i>	113
<b>3.3 Conclusions sur la modélisation macroscopique de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté</b>	<b>114</b>
<b>CHAPITRE 4 : Approche microscopique de la germination</b>	<b>117</b>
<b>4.1 Aspects théoriques</b>	<b>117</b>
4.1.1 La théorie classique de germination	117
4.1.1.a <i>Enthalpie libre de formation des agrégats</i>	118
4.1.1.b <i>Flux stationnaire de germination</i>	121
4.1.1.c <i>Détermination de l'interaction moyenne entre lacunes</i>	122
4.1.1.d <i>Le temps de latence</i>	124
4.1.1.e <i>Conclusions sur la théorie classique de germination</i>	125
4.1.2 Le modèle de germination	126
4.1.2.a <i>Le principe</i>	126
4.1.2.b <i>Les paramètres du modèle</i>	127
<b>4.2 Simulations atomiques</b>	<b>128</b>
4.2.1 Le principe de la simulation	128
4.2.2 La modélisation du volume du sulfate de lithium monohydraté	131

4.2.3 Les énergies de création des défauts dans le volume : défauts isolés et agrégats de défauts	136
4.2.4 Modélisation des surfaces	139
4.2.5 Les énergies de défauts en surface	146
4.2.6 Conclusions sur les simulations atomiques	149
<b>4.3 Exploitations</b>	<b>150</b>
4.3.1 Choix des paramètres pour le modèle de germination	150
4.3.2 Application du modèle	154
4.3.2.a <i>L'apparition du premier germe</i>	154
4.3.2.b <i>Distributions simulées des dates d'apparition du premier germe</i>	156
4.3.3 Lien entre simulation et expérience	160
<b>4.4 Conclusion sur l'approche microscopique de la germination</b>	<b>161</b>
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>	<b>163</b>
<hr/>	
<i>ANNEXE A : Lois de Sharp et modèle de Mampel</i>	167
<hr/>	
<b>A.1 Germination en volume, croissance isotrope <math>A_n</math></b>	<b>167</b>
<b>A.2 Germination aléatoire, croissance instantanée <math>F_1</math></b>	<b>167</b>
<b>A.3 Germination instantanée, croissance limitée par une étape d'interface interne avec un développement interne de la nouvelle phase <math>R_n</math></b>	<b>168</b>
<b>A.4 Germination instantanée, croissance limitée par une étape de diffusion avec un développement interne de la nouvelle phase <math>D_n</math></b>	<b>168</b>
<b>A.5 Le modèle de Mampel : germination en surface, croissance isotrope</b>	<b>170</b>
<hr/>	
<i>ANNEXE B : Le modèle de Korobov</i>	173
<hr/>	
<b>B.1 Les outils du modèle de Korobov</b>	<b>173</b>
B.1.1 Les planigons	173
B.1.2 La maille de Wigner-Seitz	175
B.1.3 La mosaïque aléatoire de Voronoï	176
<b>B.2 Un exemple : la décomposition de <math>NH_4HCO_3</math></b>	<b>177</b>
B.2.1 La structure cristalline	177

B.2.2 La germination	178
B.2.3 La croissance	179
<b>B.3 Conclusions sur le modèle de Korobov</b>	<b>181</b>
<i>ANNEXE C : Caractéristiques des solides</i>	<i>183</i>
<b>C.1 La poudre commerciale</b>	<b>183</b>
<b>C.2 Les monocristaux</b>	<b>184</b>
<b>C.3 Données thermodynamique</b>	<b>184</b>
<i>ANNEXE D : Les techniques utilisées</i>	<i>187</i>
<b>D.1 La thermogravimétrie</b>	<b>187</b>
<b>D.2 Diffraction des rayons X</b>	<b>188</b>
<b>D.3 Enrobage et polissage</b>	<b>188</b>
<b>D.4 La microscopie inversée</b>	<b>190</b>
<b>D.5 La microscopie électronique à balayage environnementale</b>	<b>191</b>
<i>ANNEXE E : Résultats en thermogravimétrie</i>	<i>193</i>
<b>E.1 Résultats sur poudres</b>	<b>193</b>
<b>E.2 Résultats sur monocristaux</b>	<b>194</b>
<i>ANNEXE F : Simulation par le modèle de Mampel pour les poudres</i>	<i>199</i>
<i>ANNEXE G : Incertitudes</i>	<i>203</i>
<i>ANNEXE H : Les simulations atomiques</i>	<i>205</i>
<i>LISTE DES FIGURES</i>	<i>i</i>
<i>LISTE DES TABLEAUX</i>	<i>vii</i>
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i>	<i>ix</i>

# Nomenclature

## *Abréviations :*

---

MEB	Microscope Electronique à Balayage
DRX (XRD)	Diffraction des Rayons X
ESEM	Microscope électronique à balayage environnemental
BET	En référence à la méthode développée par Brunauer, Emmet et Teller
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
DTG	Thermogravimétrie différentielle
CNT	Théorie classique de germination (Classical Nucleation Theory)
KJMA	En référence au modèle développé par Kolmogorov, Johnson, Mehl et Avrami.

## *Constantes :*

---

$N_A$	Nombre d'Avogadro ( $=6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )
$k$	Constante de Boltzmann ( $=1,38.10^{-23} \text{ J. K}^{-1}$ )
$R$	Constante des gaz parfaits ( $=8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ )

## *Lettres*

---

$a$ (ou $a_0$ )	Paramètre de maille dans la direction $\vec{u}$ ou grand axe d'une ellipse (nm)
$A$	Paramètre du modèle pour les modèles de germination en surface
$A(t)$	Degré d'avancement total selon Korobov
$A_{\text{poudre}}$	Paramètre du modèle de Mampel par Monte-Carlo pour les poudres
$A_{\text{MC}}$	Paramètre du modèle de Mampel par Monte-Carlo pour les monocristaux ( $\text{m}^{-3}$ )
$A_n$	Lois d'Avrami
$b$ (ou $b_0$ )	Paramètre de maille dans la direction $\vec{v}$ ou petit axe d'une ellipse (nm)
$c$ (ou $c_0$ )	Paramètre de maille dans la direction $\vec{w}$
$C$	Concentration de lacunes d'eau (nombre de lacunes d'eau. $\text{m}^{-3}$ )
$C_p$	Capacité calorifique molaire ( $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ )
$d_e$	Migration dans la direction est
$d_o$	Migration dans la direction ouest
$d_s$	Migration dans la direction sud
$d_n$	Migration dans la direction nord
$D$	Coefficient de diffusion des lacunes d'eau ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) ou diamètre des grains d'une poudre ( $\mu\text{m}$ )
$D_n$	Lois correspondant à une germination instantanée et à une croissance limitée par la diffusion
$e$	Epaisseur d'un monocristal (m ou $\mu\text{m}$ )
$E$	Fonction d'espace ( $\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$ )
$E_{\text{app}}$	Energie d'activation apparente (J ou eV)
$E_{\text{liaison}}$	Energie de liaison entre deux défauts (eV)
$E_{\text{agrégat}}$	Energie de création d'un agrégat (eV)
$E_{\text{défautseul}}$	Energie de création d'un défaut isolé (eV)
$E_{\text{bloc}}^{\text{défaut}}$	Energie d'un bloc d'atome avec un défaut (eV)
$E_{\text{bloc}}^{\text{parfait}}$	Energie d'un bloc d'atome sans défaut (eV)



$f_{\text{mor}}$	Facteur morphologique
$F$	Facteur de forme du germe
$F_1$	Loi correspondant à une croissance instantanée
$G_d$	Terme dépendant de l'étape limitant la croissance
$h$	Hauteur des triangles isocèles aux extrémités d'un monocristal (m ou $\mu\text{m}$ )
$h_i$	Vecteur normal à la face cristallographique $i$
$H_{298}^0$	Enthalpie standard de formation à 298 K ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$J^{\text{ST}}$	Flux stationnaire de germination (nombre de germes. $\text{s}^{-1}$ )
$k_C$	Vitesse interfaciale spécifique ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$k_g$	Probabilité d'activation d'un site
$k_n$	Probabilité de l'étape $n$
$k_0$	Probabilité de formation d'un germe
$K$	Constante d'équilibre thermodynamique
$l$	Largeur du rectangle central d'un monocristal (m ou $\mu\text{m}$ )
$L$	Longueur du rectangle central d'un monocristal (m ou $\mu\text{m}$ )
$L_n$	Périmètre d'un agrégat contenant $n$ entités (en nombre de sites)
$M$	Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$n_0$	Quantité initiale de solide réactant (mol)
$N_0$	Nombre de sites préférentiels
$N(t)$	Nombre d'agrégats ou nombre de germes au temps $t$
$P^0(T)$	Pression de vapeur d'eau d'équilibre à la température $T$ (hPa)
$Q$	Energie d'activation (J ou eV)
$r$ ou $r_0$	rayon d'un grain sphérique, d'un germe (m)
$r_c$	Vitesse d'avancée de l'interface réactionnelle ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$r_{ij}$	distance entre deux entités $i$ et $j$ ( $\text{\AA}$ )
$R_n$	Lois correspondant à une germination instantanée et une croissance limitée par une réaction d'interface
$s_0$	Surface initiale d'un monocristal ( $\text{m}^2$ )
$s_p$	Surface interfaciale ( $\text{m}^2$ )
$S$	Sursaturation ou surface (m)
$S_i$	Surface de l'interface interne ( $\text{m}^2$ )
$S_L$	Surface libre de germination ( $\text{m}^2$ )
$S_{298}^0$	Entropie standard de formation à 298 K ( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$t_0^{-1}$	Fréquence de saut (Hz)
$t_0$	Date d'établissement des conditions expérimentales en thermogravimétrie (s)
$t_s$	Temps nécessaire pour atteindre le degré d'avancement $\alpha_s$ (s)
$T$	Température (K ou $^{\circ}\text{C}$ )
$v_g$	Vitesse de croissance d'un germe ( $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ )
$v_{\text{ger}}$	Vitesse de germination (nombre de germes. $\text{s}^{-1}$ )
$v_{\infty}$	Vitesse de croissance asymptotique ( $\text{s}^{-1}$ )
$V$	Energie potentielle interfaciale (J ou eV) ou volume ( $\text{m}^3$ )
$V_C$	Vitesse de croissance ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$V_f$	Volume fictif de la nouvelle phase
$V_i$	Volume initial du solide ( $\text{m}^3$ )
$V_m$	Volume molaire ( $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$V_0$	Volume initial du monocristal ( $\text{m}^3$ )
$w(x,t)$	Fraction non-transformée de la couche $x$ à l'instant $t$ pour le modèle de Mampel
$z$	Coefficient d'expansion volumique (coefficient de Pilling-Bedworth) ou nombre d'unités de construction par maille
$Z$	Facteur de Zeldovitch
$Z_n$	Périmètre d'un agrégat contenant $n$ entités (nm)

## Lettres grecques

$\alpha$	Degré d'avancement de la réaction
$\alpha_f$	Degré d'avancement fictif
$\alpha_s$	Degré d'avancement seuil
$\alpha_n^{\text{des}}$	Fréquence de détachement d'un monomère à un agrégat de taille $n$ ( $s^{-1}$ )
$\beta$	Coefficient d'attraction des lacunes entre elles
$\beta_n^{\text{ads}}$	Fréquence d'attachement d'un monomère à un agrégat de taille $n$ ( $s^{-1}$ )
$\gamma$	Fréquence surfacique de germination (nombre de germes. $m^{-2}.s^{-1}$ )
$\gamma_v$	Fréquence volumique de germination (nombre de germes. $m^{-3}.s^{-1}$ )
$\Gamma(\tau)$	Fréquence de germination (nombre de germes. $s^{-1}$ )
$\Delta G$	Variation d'enthalpie libre ( $J.mol^{-1}$ )
$\Delta H$	Variation d'enthalpie ( $J.mol^{-1}$ )
$\Delta F$	Variation d'énergie libre ( $J.mol^{-1}$ )
$\Delta\mu$	Force motrice d'agrégation ( $J$ )
$\zeta$	Temps nécessaire à la propagation de l'interface réactionnelle d'un plan à l'autre
$\eta_i$	Energie de la face $i$ ( $J.m^{-2}$ )
$\theta(t)$	Taux de recouvrement
$\theta$	Temps adimensionné pour les modèles de germination en surface
$\theta_{\text{poudre}}$	Temps adimensionné pour le modèle de Mampel par Monte-Carlo pour les poudres
$\theta_{\text{MC}}$	Longueur pour le modèle de Mampel par Monte-Carlo pour les monocristaux ( $m$ )
$\nu$	Fréquence de vibration du réseau cristallin ( $Hz$ )
$\nu_0$	Concentration initiale des précurseurs ( $m^{-2}$ ou $m^{-3}$ )
$\xi$	Avancement de la réaction ( $mol$ )
$\rho$	Masse volumique ( $kg.m^{-3}$ )
$\sigma$	Energie libre interfaciale ( $eV$ , $J$ , $J.m^{-2}$ ou $eV.m^{-2}$ ) ou lieu de naissance d'un germe
$\sigma_{\text{sommet}}$	Energie libre de sommet ( $J.mol^{-1}$ )
$\sigma_{\text{lisière}}$	Energie libre de lisière ( $J.mol^{-1}$ )
$\tau$	Temps de latence nécessaire pour atteindre l'état stationnaire ( $s$ )
$\tau_0$	Date d'apparition du premier germe ( $s$ )
$\phi$	Réactivité surfacique de croissance ( $mol.m^{-2}.s^{-1}$ )
$\Phi_{ijk}(r_{ijk})$	Potentiels pour trois éléments ( $eV$ )
$\Phi_{ij}(r_{ij})$	Potentiels pour deux éléments ( $eV$ )
$\chi$	Fréquence d'apparition des lacunes d'eau (nombre de lacune. $m^{-2}.s^{-1}$ )

L'exposant \* réfère à la taille critique

L'exposant <sup>eq</sup> réfère à l'état d'équilibre du système



# INTRODUCTION

Les transformations thermiques des solides sont généralement classées afin de regrouper des analogies comportementales. D'après cette classification, les réactions de décomposition thermique de solides (au même titre que les transformations polymorphiques et les précipitations) appartiennent à la famille des transformations avec création d'une nouvelle phase solide, et plus précisément à la classe des transformations dont le solide initial est le seul réactant : un solide A produit par chauffage un nouveau solide B de composition et de structure différentes, la réaction s'accompagnant de la production de gaz. Plusieurs réactions appartiennent à cette sous-classe des décompositions thermiques de solides : les décarbonatations, les déshydratations, les déshydroxylations, ... Ces réactions sont généralement appelées topotactiques, dont la définition a été donnée par Günter et Oswald [Gun75] : le produit de la réaction est formé dans une ou plusieurs directions cristallographiques équivalentes en respectant le cristal du solide initial, et le changement chimique peut se dérouler dans la totalité du volume du solide initial.

Les réactions de **décompositions de solide** du type  $A(s) \rightarrow B(s) + G(g)$  sont habituellement considérées comme se déroulant selon deux processus : la germination et la croissance. S'ils répondent au même bilan réactionnel, ces deux processus mettent en jeu des zones réactionnelles différentes et se produisent selon des mécanismes différents.

La **germination** est la fabrication de petites étendues de la phase B, appelées germes. Ces germes peuvent naître en surface ou dans le volume du solide A. Ce processus correspond à la création de l'interface réactionnelle.

La **croissance** est l'augmentation de volume de la nouvelle phase B, aux dépens de la phase initiale A, par la progression de l'interface réactionnelle formée entre les germes et la phase initiale.

Ces deux processus, qui peuvent être consécutifs ou simultanés, contribuent donc à l'évolution de l'interface réactionnelle (son apparition et son développement) dont dépend la vitesse de la réaction. Ainsi, les modèles de transformation décrivant ces réactions doivent prendre en compte la manière dont ces deux processus se déroulent. Il apparaît donc que la connaissance du processus de germination et du processus de croissance est fondamentale pour décrire de manière satisfaisante une réaction.

La compétition entre ces deux processus donne lieu à des courbes cinétiques, représentant le degré d'avancement de la réaction en fonction du temps expérimental, de forme sigmoïde (les courbes représentant la vitesse de réaction en fonction du degré d'avancement présentent alors un maximum).

De nombreux auteurs utilisent les lois d'Avrami [Avr39] afin de représenter ces courbes de forme sigmoïde, bien qu'une des hypothèses de ce modèle soit que la germination se déroule dans le volume du solide initial, et que certains auteurs aient observé que la germination avait lieu en réalité à la surface du solide initial [Kog89, Kog91b, Tan 92, Ko02]. Il y a donc contradiction entre une des hypothèses du modèle utilisé et les observations. De plus, l'ajustement des courbes expérimentales aux lois d'Avrami fournit une seule constante cinétique et ne permet pas de découpler la germination de la croissance.

Au département PROCESS (PROCédés et Évolutions des Systèmes comportant des Solides) du centre SPIN (Sciences et Processus Industriels et Naturels) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, ont été développés des modèles basés sur une germination aléatoire à la surface du solide initial et sur la croissance isotrope ou anisotrope de ces germes. Ces modèles permettent de déterminer deux grandeurs cinétiques : la réactivité surfacique de croissance  $\phi$  (qui s'exprime en  $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) et la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  (exprimée en nombre de germes. $\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ).

Lors de l'application de ces modèles à différents systèmes réactionnels, il apparaît que les résultats obtenus pour la réactivité surfacique de croissance  $\phi$  sont satisfaisants et en accord avec les mécanismes réactionnels proposés.

En revanche, un manque certain de connaissance est apparu concernant le processus de germination. En effet, lors d'études précédentes [Bou98, Per02], les valeurs obtenues pour la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  présentent des erreurs relatives allant jusqu'à 50%. De

plus, les mécanismes réactionnels suggérés afin de décrire le processus de germination n'ont pas pu être confirmés.

Afin de mieux comprendre le processus de germination, nous avons choisi d'étudier une réaction « modèle », qui est la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Dans un *premier chapitre*, nous nous intéresserons aux travaux déjà entrepris à propos de la germination, que ce soit d'un point de vue thermodynamique, cinétique ou microscopique. Nous verrons également les études qui ont été faites sur la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté.

Le *deuxième chapitre* traitera de l'étude expérimentale de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté, que ce soit sur poudre ou pour des monocristaux. Une étude thermogravimétrique couplée à des observations en microscopie permettra de mieux comprendre cette réaction. En particulier, des distributions de temps de latence observés sur monocristaux seront obtenues.

Le *troisième chapitre* présentera la modélisation macroscopique des courbes de vitesse obtenues par thermogravimétrie. Cette modélisation nous permettra de déterminer les deux grandeurs cinétiques  $\phi$  (réactivité surfacique de croissance) et  $\gamma$  (fréquence surfacique de germination). Un modèle spécifique aux faibles degrés d'avancement permettra de relier le temps de latence à cette grandeur  $\gamma$  caractéristique du processus de germination.

Le *quatrième et dernier chapitre* sera consacré à une étude microscopique de la germination. Nous verrons tout d'abord comment adapter la théorie classique de germination à notre système. Un modèle spécifique à la germination et à la date d'apparition du premier germe sera également proposé. La modélisation par simulations atomiques du sulfate de lithium monohydraté permet de déterminer certains paramètres de ce modèle de germination. Les résultats de ce modèle seront alors comparés avec les temps de latence déterminés expérimentalement.

Cette thèse a été l'occasion de différentes collaborations :

- avec Fabienne BERTHIER du Laboratoire d'Etude des Matériaux Hors Equilibre (LEMHE) de l'Université Paris-Sud à Orsay pour la théorie classique de germination,
- avec M. Saiful ISLAM et Craig A.J. FISHER du département de chimie du centre « School of Biomedical and Molecular Science » de l'Université du Surrey à Guildford en Angleterre pour les simulations atomiques,
- avec Céline HELBERT du département Méthodes et Modèle Mathématiques pour l'Industrie (3MI) de l'Ecole Nationales Supérieure des Mines de Saint- Étienne pour les méthodes Monte-Carlo.

# **CHAPITRE 1**

-

# **BIBLIOGRAPHIE**

Les réactions de décompositions de solide du type  $A(s) \rightarrow B(s) + G(g)$  se déroulent généralement selon les deux processus de germination et de croissance.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la fois à l'aspect thermodynamique et à l'aspect cinétique de la germination. Toutefois nous ne négligerons pas la croissance puisque les réactions, et donc les lois cinétiques qui les régissent, sont une combinaison de ces deux phénomènes.

Nous commencerons cette étude bibliographique par la description thermodynamique du phénomène de germination. Puis nous traiterons de la théorie classique de germination, notamment à travers un exemple précis. Nous présenterons ensuite les lois cinétiques décrivant les réactions hétérogènes. Dans une quatrième partie, nous verrons le seul modèle microscopique de germination pour les décompositions de solides qui existe, à notre connaissance, dans la littérature. Nous détaillerons ensuite les études cinétiques menées à propos de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté, ainsi que les observations réalisées lors de la déshydratation du sulfate de cuivre pentahydraté.

## ***1.1 Description thermodynamique***

---

L'approche thermodynamique de la germination a pour but de calculer l'énergie d'un agrégat en fonction de sa taille et des contraintes imposées : température, pressions,...

De nombreux auteurs ont abordé de manière plus ou moins précise cet aspect thermodynamique. Nous retiendrons trois ouvrages : celui de M. Soustelle [Sou06], celui de D. Kashchiev [Kas00] et celui de I. Markov [Mar03]. Dans ce paragraphe, nous ne rapporterons que les résultats du traitement thermodynamique de la germination qui nous intéressent.



### 1.1.1 L'énergie interfaciale

Dans le cas d'un solide formé à partir d'un autre solide, les espèces qui réagissent sont les défauts dans le solide initial. Afin de déterminer l'énergie interfaciale d'un agrégat, il faut distinguer plusieurs types d'éléments de structure en surface, selon qu'ils sont situés sur des angles, des arêtes, des faces, qui peuvent elles-mêmes être différentes les unes des autres, de l'agrégat. L'énergie de surface d'un agrégat s'écrit alors :

$$\sigma S = \Delta H_{\text{quantique}} + x_{\text{angles}}[\Delta H_{s_1 \rightarrow s_2} - \Delta H_{s_1 \rightarrow s_2 \text{angles}}] + x_{\text{arêtes}}[\Delta H_{s_1 \rightarrow s_2} - \Delta H_{s_1 \rightarrow s_2 \text{arêtes}}] + \sum_{\text{faces}} x_{\text{face}}[\Delta H_{s_1 \rightarrow s_2} - \Delta H_{s_1 \rightarrow s_2 \text{face}}] \quad (1.1)$$

où  $\Delta H_{\text{quantique}}$  est un terme dû à un effet de taille sur les liaisons chimiques à l'intérieur de l'agrégat,  $\Delta H_{s_1 \rightarrow s_2}$  est la variation d'enthalpie lors de la transformation du solide  $S_1$  en solide  $S_2$ ,  $\Delta H_{s_1 \rightarrow s_2 \text{angles}}$ ,  $\Delta H_{s_1 \rightarrow s_2 \text{arêtes}}$  et  $\Delta H_{s_1 \rightarrow s_2 \text{face}}$  sont respectivement les variations d'enthalpie de la transformation d'un site de  $S_1$  en un site d'angle, d'arête et de face de  $S_2$ , et  $x_{\text{angles}}$ ,  $x_{\text{arêtes}}$  et  $x_{\text{face}}$  sont respectivement les nombres de sites disponibles sur les angles, les arêtes et une face de l'agrégat.

Pour des agrégats dont chaque dimension est grande à l'échelle de la liaison chimique, le terme  $\Delta H_{\text{quantique}}$ , le terme dû aux angles (dont le nombre est constant pour une forme donnée) et le terme dû aux arêtes (dont l'abondance augmente comme la taille alors que l'abondance des faces augmente comme la taille au carré) sont généralement négligés. L'expression (1.1) devient alors :

$$\sigma S = \sum_{\text{faces}} x_{\text{face}}[\Delta H_{s_1 \rightarrow s_2} - \Delta H_{s_1 \rightarrow s_2 \text{face}}] \quad (1.2)$$

L'expression (1.2) peut s'écrire

$$\sigma S = \sum_{j \text{ faces}} \sigma_j S_j \quad (1.3)$$

où  $S_j$  et  $\sigma_j$  sont respectivement l'aire et l'énergie interfaciale de la face  $j$ .

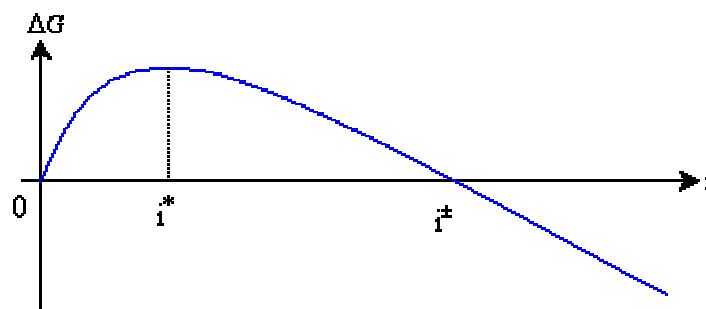
Plusieurs auteurs [Tol49, Kir49] ont montré que l'énergie interfaciale d'une goutte n'est pas constante, mais diminue avec la taille de la goutte. Benson et Shuttleworth [Ben51] ont montré que pour une goutte de 13 atomes, l'énergie interfaciale de la goutte est 15% plus faible que l'énergie interfaciale de la même surface plane. Cela semble tout de même indiquer que la dépendance de l'énergie interfaciale avec la taille de la goutte est très faible.

### 1.1.2 L'enthalpie libre de formation d'un agrégat

Quel que soit le type de système étudié, l'enthalpie libre de formation d'un agrégat s'écrit comme la somme d'une contribution volumique et d'une contribution surfacique. La contribution volumique est proportionnelle au nombre d'unités de construction ( $i$ ) présentes dans l'agrégat. La contribution surfacique est due à la création et à la destruction d'interfaces entre les différentes phases. En effet, dans notre cas, il y a création d'interface entre les deux phases solides, et entre la phase solide produite et la phase gazeuse. Mais il y a également destruction d'une partie de l'interface entre la phase solide initiale et la phase gazeuse. Ce terme surfacique est le produit de la tension superficielle avec l'aire de l'interface. En première approximation, on admet que cette surface varie comme la puissance  $2/3$  de  $i$ .

L'enthalpie libre de formation d'un agrégat s'écrit donc :

$$\Delta G = -Ai + Bi^{2/3} \quad (1.4)$$



**Figure 1.1: Un exemple de variation de l'enthalpie libre de formation en fonction du nombre  $i$  d'unités de construction dans l'agrégat.**

En dérivant l'expression (1.4) et en annulant cette dérivée, on montre que la fonction  $\Delta G=f(i)$  admet un maximum (Figure 1.1), égal à :

$$\Delta G^* = \frac{4B^3}{27A^2} \quad (1.5)$$

pour la valeur

$$i^* = \left(\frac{2B}{3A}\right)^3 \quad (1.6)$$

La plupart des auteurs [Tur49, Mar03] considèrent que  $i^*$  est la taille critique définissant le germe (c'est-à-dire lorsque la variation d'enthalpie libre est maximale).

Une autre taille  $i^\ddagger$  est notable, celle pour laquelle la variation d'enthalpie libre est nulle :

$$i^\ddagger = \left(\frac{B}{A}\right)^3 \quad (1.7)$$

Pour des tailles inférieures à  $i^\ddagger$ , la variation d'enthalpie libre est positive, pour des tailles plus grandes elle est négative. Si on prend comme définition du germe le plus petit agrégat

stable thermodynamiquement, alors  $i=i^{\neq}$  est bien la taille de l'agrégat qu'il faut considérer comme étant le germe [Sou06].

Dans le cas d'une décomposition de solide, la germination est dite primaire car elle se fait à partir d'un solide initialement exempt de solide produit, et hétérogène car elle se fait au contact d'une phase solide. Si l'interface réactionnelle se déplace depuis la surface du solide réactant vers l'intérieur (nous verrons au paragraphe 1.5.2 que c'est le cas de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté), alors la variation d'enthalpie libre de formation d'un agrégat parallélépipédique s'écrit [Sou06] :

$$\Delta G = -iRT \ln \frac{P}{P^0(T)} + i^{2/3} \left\{ 3\sigma_{RP} N_A^{1/3} (2V_m)^{1/3} (1-p)^{1/3} \right\} \quad (1.8)$$

avec  $p = \frac{\sigma_{RF} - \sigma_{PF}}{\sigma_{RP}}$ , où  $\sigma_{RP}$ ,  $\sigma_{RF}$  et  $\sigma_{PF}$  sont respectivement les tensions superficielles entre les deux phases solides, la phase solide et la phase fluide, et la phase solide produite et la phase fluide.  $P$  est la pression de la phase gazeuse,  $P^0(T)$  est la pression d'équilibre à la température  $T$ ,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $V_m$  est le volume molaire de la phase solide initiale et  $i$  est le nombre d'unités de construction formant l'agrégat. L'expression (1.8) est bien de la forme de l'expression (1.4).

## 1.2 La théorie classique de germination

---

### 1.2.1 Généralités

---

Quand le phénomène de germination est étudié lors d'une transformation, l'outil le plus utilisé est la théorie classique de germination (également appelée théorie capillaire de germination), dont Gibbs est l'initiateur [Gib28]. De nombreux exemples de transformations ont été traités à l'aide de cette théorie, comme la décomposition d'une solution solide métastable à tendance à la démixtion, soit sur une surface [Ram99], soit en volume [Soi00], ou bien la précipitation dans les alliages binaires [Clo04]. La théorie classique de germination a été formulée pour la première fois afin d'expliquer la condensation d'une vapeur d'un corps pur en liquide. Volmer et Weber [Vol25] furent les premiers à écrire une théorie satisfaisante pour la germination, puis Becker et Döring [Bec35] améliorèrent cette théorie avant que de

nombreux autres auteurs contribuent à la développer et à l'adapter à d'autres systèmes plus complexes. [Kas00] et [Mar03] sont des ouvrages qui traitent de manière détaillée de la théorie classique de germination.

Le but de cette théorie est de déterminer le flux stationnaire de germination, le temps de latence nécessaire pour atteindre l'état stationnaire et la vitesse de croissance d'un agrégat. Pour ce faire, la théorie est basée sur un bilan de population relatif aux distributions de tailles d'agrégats, faisant intervenir les fréquences d'attachement et de détachement d'un monomère (atome, molécule, défaut, etc...) à l'agrégat. Les calculs nécessitent de déterminer l'énergie de formation d'un agrégat en fonction de sa taille. Cette expression fait intervenir des grandeurs (énergie d'interaction, d'adsorption,...) qui dépendent du système considéré (germination à partir d'une solution, germination sur une surface,...) et de la forme des agrégats. La théorie classique de germination prend donc en compte un aspect thermodynamique, qui correspond à l'état de quasi-équilibre du système, et fait intervenir les aspects cinétiques de la transformation, que ce soit pour la germination et la croissance des germes.

Nous discuterons ici de cette théorie à travers un exemple concret de réaction hétérogène : il s'agit de l'étude du dépôt électrolytique d'atomes d'argent sur une surface de cuivre. Cette application de la théorie classique de germination est particulièrement intéressante pour notre étude dans la mesure où la germination se déroule en surface.

### *1.2.2 Exemple d'application : l'électrodéposition d'atomes d'argent sur une surface de cuivre*

---

Berthier et al. [Ber04a, Ber04b, Ber04c, Ber04d] ont étudié le dépôt d'une monocouche d'argent sur une électrode monocristalline de cuivre. Pour cela, les auteurs utilisent un modèle cinétique dans l'approximation du champ moyen (dans lequel les corrélations entre atomes adsorbés ne sont pas prises en compte) et un modèle basé sur une méthode de Monte-Carlo cinétique (prenant en compte la diffusion des atomes).

Au delà d'une température critique, les isothermes d'adsorption obtenus dans l'approximation du champ moyen sont en très bon accord avec ceux obtenus à l'aide de simulations par la méthode Monte-Carlo.

En revanche, pour les températures plus basses (inférieures à la température critique), l'accord entre les deux techniques est moins bon, et les simulations par Monte-Carlo montrent

que le processus principal correspond à un phénomène de germination-croissance. Les auteurs choisissent alors le formalisme KJMA (cf. paragraphe 1.3.3) pour exprimer le taux de recouvrement de la surface par des atomes d'argent. La relation s'écrit :

$$\theta(t) = \theta^{eq} \left( 1 - \exp \left[ -k_{KJMA} (t + \tau)^3 \right] \right) \quad \text{avec} \quad k_{KJMA} = \frac{J^{ST} v_{\infty}^2}{3} \quad (1.9)$$

où  $J^{ST}$  est le flux de germination,  $v_{\infty}$  la vitesse de croissance (supposée indépendante de la taille de l'agrégat) et  $\tau$  le temps de latence (temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire).

En utilisant les valeurs de  $\theta(t)$ ,  $\theta^{eq}$  et  $\tau$  obtenues avec les simulations par Monte-Carlo à l'équilibre et par Monte-Carlo cinétique, les auteurs ont vérifié que l'équation (1.9) décrivait bien les résultats du Monte-Carlo cinétique, ce qui confirme que la réaction d'électrodéposition est bien contrôlée par un processus de germination-croissance et que l'approximation du champ moyen n'est plus valable pour les températures inférieures à la température critique.

Ces travaux présentent donc une similitude intéressante avec les nôtres, puisqu'ils traitent du phénomène de germination-croissance à la surface d'un solide.

Pour déterminer les grandeurs  $J^{ST}$ ,  $v_{\infty}$  et  $\tau$  intervenant dans l'équation (1.9), les auteurs ont opté pour la théorie classique de germination, en se basant sur un modèle atomique qui permet de calculer l'énergie d'adsorption d'un atome d'argent isolé et l'énergie d'interactions entre proches voisins.

La théorie classique de germination donne une équation cinétique pour la distribution des tailles d'agrégat  $N(n,t)$ . L'évolution des agrégats est supposée se dérouler par adsorption et désorption de monomères, ce qui conduit à :

$$\frac{dN(n,t)}{dt} = \beta_{n-1}^{ads} N(n-1,t) + \alpha_{n+1}^{des} N(n+1,t) - (\alpha_n^{des} + \beta_n^{ads}) N(n,t) \quad (1.10)$$

où  $\beta_n^{ads}$  et  $\alpha_n^{des}$  sont les fréquences d'attachement et de détachement d'un atome, relatives à un agrégat de  $n$  atomes. Les auteurs ont choisi pour  $\beta_n^{ads}$  et  $\alpha_n^{des}$  des expressions déduites du raisonnement de Turnbull et Fisher [Tur49] :

$$\beta_n^{ads} = L_n t_0^{-1} \exp \left( -\frac{\Delta F_{n+1} - \Delta F_n}{2kT} \right) \quad (1.11)$$

où  $L_n$  est le nombre de sites d'adsorption en périphérie d'un agrégat contenant  $n$  atomes,  $\Delta F_n$  est la variation d'énergie libre de formation d'un agrégat de  $n$  atomes et  $t_0$  est donné par :

$$t_0^{-1} = v \exp \left( -\frac{Q}{kT} \right) \quad (1.12)$$

Dans l'expression (1.12),  $Q$  est une énergie d'activation qui est supposée indépendante des configurations initiale et finale ( $Q=0,6$  eV), et  $\nu$  est un facteur de fréquence ( $\nu \sim 10^{15}$  Hz).

Dans un premier temps, les auteurs considèrent des agrégats carrés,  $L_n$  est alors égal à  $4\sqrt{n}$  et la variation d'énergie libre s'écrit :

$$\Delta F_n = -n\Delta\mu - 4\sqrt{n}V \quad (1.13)$$

où  $\Delta\mu$  est la force motrice d'agrégation (qui est fonction de l'énergie d'adsorption d'un atome d'argent) et  $V$  est l'énergie d'interaction entre proches voisins ( $V$  est négatif).

La taille critique 
$$n^* = \frac{4V^2}{\Delta\mu^2} \quad (1.14)$$

correspond au maximum 
$$\Delta F_{n^*} = \Delta F^* = \frac{4V^2}{\Delta\mu} = n^* \Delta\mu \quad (1.15)$$

Le flux de germination  $J^{st}$  est défini comme la vitesse à laquelle les agrégats sous-critiques atteignent la taille critique  $n^*$ . Elle est donnée par l'équation de Becker-Döring [Bec35] :

$$J^{st} = \frac{Z\beta^* N^*}{N_{site}} \quad (1.16)$$

où 
$$\beta^* = \beta_{n=n^*}^{ads} \quad (1.17)$$

et 
$$N^* = N^{eq}(n=n^*) = N_{site} \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{kT}\right) = N_{site} \exp\left(-\frac{4V^2}{\Delta\mu kT}\right) \quad (1.18)$$

$Z$  est le facteur de Zeldovich qui prend en compte la possibilité qu'a un agrégat sur-critique de se dissoudre. Il est défini par :

$$Z = \left[ -\frac{1}{2\pi kT} \left( \frac{\partial^2 \Delta F}{\partial n^2} \right)_{n^*} \right]^{1/2} \quad (1.19)$$

D'où 
$$Z = \left[ \frac{\Delta F^*}{4\pi kT n^{*2}} \right] = \left[ \frac{\Delta\mu^3}{16\pi kTV^2} \right]^{1/2} \quad (1.20)$$

Le flux de germination s'écrit alors :

$$J_{st} = \frac{2}{t_0} \left( \frac{\Delta\mu}{\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{4V^2}{kT\Delta\mu}\right) \quad (1.21)$$

Le temps de latence nécessaire pour atteindre l'état stationnaire, défini par  $\left( \frac{dN}{dt} \right)_{n=n^*} = 0$ ,

est donné par : 
$$\tau \approx \frac{1}{2\pi Z^2 \beta^*} = -\frac{kTV}{\Delta\mu^2} t_0 \quad (1.22)$$

La vitesse de croissance est obtenue à partir de la vitesse de grossissement ou de réduction d'un agrégat de taille  $n$  :

$$\frac{dn}{dt} = \beta_n^{ads} - \alpha_n^{des} = 2L_n t_0^{-1} \sinh \left[ \left( \frac{\Delta\mu}{2kT} \right) \left( 1 - \sqrt{\frac{n}{n^*}} \right) \right] \quad (1.23)$$

Ceci conduit à la valeur asymptotique  $v_\infty$  pour des agrégats de grandes tailles :

$$v_\infty = 4t_0^{-1} \sinh \left( \frac{\Delta\mu}{2kT} \right) \quad (1.24)$$

Les grandeurs  $J^{ST}$ ,  $v_\infty$  et  $\tau$  ainsi obtenues ne sont pas en accord avec celles que le modèle par Monte-Carlo cinétique permet d'obtenir. Les auteurs expliquent ces différences par le fait que l'entropie de configuration d'un agrégat n'est pas prise en compte dans la théorie classique de germination. Ils présentent donc une théorie améliorée qui tient compte de cette entropie pour des agrégats de petites tailles. A température finie, ce terme entropique peut stabiliser des configurations qui ne correspondent pas à un minimum de l'énergie interne.

Mais l'ajout de ce terme ne suffit pas pour décrire quantitativement les paramètres du modèle KJMA. Les auteurs proposent donc une nouvelle approche en considérant séparément les contributions des sommets des agrégats et des sites de lisière des agrégats aux fréquences  $\beta_n^{ads}$  et  $\alpha_n^{des}$ . En effet, ces deux types de site n'ayant pas le même nombre de coordination, les interactions sont différentes.

Les auteurs montrent que les fréquences d'adsorption et de désorption sont réduites d'un facteur morphologique  $f_{mor}$  donné par :  $f_{mor} = \frac{3r}{2(r+1)}$  (1.25)

où  $r = \frac{n_{sommets}}{n_{lisière}}$  est le rapport du nombre de sommets sur le nombre de sites de lisière. Les

calculs permettent de déterminer :  $r = 2 \exp \left( \frac{V}{kT} \right)$  (1.26)

La variation d'énergie libre de formation d'un agrégat de taille  $n$  s'écrit alors :

$$\Delta F_n = -n\Delta\mu 4(\sqrt{n} - 2)\sigma_{lisière} + 4\sigma_{sommets} \quad (1.27)$$

où  $\sigma_{lisière}$  et  $\sigma_{sommets}$  sont respectivement les énergies libres de lisière et de sommets.

Cette variation d'énergie libre passe par un maximum pour  $n^* = \frac{4\sigma_{lisière}^2}{\Delta\mu^2}$

Toutes les grandeurs calculées précédemment peuvent être à nouveau déterminées :

- le nombre d'agrégats de taille  $n^*$  :

$$N^* = N_{site} \exp\left(-\frac{\Delta F_{n^*}}{kT}\right) \quad (1.28)$$

- le facteur de Zeldovitch :

$$Z^* = \left[ \frac{\Delta\mu^3}{16\pi kT \sigma_{lisière}^2} \right]^{1/2} \quad (1.29)$$

- le flux de germination  $J^{st}$  :

$$J^{st} = 2 \left( \frac{\Delta\mu}{\pi kT} \right)^{1/2} t_0^{-1} f_{mor} \exp\left(-\frac{\Delta F_{n^*}}{kT}\right) \quad (1.30)$$

- la vitesse de croissance asymptotique :

$$v_\infty = 4t_0^{-1} f_{mor} \sinh\left(\frac{\Delta\mu}{2kT}\right) \quad (1.31)$$

- le temps de latence :

$$\tau = \frac{kT t_0 \sigma_{lisière}}{\Delta\mu^2} f_{mor} \quad (1.32)$$

Les équations 1.30, 1.31 et 1.32 permettent donc de déterminer les valeurs du flux stationnaire de germination, de la vitesse de croissance et du temps de latence. Les valeurs ainsi obtenues pour ces grandeurs sont en très bon accord avec celles obtenues à l'aide du modèle par Monte-Carlo cinétique.

### 1.2.3 Conclusions sur la théorie classique de germination

Cette théorie a été développée initialement dans le cadre de la condensation d'une phase vapeur. Néanmoins, elle a été adaptée avec succès à différents systèmes plus complexes. Elle permet principalement de déterminer trois grandeurs : le flux de germination, la vitesse de croissance, et le temps de latence. Mais afin de décrire des systèmes comme l'électrodéposition d'atomes que nous venons de voir, ou la précipitation dans les alliages [Clo04], l'entropie de configuration du système doit également être considérée, en séparant les contributions des sommets et des sites de lisière. A notre connaissance cependant, elle n'a jamais été adaptée aux décompositions thermiques de solides. Par rapport au système décrit précédemment (paragraphe 1.2.2), lors de la décomposition de solides, la croissance des germes présente des différences dans la mesure où le développement de la nouvelle phase se produit également en « volume » au détriment de la phase initiale.



## 1.3 Lois cinétiques et modèles de transformations

Nous allons maintenant présenter l'état de l'art sur la germination d'un point de vue purement cinétique, dans les transformations de solides du type décomposition. Nous traiterons ensuite succinctement la croissance et nous verrons les différentes lois cinétiques qui existent dans la littérature pour décrire ces transformations.

### 1.3.1 La germination

La germination correspond à la formation d'une petite étendue de la nouvelle phase B au sein de la phase initiale A : c'est la naissance de l'interface réactionnelle. A priori, ce processus peut se produire soit dans le volume de la phase initiale, soit en surface de celle-ci (Figure 1.2). Néanmoins, une germination dans le volume de la phase solide initiale A n'est possible que dans le cas d'une transformation allotropique ou polymorphique (un seul réactant et un seul produit). En effet, dans le cas d'une réaction gaz-solide, et notamment pour les réactions de décompositions thermiques de solides, la diffusion d'un gaz (produit ou réactif) dans le volume du solide réactant serait nécessaire, ce qui est très difficile si le solide n'est pas ou peu poreux. Cependant, malgré l'impossibilité d'une germination en volume pour les décompositions des solides, nous verrons que certains auteurs n'hésitent pas à utiliser des lois basées sur la germination en volume pour modéliser leurs courbes expérimentales.

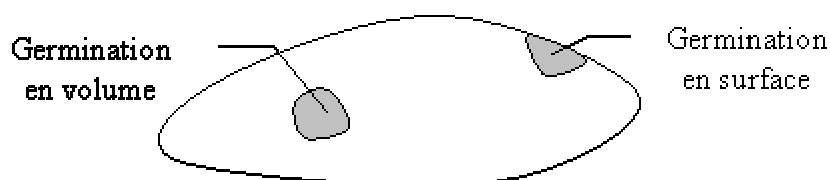


Figure 1.2 : Les deux types de germination.

La plupart des auteurs ayant traité la germination sont d'accord pour dire que ce processus se déroule en deux étapes :

- la création de défauts (appelés précurseurs) dans le solide initial. Dans le cas d'une déshydratation, ces défauts sont des lacunes d'eau dans l'hydrate par départ des molécules d'eau dans la phase gazeuse,
- l'agglomération de ces précurseurs conduisant à la précipitation de la nouvelle phase jusqu'à former un germe.

De nombreuses lois cinétiques sont citées dans la littérature pour décrire l'apparition des germes. La détermination expérimentale de la vitesse de germination n'est pas facile et repose en général sur des observations microscopiques.

De nombreux ouvrages répertorient ces lois [Jac55, Del69, Bar73, Bam80, Gal99]. Delmon [Del69] distingue les lois de germination de probabilité uniforme et celles relatives à l'activation de sites potentiels. En effet, selon que l'on considère un solide réactant parfait ou bien un solide contenant des défauts qui ont une énergie (donc une réactivité) différente, alors la vitesse de germination n'est pas la même. Nous utiliserons les notations suivantes :  $N$  représente le nombre de germes formés à l'instant  $t$  et  $N_{\text{total}}$  le nombre total de germes qui vont se former. La vitesse  $\frac{dN}{dt}$  est appelée vitesse de germination. Elle représente le nombre de germes apparaissant par unité de temps.

### ***1.3.1.a Germination de probabilité uniforme***

Les germes peuvent apparaître sur toute la surface du solide réactant, il n'y a pas de sites préférentiels pour la germination.

#### 1.3.1.a.i Germination instantanée

La germination se produit de manière instantanée au moment où sont établies les conditions expérimentales :

$$N = 0 \text{ à } t < 0 \quad (1.33)$$

$$N = N_{\text{total}} \text{ à } t \geq 0 \quad (1.34)$$

En réalité, la germination instantanée n'est qu'un cas particulier d'une apparition simultanée de tous les germes à un instant qui ne coïncide pas avec l'instant initial.

#### 1.3.1.a.ii Germination à vitesse constante ou linéaire (ou germination d'ordre 0)

La vitesse de germination est constante au cours du temps, la probabilité  $k_0$  qu'un germe se forme est la même à tout moment.

L'expression de la loi de germination est de la forme :

$$\frac{dN}{dt} = k_0 \quad (1.35)$$

$$N = k_0 t \quad (1.36)$$

1.3.1.a.iii Germination suivant une loi puissance ou en plusieurs étapes

La germination est due à une suite de  $n$  événements. Chacun d'entre eux donnerait successivement naissance à des espèces chimiques A, B, ... la dernière d'entre elles étant le germe stable.

$$\frac{dN}{dt} = k_1 t^{n-1} \quad (1.37)$$

$$N = k_1 t^n \quad (1.38)$$

1.3.1.a.iv Germination répondant à un ordre (ou loi exponentielle)

L'apparition des germes est due à l'intervention d'une espèce chimique présente dans le solide en concentration initiale  $v_0$  et qui s'épuise progressivement pour former des germes. La germination répond alors à un ordre  $n$  :

$$\frac{dN}{dt} = k_n (v_0 - N)^n \quad (1.39)$$

Par exemple, dans le cas d'un ordre 1, la relation (1.34) devient :

$$\frac{dN}{dt} = k_1 (v_0 - N) \quad (1.40)$$

En considérant la condition initiale  $N = 0$  à  $t = 0$ , une solution de l'équation (1.40) est :

$$N = v_0 (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1.41)$$

En combinant les équations (1.40) et (1.41), on obtient :

$$\frac{dN}{dt} = k_1 v_0 e^{-k_1 t} \quad (1.42)$$

Ce qui est semblable à la relation que nous allons voir pour les germinations d'ordre 1 par activation de germes potentiels.

**1.3.1.b Germination due à la présence de germes potentiels**

Certains sites ont une réactivité plus forte que d'autres, ce sont donc des sites préférentiels pour la germination. Dans ce paragraphe,  $N_0$  représente le nombre de sites préférentiels. Il y a donc  $N_0$  sites qui sont potentiellement des germes. Tous ces sites ont la même probabilité d'être activés, c'est-à-dire d'être convertis en germes. Cette probabilité s'écrit :

$$k_g = v \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (1.43)$$

où  $v$  est la fréquence de vibration du réseau cristallin et  $\Delta G$  la variation d'enthalpie libre d'apparition du germe.

1.3.1.b.i Germination instantanée

Tous les germes potentiels sont formés dès le début de la réaction. La loi de germination s'écrit alors :

$$N = 0 \text{ à } t < 0 \quad (1.44)$$

$$N = N_0 \text{ à } t \geq 0 \quad (1.45)$$

L'instant  $t = 0$  correspond au début de la réaction.

1.3.1.b.ii Germination à vitesse constante ou linéaire

Ce modèle repose sur l'hypothèse suivante : l'apparition d'une seule maille de produit constitue la création d'un germe capable de croître.

La vitesse de germination est constante au cours du temps, la probabilité  $k_g$  qu'un germe se forme est la même à tout moment.

L'expression de la loi de germination est de la forme :

$$\frac{dN}{dt} = k_g N_0 \quad (1.46)$$

$$N = k_g N_0 t \quad (1.47)$$

1.3.1.b.iii Germination d'ordre 1 ou en une seule étape : loi exponentielle

Ce modèle repose sur la même hypothèse que la germination à vitesse constante : l'apparition d'une seule maille de produit constitue la création d'un germe capable de croître.

Le taux de germination est du 1<sup>er</sup> ordre :

$$\frac{dN}{dt} = k_g (N_0 - N) \quad (1.48)$$

En intégrant l'expression (1.48), on obtient :

$$N = N_0 (1 - e^{-k_g t}) \quad (1.49)$$

En remplaçant la valeur de  $N$  dans l'expression (1.48) par l'expression (1.49), il vient :

$$\frac{dN}{dt} = k_g N_0 e^{-k_g t} \quad (1.50)$$

Le nombre de sites potentiels et par conséquent la vitesse de germination vont décroître avec le temps.

1.3.1.b.iv Germination suivant une loi puissance ou en plusieurs étapes

Ce modèle considère que plusieurs étapes sont nécessaires pour la création d'un germe capable de croître. Il existe deux possibilités pour classer ces étapes :

- les étapes sont des processus successifs, se déroulant dans le voisinage immédiat d'un site particulier

- les étapes sont des interactions de plusieurs participants mobiles.

Selon Bagdassarian [Bag45], les étapes consistent en l'accumulation d'atomes jusqu'à ce que le nombre de ceux-ci soit suffisant pour que le germe formé soit capable de croître.

Dans ce cas, la germination suit une loi puissance :

$$\frac{dN}{dt} = k_g N_0 t^{n-1} \quad (1.51)$$

$$N = k_g N_0 t^n \quad (1.52)$$

### ***1.3.1.c Germination en chaînes branchées***

Dans ce cas, l'apparition d'un germe (et éventuellement la croissance de ce germe formé) est supposée provoquer la naissance d'autres germes. Ce phénomène est appelé branchement ou ramification des germes. Cette théorie a été développée pour expliquer des accélérations brutales de la vitesse en début de certaines réactions hétérogènes.

Deux solutions semblent a priori possibles pour une telle germination : des germes filiformes se ramifiant à mesure que la réaction progresse ou bien des germes en forme de disques croissant selon deux directions et qui se brancheraient les uns sur les autres (une solution avec des germes sphériques a été imaginée, mais elle semble tout de même peu probable). Toutes les lois cinétiques correspondant à ces possibilités ont été regroupées dans l'ouvrage de Delmon [Del69].

Remarque 1 : ces lois cinétiques de germination ne sont valables que tant que le processus de croissance n'est pas commencé.

Remarque 2 : dans le cas de poudres, ces lois considèrent que la germination sur tous les grains se fait en même temps et de la même manière.

### ***1.3.1.d Conclusion sur les lois de germination***

Le but de ces lois n'est pas de permettre le calcul de la vitesse de germination, mais seulement d'exprimer une évolution de cette vitesse dans le temps, les lois ne se reposant pas sur des hypothèses physiques. En effet, trop peu d'expressions de lois se raccordent aux mécanismes de germination proprement dits et de ce fait, ne permettent pas de prendre en compte l'influence des variables intensives, en particulier les pressions partielles de gaz et la

température sur la germination, contrairement à la théorie classique de germination (paragraphe 1.2) qui se base sur des grandeurs à l'échelle atomique, afin de déterminer notamment le flux de germination.

Toutes les lois mathématiques du paragraphe 1.3.1 essaient de décrire le phénomène de germination en exprimant l'évolution du nombre de germes au cours du temps. Cependant, elles ne permettent d'interpréter que le tout début d'une réaction puisqu'elles ne prennent pas en compte la croissance des germes et donc la diminution de la surface, du volume ou du nombre de sites potentiels de germination due à cette croissance. Or si on prend l'exemple d'une germination de probabilité uniforme en surface, au début de la réaction, la germination peut se dérouler sur toute l'interface entre la phase solide initiale et la phase gazeuse, mais une fois que des germes sont apparus et ont grossi, cette interface a été modifiée.

Afin de tenir compte de la modification du domaine de la réaction due à l'apparition de germes et à la croissance de ces derniers, Soustelle et Pijolat [Sou97] supposent une germination en surface et définissent une surface libre de germination, notée  $S_L$ , qui correspond à la surface non transformée des grains de la poudre. Ils définissent une fréquence surfacique de germination, notée  $\gamma$ , comme le nombre de germes formés par unité de surface et par unité de temps. Cette grandeur dépend des conditions de pression et de température. La vitesse de germination (nombre de germes formés par unité de temps) s'exprime alors sous la forme :

$$v_{ger} = \frac{dN}{dt} = \gamma S_L \quad (1.53)$$

L'utilisation d'une surface libre de germination pour décrire ce processus permet de tenir compte de l'effet de la croissance des germes sur la vitesse de germination.

## 1.3.2 Lois cinétiques de croissance

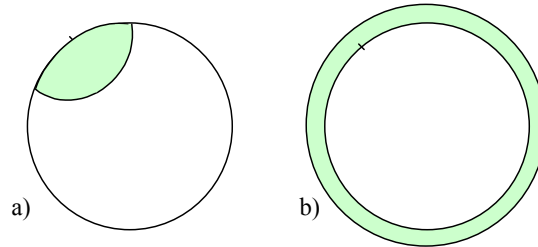
---

### 1.3.2.a Généralités à propos de la croissance

Le but de notre étude étant de mieux comprendre la germination, nous ne nous attarderons pas sur le processus de croissance. Nous donnerons seulement les explications nécessaires à la compréhension des modèles de transformation cités ultérieurement (paragraphe 1.3.3).

La Figure 1.3 montre pour des grains sphériques que la croissance d'un germe peut avoir la même vitesse dans toutes les directions (c'est une croissance isotrope – Figure 1.3.a), ou bien

dans des directions privilégiées (il s'agit alors d'une croissance anisotrope – Figure 1.3.b). Dans le second cas, la composante radiale de la vitesse est la seule prise en compte, la vitesse étant supposée infinie (ou en tout cas beaucoup plus rapide) dans les deux directions tangentiels à la surface.

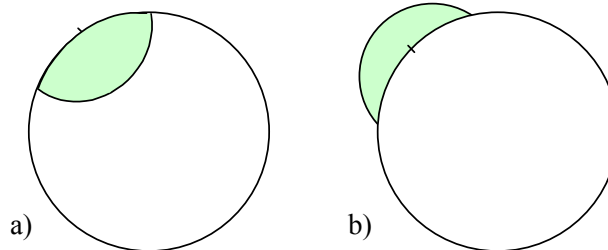


**Figure 1.3 : Les deux types de croissance**

**a) isotrope**

**b) anisotrope**

Le deuxième facteur important pour la croissance d'un germe est le sens de développement de la nouvelle phase. Comme le montre la Figure 1.4 (pour des grains sphériques et une croissance isotrope), la phase solide produite peut se développer soit vers l'intérieur du grain (développement interne – Figure 1.4.a) soit vers l'extérieur du grain (développement externe – Figure 1.4.b). Dans le cas des décompositions thermiques, seul le cas du développement interne est envisageable.



**Figure 1.4 : Les deux sens de développement de la nouvelle phase**

**a) interne**

**b) externe**

Enfin, il est admis que la croissance d'un germe se déroule en plusieurs étapes élémentaires qui ont lieu dans des zones réactionnelles différentes. Ces étapes sont des réactions interfaciales et des étapes de diffusion. Les réactions interfaciales peuvent se dérouler soit à l'interface interne (c'est-à-dire entre les deux solides), soit à l'interface externe (entre le solide final et le gaz). Pour établir l'expression de la vitesse de croissance, les auteurs [Sou97] considèrent qu'une de ces étapes est limitante et que c'est cette étape qui fixe la vitesse de croissance.

### 1.3.2.b Expression de la vitesse de croissance

Delmon [Del69] définit la vitesse de croissance comme la quantité de réactif transformé par unité de temps :

$$V_c = \frac{d\xi}{dt} \quad (1.54)$$

où  $\xi$  est l'avancement de la réaction.

Elle est proportionnelle à la surface  $S_i$  de l'interface réactionnelle entre les deux phases solides :

$$V_c = k_c S_i \quad (1.55)$$

où  $k_c$  est la vitesse interfaciale spécifique.

Soustelle et Pijolat [Sou97], en se basant sur des mécanismes de croissance en étapes élémentaires, proposent d'exprimer la vitesse de croissance sous la forme :

$$V_c = n_0 \phi E \quad (1.56)$$

où  $n_0$  est la quantité initiale du solide réactant,

$\phi$  est la réactivité surfacique de croissance de l'étape limitante (exprimée en  $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ),

$E$  est la fonction d'espace et dépend de l'évolution au cours de la réaction de la zone réactionnelle où se produit l'étape limitant la croissance. Elle s'exprime en  $\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$ .

L'expression (1.56) est valable quelle que soit l'étape limitante de la croissance : diffusion et réaction d'interface interne ou externe [Per02].

La loi décrivant la croissance de la nouvelle phase est donc déterminée en considérant différentes hypothèses (mode de croissance du germe, étape limitante, sens de développement de la nouvelle phase, forme géométrique des grains) dans le calcul de la fonction d'espace.

La prise en compte de la germination suivie de la croissance des germes va permettre de déterminer des lois cinétiques décrivant les transformations en cinétique hétérogène.

### 1.3.3 Modèles de transformation

De nombreuses lois ont été calculées en considérant que l'évolution du degré d'avancement  $\alpha$  de la réaction dépend de l'évolution de l'interface réactionnelle due à la germination et à la croissance. Le nombre de germes qui apparaissent par unité de temps,  $dN/dt$  est donné par une loi de germination du type (1.33) à (1.52). En régime stationnaire, l'évolution de l'interface réactionnelle entre les deux phases solides pour un germe né à l'instant  $\tau$  est caractérisée par la vitesse de croissance  $r_c(t,\tau)$ , qui s'exprime en  $\text{m.s}^{-1}$ .



L'expression du degré d'avancement  $\alpha(t)$  est obtenue en considérant l'évolution de l'ensemble des germes nés à différents instants  $\tau$  et qui vont croître entre  $\tau$  et  $t$  [Jac55, Bam80] :

$$\alpha(t) = \int_0^t F \left( \int_{\tau}^t r_c(x, t) dx \right) \left( \frac{dN}{dt} \right)_{t=\tau} d\tau \quad (1.57)$$

où  $F$  est un facteur de forme du germe.

Une autre approche consiste à utiliser l'expression (1.53) pour la germination, ce qui permet de considérer la surface libre du solide initial  $S_L(\tau)$ . Avec l'expression (1.56) pour la croissance, les auteurs [Sou97, Vir94, Bou98, Per02] prennent l'expression suivante pour la vitesse :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\phi(t)}{n_0} \int_0^t \gamma(\tau) S_L(\tau) G_d(t, \tau) s_p(t, \tau) d\tau \quad (1.58)$$

où  $s_p(t, \tau)$  est, à l'instant  $t$ , la surface de la zone où se déroule l'étape limitant la croissance d'un germe né à l'instant  $\tau$ , et  $G_d$  est un terme sans dimension qui dépend de l'étape limitante de la croissance (si l'étape limitante est une réaction d'interface, alors  $G_d=1$ , et si c'est une diffusion alors  $G_d$  prend différentes formes selon la symétrie considérée).

Selon les lois de germination et de croissance choisies, de nombreux modèles ont été développés par différents auteurs. Certaines de ces lois sont très utilisées dans la littérature afin de décrire les réactions de décomposition de solides (notamment la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté) : elles ont été répertoriées par Sharp et al. [Sha66] et sont notées :  $A_n, F_1, R_1, R_2, R_3, D_1, D_2, D_3, D_4$ . Ces lois ont été détaillées par Stéphane Perrin dans sa thèse [Per02]. Nous ne verrons ici que la loi  $A_n$ , l'indice  $n$  prenant en compte à la fois la géométrie du solide initial et la forme des germes qui grossissent. Les lois  $R_n$  et  $D_n$  correspondent à des cas limites de germination instantanée, l'étape limitante de la croissance étant une réaction d'interface ( $R_n$ ) ou une diffusion ( $D_n$ ), les lois  $R_1$  et  $D_1$  s'appliquant à des grains en plaquettes, les lois  $R_2$  et  $D_2$  à des grains cylindriques et les lois  $R_3$  et  $D_4$  à des grains sphériques, la loi  $D_3$  n'ayant pas signification physique. La loi  $F_1$  revient à supposer que la croissance est instantanée. L'annexe A contient les détails sur ces lois  $F_1, R_n$  et  $D_n$ .

Le modèle  $A_n$  correspond à une germination en volume et à une croissance isotrope des germes. Une première équation pour ce modèle a été déduite empiriquement par Kolmogorov [Kol37]. Mais c'est Johnson et Mehl [Joh39], puis Avrami [Avr39] qui ont déposé les premiers des formules mathématiques démontrées. Erofeev [Ero46] a ensuite repris ce modèle avec une loi puissance pour la germination.

Ces auteurs considèrent une germination dans le volume du solide, suivie par une croissance isotrope des germes. Ce modèle, généralement nommé KJMA en référence chronologique aux auteurs qui l'ont développé, tient compte du recouvrement de sites potentiels pour la germination et du recouvrement des germes au cours de la croissance à l'aide du concept de « germes fantômes ». Ces germes fantômes sont des germes qui seraient apparus en certains points si la croissance d'autres germes n'avait pas recouvert le volume où ils devraient naître. On obtient ainsi une quantité fictive de germes, correspondant à un volume fictif  $V_f$  (composé de tous les germes réels et de tous les germes fictifs), ce qui permet d'obtenir le degré d'avancement fictif  $\alpha_f$  défini par :

$$\alpha_f = \frac{V_f}{V_i} \quad (1.59)$$

où  $V_i$  est le volume initial du solide. Contrairement au degré d'avancement réel

$$\alpha = \frac{V}{V_i} \quad (1.60)$$

où  $V$  est le volume réel de la nouvelle phase,  $\alpha_f$  peut être supérieur à 1 puisque  $V_f$  peut être plus grand que  $V_i$  suite au recouvrement.

Le volume total des germes à l'instant  $t$  est donné par l'expression :

$$V_f(t) = \int_0^t \Gamma(\tau) v_g(t, \tau) d\tau \quad (1.61)$$

Dans cette expression,  $\Gamma(\tau)$  est la fréquence de germination dans tout le volume et  $v_g(t, \tau)$  est la vitesse de croissance à l'instant  $t$  d'un germe né à l'instant  $\tau$ , le terme  $\Gamma(\tau) v_g(t, \tau) d\tau$  représente donc le volume de tous les germes nés entre l'instant  $\tau$  et  $d\tau$ , et  $V(t)$  est la somme de toutes ces quantités pour  $\tau$  variant de 0 à  $t$ . La fréquence de germination dans tout le volume peut s'écrire comme le produit de la fréquence volumique de germination  $\gamma_v(\tau)$  par le volume initial du grain :

$$\Gamma(\tau) = V_i \gamma_v(\tau) \quad (1.62)$$

Les équations (1.59), (1.61) et (1.62) permettent de donner l'expression du degré d'avancement fictif :

$$\alpha_f = \int_0^t \gamma(\tau) v_g(t, \tau) d\tau \quad (1.63)$$

La fraction  $dV/dV_f$  représente la probabilité que la croissance d'un germe se produise au détriment du volume de solide initial. Si les germes sont supposés répartis aléatoirement, alors cette probabilité est égale à la fraction non transformée du solide initial à l'instant  $t$ , donc :

$$\frac{dV}{dV_f} = 1 - \alpha \quad (1.64)$$

D'après les expressions (1.59) et (1.60), l'expression (1.64) devient :

$$\frac{d\alpha}{d\alpha_f} = \frac{dV}{dV_f} = 1 - \alpha \quad (1.65)$$

En intégrant la relation (1.65) entre 0 et  $\alpha$ , on obtient les relations entre le degré d'avancement réel et le degré d'avancement fictif :

$$\alpha_f = -\ln(1 - \alpha) \quad (1.66)$$

$$\alpha = 1 - e^{(-\alpha_f)} \quad (1.67)$$

Le degré d'avancement réel de la réaction s'écrit donc :

$$\alpha = 1 - \exp\left[-\int_0^t \gamma(\tau) v_g(t, \tau) d\tau\right] \quad (1.68)$$

L'expression (1.68) est valable sous 4 hypothèses :

- le volume de la phase initiale est illimité,
- la loi de germination suit une loi de Poisson (c'est-à-dire que les germes doivent être répartis au hasard dans le volume du solide),
- la forme et l'orientation de tous les germes sont les mêmes,
- la vitesse de croissance est indépendante de l'instant d'apparition du germe.

En considérant que les germes potentiels sont répartis de manière aléatoire, et en utilisant une loi exponentielle (ce qui conduit à la loi d'Avrami [Avr39]) ou une loi puissance (ce qui conduit à la loi d'Erofeev [Ero46]) pour la germination, et une croissance isotrope des germes, l'expression de la loi cinétique est de la forme :

$$-\ln(1 - \alpha) = kt^n \quad (1.69)$$

Cette loi est notée  $A_n$  où  $n$  est dépend à la fois de la forme des germes et de la géométrie des grains du solide initial.

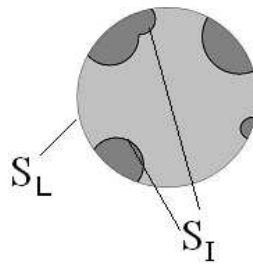
Les lois du modèle KJMA étant établies sur la base de l'apparition aléatoire de germes en volume, elles ne sont pas en principe utilisables dans le cas des réactions entre un solide et un gaz, ni des décompositions de solides pour lesquelles les germes se forment à la surface du solide. Cependant, sans doute parce que les lois du modèle KJMA sont simples et donnent des courbes sigmoïdes, elles sont fréquemment choisies pour rendre compte des courbes expérimentales, et ce quel que soit le type de transformation (et donc de germination). En effet, les courbes de vitesse des réactions solide-gaz présentent souvent un maximum. Or seule la présence simultanée des deux processus de germination et de croissance peut expliquer cette évolution de la vitesse. Le modèle KJMA est donc très souvent utilisé comme

une fonction mathématique pour représenter les courbes expérimentales de décomposition des solides, sans tenir compte des hypothèses du modèle.

Cependant, afin de décrire les courbes de forme sigmoïde, il existe dans la littérature un autre modèle, développé par Mampel [Mam40], et déjà abordé par Johnson et Mehl [Joh39], adapté à une germination aléatoire en surface suivie d'une croissance isotrope des germes.

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- la germination a lieu en surface, de manière aléatoire,
- les grains sont supposés sphériques, de rayon  $r_0$ ,
- les grains se comportent tous de la même façon,
- les germes sont eux aussi sphériques,
- la croissance de ces germes est isotrope,
- le développement de la nouvelle phase est interne,
- la croissance est limitée par une réaction d'interface interne.



**Figure 1.5 : Schéma d'un grain transformé selon le modèle de Mampel.**

Le principe de calcul du modèle de Mampel est donné dans l'annexe A, paragraphe A.5.

Les lois cinétiques s'expriment en fonction de deux grandeurs adimensionnées :

- le temps adimensionné 
$$\theta = \frac{V_m \phi}{r_0} t \quad (1.70)$$

- le paramètre ajustable 
$$A = \frac{4\pi r_0^3}{V_m} \frac{\gamma}{\phi} \quad (1.71)$$

où  $V_m$  est le volume molaire du solide initial. Les expressions (1.70) et (1.71) sont valables dans le cas de grains sphériques de rayon  $r_0$ .

Avec ce modèle, en faisant varier le seul paramètre  $A$ , il est possible de rendre compte des courbes expérimentales. Une corrélation entre  $\theta$  et  $t$  permet de calculer la réactivité surfacique de croissance  $\phi$  à partir de la relation (1.70), puis la valeur de  $A$  permet de déterminer la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  avec la relation (1.71).

Peu utilisé par le passé, sans doute à cause de l'importance des calculs mis en jeu par rapport aux moyens de l'époque, le modèle développé par Johnson et Mehl et par Mampel pour des sphères a été adapté par Delmon [Del69] pour des cylindres et des plaquettes.

Grâce aux moyens de calculs actuels, il est assez facile de calculer la vitesse selon le modèle de Mampel. Viricelle [Vir94] et Bouineau [Bou98] ont pu interpréter leurs courbes de vitesse grâce à ce modèle pour la transformation de l'hydroxycarbonate de cérium en cérine et la décomposition du carbonate de calcium, respectivement.

Helbert [Hel01, Hel05] a proposé une nouvelle approche de ce modèle. Celle-ci présente l'avantage de ne faire des hypothèses sur la forme des grains qu'au moment du calcul final des lois. Cette approche a ensuite été étendue aux réactions réalisées en conditions non-isothermes et/ou non-isobares [Hel04]. Nous reparlerons de ce modèle au chapitre 3, paragraphe 3.1.1.

Par ailleurs, plusieurs modèles de germination-croissance anisotrope ont été établis sur la base de l'équation (1.52). En effet, en choisissant un sens de développement de la nouvelle phase, une étape limitante pour la croissance et une forme pour les grains, les expressions de  $s_p$  et  $S_L$  intervenant dans l'expression (1.58) peuvent être déterminées, ce qui conduit par intégration à la vitesse de la transformation. Ainsi Bouineau [Bou98] a interprété les courbes de vitesse pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté et Perrin [Per02] celles obtenues pour la déshydroxylation de la kaolinite.

Comme pour le calcul de la vitesse d'après le modèle de Mampel, il est possible de paramétrer les courbes correspondant aux modèles de germination-croissance anisotrope, à l'aide d'un seul paramètre de modèle, également noté  $A$ , défini de la même manière (équation (1.71)).

Finalement, on s'aperçoit que l'ensemble des modèles pouvant être développés afin de décrire une transformation prennent en compte :

- le mode de germination : instantanée ou non
- le mode de croissance : instantanée, isotrope ou anisotrope
- le sens du développement de la nouvelle phase : interne ou externe
- l'étape limitant la croissance : réaction d'interface ou de diffusion
- la géométrie des grains

La combinaison de ces facteurs permet de définir un grand nombre de modèles décrivant une réaction en cinétique hétérogène (soit 17 modèles pour chaque géométrie du solide : sphérique, cylindrique ou plane). D'autres possibilités existent dans le cas de géométries particulières, comme par exemple des cylindres à extrémités hémisphériques [Bou98, Sur98].

### 1.3.4 Conclusion sur les modèles cinétiques de la littérature

Nous avons détaillé quelques modèles géométriques de transformation et leur signification.

Pour les décompositions des solides sous forme de poudre, les courbes expérimentales  $\alpha(t)$  sont souvent de forme sigmoïde. Or, les modèles couramment utilisés, comme  $(R_n)$ ,  $(F_n)$  ou  $(D_n)$  ne permettent pas d'obtenir des courbes sigmoïdes, étant donné que ces modèles supposent qu'un des deux processus, la germination ou la croissance, est instantané. Ce sont des modèles limites, par opposition aux modèles complexes qui tiennent compte d'une compétition entre la germination et la croissance.

Bien souvent les auteurs négligent la phase d'accélération caractéristique de la germination. Tanaka et al. [Tan95] supposent que la germination et la croissance sont deux processus strictement consécutifs, ce qui est peu vraisemblable, et ils les modélisent séparément.

Les modèles  $(A_n)$  permettent d'obtenir des courbes sigmoïdes, mais ils sont souvent utilisés à tort : en effet, la plupart des auteurs appliquent le modèle KJMA à des réactions où la germination a lieu en surface, ce qui est contraire aux hypothèses du modèle. Comme nous l'avons déjà mentionné, et conformément à l'expression de la vitesse par l'équation (1.69), les auteurs en tirent une valeur de la constante  $k$  qui n'a pas de signification physique ni pour la germination, ni pour la croissance.

Le modèle de Mampel, tout comme les modèles de germination en surface et croissance anisotrope, en revanche permettent de représenter des courbes sigmoïdes en considérant une germination en surface. De plus ils fournissent les valeurs des grandeurs  $\gamma$  et  $\phi$ , correspondant respectivement aux constantes de vitesse de germination et de croissance.

Ces modèles ont été utilisés au centre SPIN au cours des dernières années afin d'obtenir les valeurs de  $\gamma$  et  $\phi$  dans diverses transformations de solides divisés. Il s'avère que la cinétique de germination est difficile à déterminer. En effet, la fréquence surfacique de germination est un paramètre délicat à obtenir expérimentalement avec précision. Les études précédentes, relatives à la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté [Bou98], la décomposition du carbonate de calcium [Bou98], ou la déshydroxylation de la kaolinite [Per02], ont montré qu'il existait une très grande incertitude sur la détermination de  $\gamma$  (jusqu'à 50% d'erreur), alors que la réactivité surfacique de croissance  $\phi$  était déterminée avec beaucoup plus de précision (moins de 4% d'erreur). De plus, lors de ces travaux, les mécanismes proposés pour la germination n'ont pas pu être validés de manière satisfaisante. Vincent Bouineau [Bou98]

explique la variation de  $\gamma$  avec la pression par un changement de taille du germe critique (c'est-à-dire le plus petit domaine de solide final stable thermodynamiquement), alors que Stéphane Perrin [Per02] ne parvient pas à rendre compte d'une brusque augmentation de  $\gamma$  lorsque les conditions se rapprochent de l'équilibre thermodynamique. Bouineau et Perrin se basent donc sur un raisonnement thermodynamique afin d'expliquer leurs résultats, bien que cette approche de type macroscopique ne soit pas applicable au cas des germes.

Tous ces modèles décrivent le comportement d'un grain ou d'un ensemble de grain de solide et sont donc de type macroscopique. Nous allons maintenant nous intéresser aux travaux de Korobov ([Kor93a] à [Kor03]) relatifs à une approche microscopique des décompositions thermiques des solides.

## *1.4 Le modèle microscopique de Korobov*

---

De nombreuses réactions hétérogènes ont été traitées à partir de modèles microscopiques (nous avons vu dans ce chapitre le cas de l'électrodéposition d'atomes d'argent sur une surface de cuivre), mais dans le cas des décompositions des solides, il n'y a, à notre connaissance, qu'un auteur qui a essayé de modéliser ce type de réactions hétérogènes à l'aide d'une description microscopique du système.

Dans tous les modèles existant dans la littérature pour les décompositions des solides, les propriétés chimiques et structurales du solide réactant ne sont pas considérées. Or ces propriétés relèvent du domaine microscopique, et nécessitent des modèles envisageant une discrétisation spatiale.

Ainsi, il est nécessaire d'opter pour une description plus fine où les mécanismes et le comportement cinétique sont pris en compte. La modélisation doit représenter la singularité chimique du solide réactant. La description conventionnelle de ce solide comme étant un regroupement de particules fictives (généralement de forme sphérique) a ses limites.

Le travail de Korobov ([Kor93a] à [Kor03]) s'intéresse aux réactions de cinétique hétérogène entre un solide (monocristal) et un gaz. Il développe une approche nouvelle afin de répondre aux problèmes déjà soulevés précédemment :

- la grandeur physico-chimique relative à la germination des modèles existants est estimée avec une très grande incertitude,
- l'allure en forme sigmoïde des courbes expérimentales est commune à de nombreux modèles classiques,

- les modèles existant ne permettent pas d'expliquer les mécanismes de germination.

La volonté de Korobov est de rapprocher la modélisation géométrico-probabiliste de la « réalité chimique et structurale ».

Pour cela, il suggère une approche discrète, considérant le réactif comme un individu chimique et non plus comme un échantillon « abstrait » dont seule la géométrie entre en considération pour la modélisation. Il veut tenir compte de la structure cristalline du solide.

Comme nous allons le voir, ce modèle ne semble pas satisfaisant, nous ne mentionnerons donc ici que ses conclusions. L'annexe B regroupe les détails de ce modèle.

Afin de décrire la structure cristalline du solide réactant, Korobov utilise le concept mathématique de planigon, ainsi que le concept cristallographique de maille de Wigner-Seitz.

Ces outils nous paraissent très compliqués et finalement assez inutiles pour représenter ce que Korobov appelle « l'individualité chimique » du réactif.

Dans le but de valider son modèle il utilise l'exemple de la décomposition de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  en  $\text{NH}_3$  gazeux et  $\text{H}_2\text{CO}_3$  gazeux. Cette décomposition ne correspond donc pas au schéma  $AB(s) \rightarrow A(s) + B(g)$  que l'on souhaite étudier. De plus, cette réaction n'est pas très habituelle, la stabilité de l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$  à l'état gazeux n'étant pas reconnue.

Dans ce modèle microscopique, le processus de germination n'est pas détaillé. En effet, Korobov considère qu'un germe est apparu quand tout un planigon est transformé. Or un planigon peut contenir, selon la structure cristalline du solide réactant, un unique groupe d'atomes ou bien plusieurs de ces groupes (comme dans l'exemple de la décomposition de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  traité par Korobov). La taille d'un germe n'est donc définie que dans chaque cas particulier. De plus, il stipule que l'apparition d'un germe doit suivre une loi de Poisson, or il ne donne aucune valeur à l'intensité de cette loi de Poisson.

Le modèle de Korobov est donc le premier modèle microscopique ayant pour but de mieux comprendre les réactions de décompositions de solides. Si certains points de ce modèle sont bien définis, il reste cependant de très nombreux paramètres à ajuster afin de le valider.

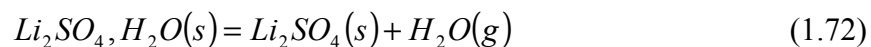
Afin d'étudier plus précisément la germination dans les décompositions des solides, nous avons choisi la réaction de déshydratation du sulfate de lithium monohydraté. Le paragraphe suivant présente donc une synthèse des différentes études qui ont été faites sur la réaction de déshydratation du sulfate de lithium monohydraté, que ce soit d'un point de vue cinétique ou microscopique.



## 1.5 Déshydratation du sulfate de lithium monohydraté

---

La déshydratation du sulfate de lithium correspond à l'équation bilan :



### 1.5.1 Les méthodes cinétiques

---

De nombreuses études cinétiques ont été réalisées par des méthodes thermogravimétriques pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté. En effet, ce solide a été momentanément considéré comme un standard pour les études cinétiques (néanmoins, étant donné la dépendance de la cinétique de réaction à la masse, à la taille et à l'histoire de l'échantillon, à l'environnement et à la méthode de mesure employée, l'idée d'utiliser la réaction de déshydratation du sulfate de lithium monohydraté comme un standard cinétique a finalement été rejetée [Bro95]).

Vasil'ev et al. [Vas72] ont utilisé du sulfate de lithium monohydraté commercial et ce même produit déshydraté puis réhydraté. Leurs expériences en conditions isothermes (de 60 à 143°C) à la pression atmosphérique conduisent à des courbes sigmoïdes dans les deux cas. Ils observent que la vitesse de réaction est plus grande dans les mêmes conditions pour le produit réhydraté que pour le produit commercial.

Thomas et Soustelle [Tho72a, Tho72b] et Bertrand et al. [Ber74] ont mené des études sur poudre en conditions isothermes sous pression de vapeur d'eau. Ils ont adopté un modèle de type  $R_3$ , c'est-à-dire un modèle de germination instantanée et croissance limitée par une étape d'interface interne avec un développement interne de la nouvelle phase. Bertrand et al. ont reporté les variations de la constante de vitesse de déshydratation en fonction de la pression de vapeur d'eau (entre 0,13 et 5,3 hPa), à différentes températures. Ils ont ainsi pu mettre en évidence l'existence d'un effet Smith-Topley pour la déshydratation de  $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ . Ce phénomène a été mis en évidence la première fois par M.L. Smith et B. Topley [Top35] lors de leur étude de la déshydratation de l'oxalate de manganèse dihydraté. La courbe de vitesse en fonction de la pression de vapeur d'eau présente trois zones : dans l'ordre des pressions croissantes, la vitesse diminue d'abord puis elle augmente et diminue à nouveau.

Une autre étude [Tan82] réalisée sur poudre et sous flux d'azote ( $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) donne les résultats suivants : en conditions isothermes, dans la gamme  $95,2-103,7^\circ\text{C}$ , Tanaka choisit soit un modèle  $A_m$  soit un modèle  $R_n$  (avec  $m = 1,5$  et  $n = 3,1$ ). En conditions non-isothermes, un modèle  $A_{1,5}$  est utilisé.

Okhotnikov et al. [Okh83] ont étudié la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté selon le plan  $(-101)$ . Les monocristaux utilisés ont été recristallisés à partir de la poudre commerciale. Les expériences avec une microbalance à quartz, en conditions isothermes à différentes températures et sous vide, leur permettent de définir l'énergie d'activation apparente  $E_{app}$ .

Kirdyashkina et al. [Kir88] ont réalisé une étude en conditions isothermes et sous vide dynamique, à l'aide d'une microbalance à quartz. Ils ont utilisé des monocristaux recristallisés puis coupés (seule la face  $(101)$  entre en réaction, les autres faces étant isolées à l'aide d'un eutectique Indium-Gallium), et une poudre commerciale comprimée. Leurs courbes de perte de masse suivent une loi linéaire du type  $\Delta m = kt$  où  $k$  suit une loi d'Arrhenius. Les auteurs déduisent de leurs résultats que la zone réactionnelle a une épaisseur maximale de  $100 \mu\text{m}$ .

Gaponov et al. [Gap88] ont comparé la déshydratation de monocristaux de  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{LiCOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Leurs expériences en conditions isothermes et sous vide les conduisent à la conclusion suivante : les différences de comportement cinétique lors de la déshydratation des deux solides ne sont pas dues à la rupture des liaisons des molécules d'eau, mais au processus de réorganisation structurale en rapport avec la formation du produit solide. De plus, ils ont remarqué que le fait d'abraser la surface de  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  avant la déshydratation conduit à une germination instantanée (ce qui n'est pas le cas avec  $\text{LiCOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

Afin de comprendre la diffusion des molécules d'eau dans le sulfate de lithium monohydraté (les résultats seront donnés au chapitre 4, paragraphe 4.3.1), Okhotnikov et al. [Okh89] ont étudié la déshydratation de monocristaux dans la direction  $[010]$  en conditions isothermes et sous vide dynamique, dans une microbalance à quartz, de la même manière qu'ils avaient étudié la déshydratation de la vermiculite  $(\text{Mg,Fe,Al})_3(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [Okh88]. Ils obtiennent des courbes  $\frac{dm}{dt} = f(\sqrt{t})$  pour différentes températures qu'ils séparent en trois parties :

- une première perte de masse qu'ils attribuent au départ d'eau adsorbée,

- une seconde partie linéaire qui correspond au départ de l'eau de l'hydrate par diffusion à travers un solide métastable intermédiaire,

- puis une accélération de la perte de masse due à l'augmentation de l'interface suite à la fissuration du solide.

Koga et al. [Kog89] ont réalisé leurs expériences en conditions isothermes, pour différentes températures allant de 112,6°C à 126,4°C pour les monocristaux et de 84,7°C à 98,6°C pour les poudres, sous flux d'azote ( $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ). Pour des monocristaux, les auteurs proposent un modèle  $A_{1,95}$  pour le début de la courbe ( $0,1 < \alpha < 0,5$ ) puis un modèle  $R_{2,3}$ . Pour des poudres, ils utilisent un modèle  $A_{2,8}$  jusqu'à  $\alpha = 0,5$  puis un modèle  $R_{1,7}$ . En conditions non-isothermes, leurs études sur monocristaux sont conclues par un modèle  $A_1$  puis un modèle  $R_3$  pour  $\alpha > 0,5$ .

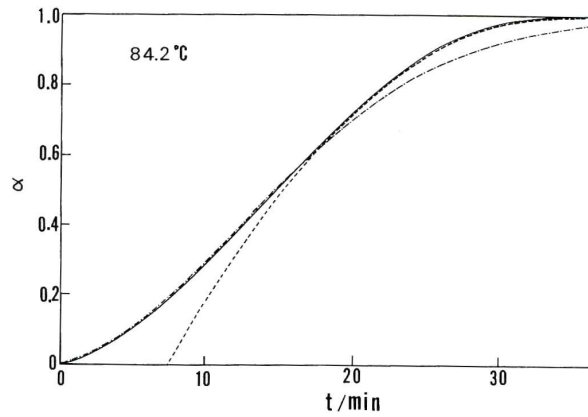
De manière générale, la plupart des auteurs supposent que la grandeur cinétique  $k$  suit la loi d'Arrhenius, comme pour les lois décrites dans l'annexe A, paragraphes A.2 à A.4.

Afin de vérifier la cohérence de ces divers résultats, des études ont consisté à vérifier les paramètres cinétiques obtenus (énergie d'activation apparente  $E_{app}$  et facteur préexponentiel) en utilisant différentes méthodes. Ainsi, Koga et Tanaka [Kog91a] ont étudié la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté en utilisant à la fois des méthodes isothermes et non isothermes. Les valeurs obtenues sont différentes selon les méthodes utilisées, et dans certains cas l'énergie d'activation apparente évolue avec  $\alpha$ . Cette variation de l'énergie d'activation apparente en fonction du degré d'avancement de la réaction confirme le fait que les modèles de transformation utilisés ne sont pas toujours adaptés aux réactions étudiées.

Brown et al. [Bro92] ont opté pour une loi  $F_1$  (que nous attribuons à un modèle de croissance instantanée) lors de leur étude sur poudre en conditions isothermes avec un vide initial puis sous une pression de vapeur d'eau évolutive dans un appareil à volume constant.

Enfin, les travaux similaires réalisés sur des monocristaux sont en accord avec un modèle  $R_n$  (avec  $n = 2,5$  [Gal90] ou  $n = 3$  [Bro92]).

Masuda et al. [Mas93] ont réalisé des expériences en thermogravimétrie en conditions isothermes (de 73,8 à 134,2°C) sous vide. Leurs courbes obtenues sur poudre sont décrites par des modèles  $A_2$  pour le début de la réaction (jusqu'à  $\alpha = 0,5$ ), puis  $R_2$  pour la deuxième partie de la réaction (Figure 1.6).



**Figure 1.6 : Ajustement d'une courbe  $\alpha(t)$  expérimentale par Masuda, Takeuchi et Yahata [Mas93]**  
 (—) courbe expérimentale, (---) modèle  $A_m$  et (.....) modèle  $R_n$ .

Une étude [Kog93] a porté sur l'influence de la masse de solide réactant étudié. Les auteurs ont travaillé en conditions isothermes (de 79 à 100°C), sous flux d'azote, avec une poudre issue de monocristaux recristallisés puis broyés. Ils ont mis en évidence des différences de vitesse selon la masse de solide utilisée. Ils ont choisi un modèle  $A_{1,6}$  pour la première partie de la réaction (jusqu'à  $\alpha = 0,5$ ) et un modèle  $R_1$  pour la seconde. La constante apparente de vitesse  $k_{app}$  diminue quand la masse de l'échantillon augmente.

Modestov et al. [Mod01] ont étudié la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté sur des monocristaux ( $\sim 1$  cm) dans la direction [010]. Considérant que le front de réaction (c'est-à-dire la zone dans laquelle se déroule la réaction) a une épaisseur d'environ 100  $\mu\text{m}$ , d'après les résultats de [Kir88], les auteurs proposent d'effectuer la réaction sur un échantillon plus gros afin que le front de réaction atteigne 100 $\mu\text{m}$  et qu'il puisse progresser de manière stationnaire. Ces études sont réalisées en conditions non-isothermes, sous vide. Les résultats sont présentés sous forme de courbe représentant la profondeur du front de réaction en fonction de la température. Ils montrent une dépendance quadratique de cette profondeur par rapport à la température. Des expériences menées en conditions isothermes fournissent une valeur de l'énergie d'activation environ deux fois plus faible que celles obtenues par les autres auteurs.

L'étude la plus récente sur la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté a été effectuée par Seto et al. [Set02]. Ils ont utilisé une microbalance différentielle en conditions isothermes (avec des températures comprises entre 90 et 120°C) et isobares (avec des pressions de vapeur d'eau allant de 0 à 2680 Pa), la pression de vapeur d'eau étant fixée dans un flux d'azote. Les auteurs choisissent un modèle  $A_2$  pour la première moitié de la réaction,

et un modèle  $R_2$  pour la seconde. Ils en déduisent une énergie d'activation apparente qui augmente avec la pression de vapeur d'eau.

Les valeurs de l'énergie d'activation apparente pour le sulfate de lithium monohydraté sont comprises entre 80 et 140  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (certaines des valeurs étant obtenues avec des expériences en programmation de température).

Afin d'expliquer ces différences d'énergie d'activation, L'vov [L'vo98] propose de traiter la déshydratation comme une « évaporation dissociative du solide réactant, suivie de la condensation des molécules du produit non-volatile ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$  dans ce cas) ». Ses calculs sont basés sur le modèle d'évaporation de Hertz-Langmuir. Il définit deux modes d'évaporation : le mode équimolaire (où il n'y a pas de produit de la réaction dans l'atmosphère : c'est le cas d'un vide primaire par exemple) et le mode isobarique (où la pression partielle  $P'_x$  d'un produit  $x$  de la réaction dans l'atmosphère excède la pression d'équilibre  $P_x$  de ce produit et où cette pression  $P'_x$  reste constante tout au long de cette réaction).

Il aboutit aux équations suivantes afin de calculer l'énergie d'activation de cette réaction :

$$E_a^e = \frac{\Delta_r H_T^0}{2} \text{ pour le mode équimolaire et } E_a^i = \Delta_r H_T^0 \text{ pour le mode isobarique}$$

avec  $\Delta_r H_T^0 = \Delta_f H_T^0[\text{Li}_2\text{SO}_4(g)] + \Delta_f H_T^0[\text{H}_2\text{O}(g)] - \Delta_f H_T^0[\text{Li}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}(s)] + \tau \Delta_c H_T^0[\text{Li}_2\text{SO}_4(g)]$

où  $\tau$  correspond à la fraction de l'énergie de condensation transférée au réactant. L'vov lui donne arbitrairement la valeur 0,6 sans considération théorique ni expérimentale.

Certains auteurs utilisent des modèles  $A_n$  ou  $R_n$  en ajustant la valeur de  $n$  à leurs résultats expérimentaux ( $n = 2,6$  [Kog89] ou  $n = 1,5$  [Tan82]). Ils négligent le fait que les valeurs de  $n$  doivent représenter le degré de symétrie des particules du solide initial. Les hypothèses de la modélisation géométrique ne sont alors plus respectées. Les fonctions ne sont plus que des représentations mathématiques de l'évolution du degré d'avancement en fonction du temps.

De plus, certains auteurs [Tan82, Kog89] proposent un changement de mécanisme réactionnel afin de justifier cette non correspondance du modèle en fin de réaction.

Au centre SPIN, Bouineau et al. [Val97, Bou98] ont obtenu des courbes thermogravimétriques en conditions isothermes et isobares sous différentes pressions de vapeur d'eau fixées. Pour les transformations de poudres, ils ont choisi un modèle de germination-croissance anisotrope pour décrire l'évolution de la réaction avec le temps. En effet, des observations microscopiques du sulfate de lithium monohydraté en cours de

déshydratation (dont nous reparlerons au paragraphe 1.5.2) ont permis de définir une germination en surface du solide initial, avec une croissance tangentielle instantanée suivie d'une croissance radiale à développement interne, l'étape limitante étant supposée localisée à l'interface interne. Ce modèle est en bon accord avec les courbes expérimentales  $\alpha(t)$  et permet de déterminer les valeurs de la fréquence surfacique de germination et de la réactivité surfacique de croissance pour chaque pression d'expérience imposée. Un effet analogue à l'effet Smith Topley est observé sur ces deux grandeurs, en fonction de la pression de vapeur d'eau. Dans le cas d'un grain unique, la surface libre de germination est égale à la surface totale du grain jusqu'à l'instant de germination, puis cette surface libre devient nulle dès l'apparition du premier germe. Ils obtiennent alors des courbes sans point d'inflexion. En ce qui concerne la germination, ils proposent un mécanisme réactionnel en trois étapes élémentaires dans lequel la taille du germe critique varie avec la pression, utilisant un raisonnement thermodynamique qui implique que la pression d'équilibre de la réaction de germination n'est pas la même selon les domaines de pressions. Par ailleurs, il est utile de noter que les variations de  $\gamma$  et  $\phi$  avec la température ne suivent pas la loi d'Arrhenius.

### *1.5.2 Les observations du sulfate de lithium monohydraté en cours de déshydratation*

---

Les observations microscopiques sont déterminantes pour le choix d'un modèle géométrique lors de la décomposition d'un solide, elles renseignent en particulier sur le développement de la phase finale. Nous rappelons certaines observations citées dans la littérature pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté.

Galwey et al. [Gal90] ont étudié la décomposition du sulfate de lithium monohydraté par thermogravimétrie, associée avec une étude au microscope électronique. Ce travail a été réalisé en conditions isothermes avec des températures comprises entre 77 et 127°C, en laissant évoluer la pression de vapeur d'eau au cours du temps après une mise sous vide initiale jusqu'à  $10^{-2}$  Pa, sur des monocristaux de 3 mm de côté (20-40 mg).

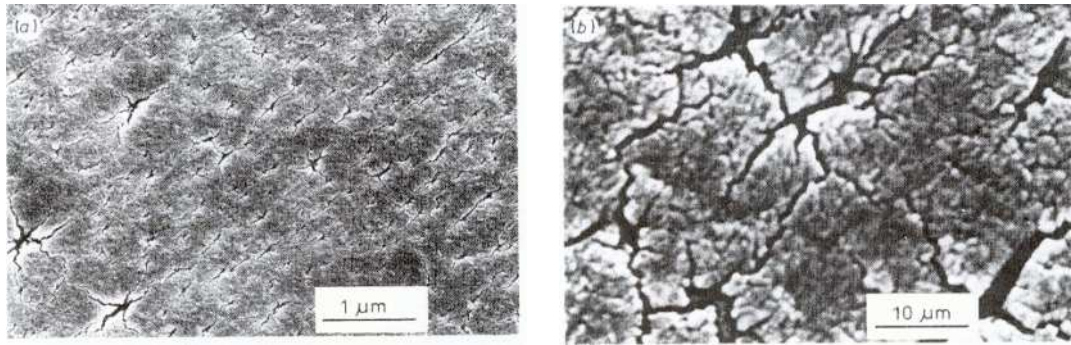


Figure 1.7 : Monocristal de  $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  déshydraté sous vide [Gal90].

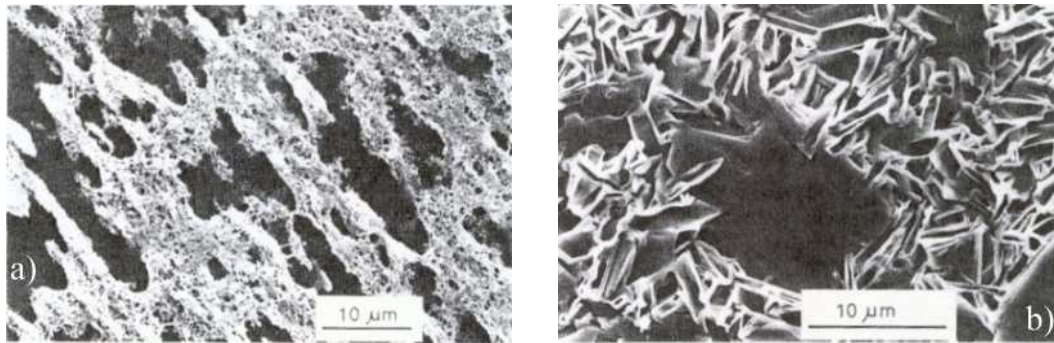


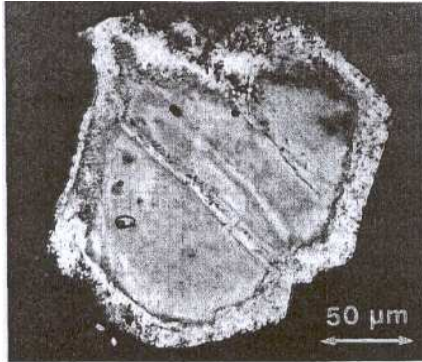
Figure 1.8 : Réplique au "formvar" du cristal après une déshydratation de  $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  [Gal90]

a)  $T=77^\circ\text{C}$ ,  $\alpha=0,005$  b)  $T=82^\circ\text{C}$ ,  $\alpha=0,104$ .

La Figure 1.7 montre deux clichés de la surface d'un monocristal de  $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  déshydraté, celle-ci présente des fissures radiales dans le cristal formées à partir de certains points et probablement dues à une germination initiale en surface. L'observation (Figure 1.8.a) à  $\alpha = 0,005$  pour une température de  $77^\circ\text{C}$  de la réplique du solide montre la formation de nombreux germes (en blanc sur la figure) qui ont grossi et ont commencé à se recouvrir. La germination apparaît donc comme très rapide et dense. La Figure 1.8.b montre la réplique de l'interface à  $\alpha = 0,104$  pour  $82^\circ\text{C}$  (le cristal en cours de réaction a été cassé afin d'observer l'interface entre les deux solides). Au centre se trouve le réactif non transformé, qui est entouré par des grains du solide final. Les auteurs montrent ainsi une croissance du produit avec fracture du cristal et création de pores. Tanaka et al. [Tan89, Tan92] retrouvent ces phénomènes de fines fissures en avant de l'interface pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté. Galwey et al. [Gal90] concluent à la présence des deux phénomènes de germination et de croissance, avec une germination rapide et dense. Cela provoque rapidement la coalescence des germes et la propagation de l'interface vers l'intérieur du cristal. Les pores se développeraient le long d'imperfections du cristal, celui-ci étant fragilisé par des contraintes mécaniques (en effet, le rapport des volumes molaires entre l'anhydre et

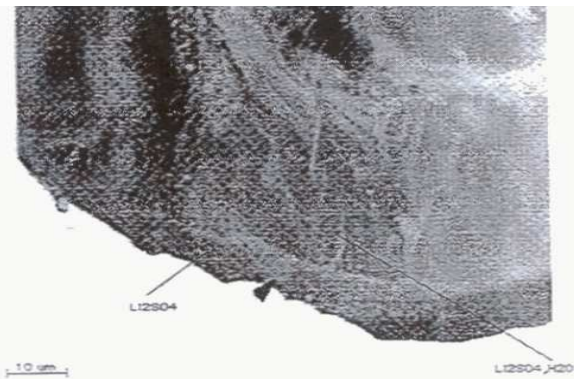


l'hydrate, également appelé coefficient d'expansion volumique  $z$ , vaut 0,78). Ces pores représenteraient des voies d'évacuation de l'eau, ce qui rendrait sa diffusion plus facile.

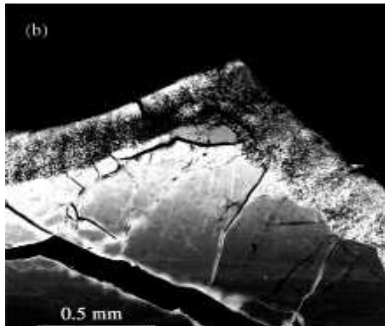


**Figure 1.9 : Monocristal de  $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  déshydraté à  $\alpha=0,5$  [Kog91b].**

Ce résultat est confirmé par Bouineau [Bou98], qui a observé au microscope optique la coupe d'un cristal de  $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  en cours de déshydratation, à  $\alpha = 0,11$ . La Figure 1.10 montre une couche périphérique continue, différente du cœur du grain. Cette couche apparaît comme peu compacte : il s'agit de sulfate de lithium anhydre.



**Figure 1.10 : Image au microscope optique de la coupe d'un grain de  $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  monohydraté transformé à  $\alpha=0,11$  [Bou98].**



**Figure 1.11 : Image au microscope à polarisation d'un monocristal de  $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  partiellement déshydraté [Kog02].**

Koga et al. [Kog89, Tan92, Kog02] ont observé des monocristaux de  $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  partiellement déshydratés à différents degrés d'avancement. La Figure 1.11 montre que le front d'avancement de la nouvelle phase est ondulé dans la direction  $c$  (et pas dans la direction  $a$  perpendiculaire), les auteurs en déduisent que ce front résulte de la génération de nombreux germes à la surface du solide réactant, suivie d'une croissance entraînant le recouvrement de ces germes.

Simakova et al. [Sim95] ont observé des poudres de  $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  au MEB au cours de cycles de déshydratation/réhydratation. Ils concluent à une renversabilité locale (c'est-à-dire dans la zone réactionnelle) de la déshydratation, et expliquent les fissures à la surface des grains par l'accumulation des contraintes durant la réaction.



En couplant thermogravimétrie, DSC et diffraction des rayons X (TXRD), Epple et Cammenga [Epp93] ont montré un décalage entre la perte de masse et l'état de cristallisation de la phase finale. Lors d'expériences avec des vitesses de montée en température de l'ordre de  $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ , la perte de masse (mesurée par thermogravimétrie) se produit avant l'apparition des raies de la phase anhydre (mesurée en TXRD) au début de la réaction, alors qu'au-delà d'un degré d'avancement de 0,15, la vitesse mesurée par diffraction des rayons X est plus grande que celle mesurée par thermogravimétrie (Figure 1.12). Mais ce type d'étude par couplage entre thermogravimétrie et diffraction des rayons X ne fournit pas des données très fiables sur l'état de cristallisation de la phase finale. En effet, la limite de détection de la diffraction des rayons X ne permet pas de détecter une phase cristalline à faible teneur dans un mélange, ce qui induit une erreur sur l'instant d'apparition d'une phase lors de transformations de solide. Les auteurs expliquent le retard de la détection à l'aide de la DSC par une augmentation de la pression de vapeur d'eau dans l'appareil, remettant ainsi en cause l'applicabilité de la DSC pour les études des réactions de décompositions de solides.

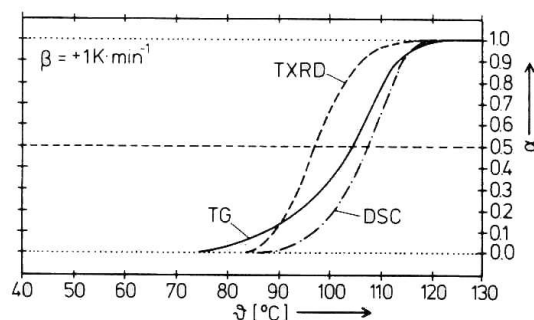


Figure 1.12 : Courbes  $\alpha(T)$  obtenues par les trois méthodes [Epp93].

### 1.5.3 Conclusions sur la cinétique de la déshydratation de $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$

Pour la très grande majorité des études cinétiques réalisées sur la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté, les auteurs utilisent les expressions mathématiques de la vitesse qui correspondent à des cas limites de germination ou croissance instantanée, où à des lois d'Avrami (cf. les lois de Sharp et al. [Sha66]).

Les modèles correspondant aux cas limites (annexe A, paragraphes A.2 à A.4) permettent de déterminer une constante de vitesse  $k$  pour la transformation, supposée suivre la loi d'Arrhenius  $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ . Pour obtenir ces valeurs, les auteurs font abstraction des

premiers temps de la réaction au cours desquels a lieu majoritairement le processus de germination. En effet, les différents auteurs montrent en général des courbes sigmoïdes, mais ils ne tiennent pas compte de la partie où la vitesse augmente. Ainsi, les modèles s'appliquent en général pour des valeurs de  $\alpha$  comprises entre 0,2 et 0,9.

Il est clair que les interprétations, les modèles choisis et les valeurs des grandeurs cinétiques obtenues sont très disparates d'un auteur à l'autre.

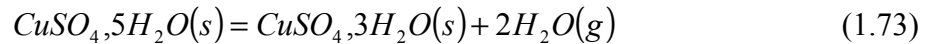
Cependant toutes les observations du sulfate de lithium monohydraté en cours de déshydratation concluent à une germination en surface suivie d'une croissance des germes vers l'intérieur du grain.

Les modèles  $A_n$ , dont une des hypothèses est une germination dans le volume du solide initial, ne peuvent donc pas être utilisés pour décrire cette réaction. En revanche, les observations sont en accord avec les hypothèses du modèle de germination-croissance anisotrope de Bouineau [Bou98].

Dans notre revue bibliographique, nous nous sommes également intéressés à d'autres réactions de déshydratations, en ce qui concerne la morphologie de croissance des germes.

## 1.6 Les observations microscopiques pour d'autres réactions

Dans ce paragraphe, nous traiterons d'une étude menée sur la décomposition du sulfate de cuivre pentahydraté en sulfate de cuivre trihydraté selon la réaction :



Bertrand et al. [Ber77] ont observé des lames de sulfate de cuivre pentahydraté en cours de déshydratation (des monocristaux sont coupés selon les directions cristallographiques désirées). Ils ont montré que les domaines de sulfate de cuivre trihydraté (ces domaines ayant une taille minimale de 500  $\mu\text{m}$ ) ont une forme elliptique et que leur orientation est la même pour une face (hkl).

Ils ont ensuite étudié l'influence de la pression de vapeur d'eau et de la température sur la forme de ces domaines [Ber79, Ber80a]. Ils ont ainsi mis en évidence l'existence d'un domaine de pression et de température où les domaines sont de forme polygonale et non elliptique (Figure 1.13).

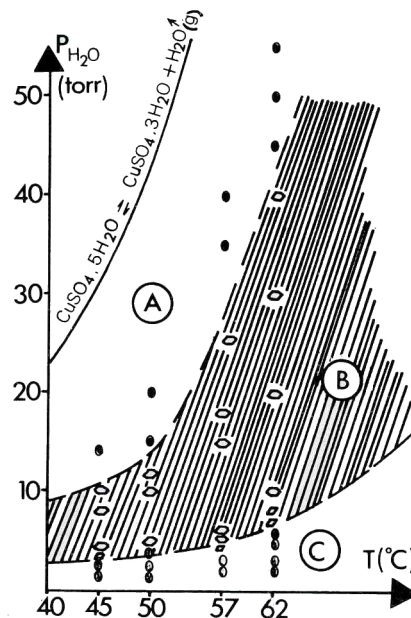


Figure 1.13 : Forme des domaines de  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en fonction de la pression de vapeur d'eau et de la température [Ber79]. A et C : zones avec des formes elliptiques, et B : zone avec des formes polygonales

En observant différentes faces cristallographiques d'un monocristal déshydraté dans les mêmes conditions de pression et de température, les auteurs [Ber80b] ont mis en évidence l'influence des plans cristallins sur la forme des ellipses. En regroupant autour d'un point, supposé être celui où commence la réaction, toutes les formes obtenues sur les différentes faces, ces formes admettent une enveloppe commune qu'ils appellent ellipsoïde de réactivité (ou polyèdre de réactivité dans le cas des domaines de forme polygonale). Ils ont également observé que la forme polygonale n'existe qu'au début de la réaction et qu'elle se transforme en hexagone puis en ellipse quand l'interface réactionnelle progresse.

En étudiant l'évolution du rapport des axes des ellipses en fonction de la pression de vapeur d'eau pour différentes températures [Ber80c], les auteurs ont cherché à comparer les études locales à des études globales de la réaction. Ils trouvent un effet Smith-Topley pour l'évolution de l'interface réactionnelle, qu'ils expliquent par des directions préférentielles (l'anisotropie du réseau cristallin) pour le départ des molécules d'eau.

En observant les domaines de la nouvelle phase en surface de manière plus fine (tailles des domaines comprises entre 50 et 200  $\mu\text{m}$ ) et en volume (par une méthode similaire à celle utilisée par Galwey et al. [Gal90]), les auteurs [Lal88] concluent à une bonne cohérence entre ces deux types d'observation. Pour les plus petits domaines (de quelques micromètres de côté) et dans certaines conditions de température et de pression, ils observent des formes monocristallines caractéristiques. Ils en concluent que la structure initiale gouverne la forme du domaine déshydraté dans ce domaine.

En conclusion, les auteurs [Wat87] estiment que dans la zone A, c'est la diffusion volumique de la chaleur qui est le processus déterminant, alors que dans la zone B, l'influence des plans cristallins devient prépondérante (la diffusion volumique de la chaleur existe dans cette zone, mais ne devient importante qu'au bout d'un certain temps, les polygones se transformant alors en ellipses).

## 1.7 Conclusions de l'étude bibliographique

---

Les réactions hétérogènes de décompositions de solide du type  $A(s) \rightarrow B(s) + G(g)$  et les réactions entre un solide et un gaz  $A(s) + G(g) \rightarrow B(s)$  ont été largement étudiées au cours des 70 dernières années. Ces réactions sont généralement décrites par deux processus : la germination de la nouvelle phase (se déroulant généralement à la surface de la phase initiale) et la croissance de celle-ci. Pour certaines de ces réactions, un de ces deux processus est considéré comme instantané (c'est-à-dire très rapide par rapport à l'autre), il existe alors différents modèles cinétiques afin de représenter ces transformations.

En revanche, dans certains cas, il y a compétition entre la germination et la croissance. Le modèle le plus utilisé est alors le modèle KJMA, mais une des hypothèses de ce modèle est que la germination se déroule dans le volume d'un solide infini, ce qui est incompatible avec les observations microscopiques réalisées pendant les réactions. Le modèle de Mampel, et les modèles de germination en surface-croissance anisotrope sont donc les seuls à décrire de manière correcte la compétition entre la germination et la croissance. Ces modèles prennent en compte les caractéristiques géométriques du système réactionnel (forme des grains, sens de développement de la nouvelle phase) et la nature et la localisation de l'étape limitante de la croissance. L'expression de la vitesse de réaction fait intervenir deux grandeurs cinétiques, qui sont la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  (nombre de germes. $\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) et la réactivité surfacique de croissance  $\phi$  (mole. $\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ). Ces deux grandeurs sont supposées être des constantes en conditions isothermes et isobares. Si la réactivité surfacique de croissance est maintenant bien connue, il reste de nombreuses questions à propos de la fréquence surfacique de germination, et de la germination en général.

En effet, si les modèles développés sont pertinents pour ce qui est du processus de croissance, le processus de germination reste aujourd'hui encore assez méconnu, de nombreux auteurs n'en tenant simplement pas compte. Les quelques tentatives d'écriture de mécanismes pour ce processus de germination n'ont pas pu être validées de manière satisfaisante.

A notre connaissance, un seul auteur a cherché à écrire un modèle microscopique de germination. Néanmoins, ce modèle s'avère pour le moment très incomplet et les résultats de l'unique simulation réalisée par Korobov restent très insatisfaisants.

La réaction de déshydratation du sulfate de lithium monohydraté a été très étudiée, au point qu'elle a même été considérée momentanément comme une réaction « modèle ». Néanmoins, les résultats obtenus par différents auteurs montrent notamment que la réaction (et donc les modèles utilisés pour la décrire) est fortement dépendante de l'origine du solide (poudre commerciale ou recristallisée) et de sa forme (poudre, monocristal), mais également des conditions d'étude (température constante ou programmation de température, pression constante, pression évolutive ou vide), ce qui a conduit à ne pas considérer le sulfate de lithium monohydraté comme un « standard » pour l'étude de la cinétique des réactions de décompositions des solides [Bro95]. Malgré la dispersion des résultats obtenus lors des différentes études cinétiques, nous avons choisi cette réaction afin de mieux comprendre le processus de germination. En effet, c'est une réaction qui se déroule en une seule étape et dont les conditions de température et de pression sont facilement abordables. Nous détaillerons plus précisément les raisons de ce choix au chapitre 2, paragraphe 2.1.1.

La forme des domaines de la nouvelle phase a également été étudiée dans le cadre de la déshydratation du sulfate de cuivre pentahydraté. Il a notamment été mis en évidence l'importance de la structure cristalline sur la forme de ces domaines.

Dans la suite de cette étude, nous étudierons donc la cinétique de la déshydratation de monocristaux de sulfate de lithium monohydraté par thermogravimétrie isotherme et isobare, et à l'aide de différentes microscopies. Nous proposerons à la fois une approche globale de la réaction, et une approche plus restreinte basée sur la partie initiale des courbes thermogravimétriques. Cette deuxième approche est novatrice, aucune étude systématique sur les temps de latence durant les décompositions de solides n'ayant été faite auparavant à notre connaissance.



# **CHAPITRE 2**

## **ÉTUDE EXPÉRIMENTALE**

Nous avons choisi d'étudier la réaction de déshydratation du sulfate de lithium monohydraté. Dans ce chapitre, nous commencerons par expliquer ce choix. Nous caractériserons ensuite les solides étudiés. Nous expliquerons la démarche expérimentale utilisée dans le but d'étudier la cinétique de la réaction, et nous présenterons les résultats obtenus en microscopie et en thermogravimétrie, pour des poudres et des monocristaux. Nous nous intéresserons également aux temps de latence observés pour les monocristaux.

### *2.1 Choix et caractérisation du solide étudié*

---

#### *2.1.1 Choix du solide*

---

Nous avons vu dans le premier chapitre que la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté ne peut pas être considérée comme une réaction « modèle » pour l'étude de la cinétique des décompositions thermiques des solides, et ce malgré le fait qu'elle a été très souvent étudiée. Néanmoins, pour notre étude, le choix s'est porté sur ce solide inorganique car sa déshydratation ne présente pas d'intermédiaire stable et les conditions expérimentales sont facilement abordables. De plus, il n'y a pas de domaine de non stœchiométrie, ni dans le solide initial, ni dans le solide final.

En effet, la déshydratation de  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est connue pour former directement l'anhydre  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  avec le départ d'une molécule d'eau selon l'équation (1.72).



Une expérience de thermogravimétrie a été menée en programmation de température sous flux d'hélium sur une thermobalance SETARAM TAG16. Elle permet de confirmer l'absence d'intermédiaire stable durant la déshydratation : sur la Figure 2.1, il n'y a qu'un pic de vitesse de perte de masse (DTG) ce qui montre que la perte d'eau se fait en une seule étape.

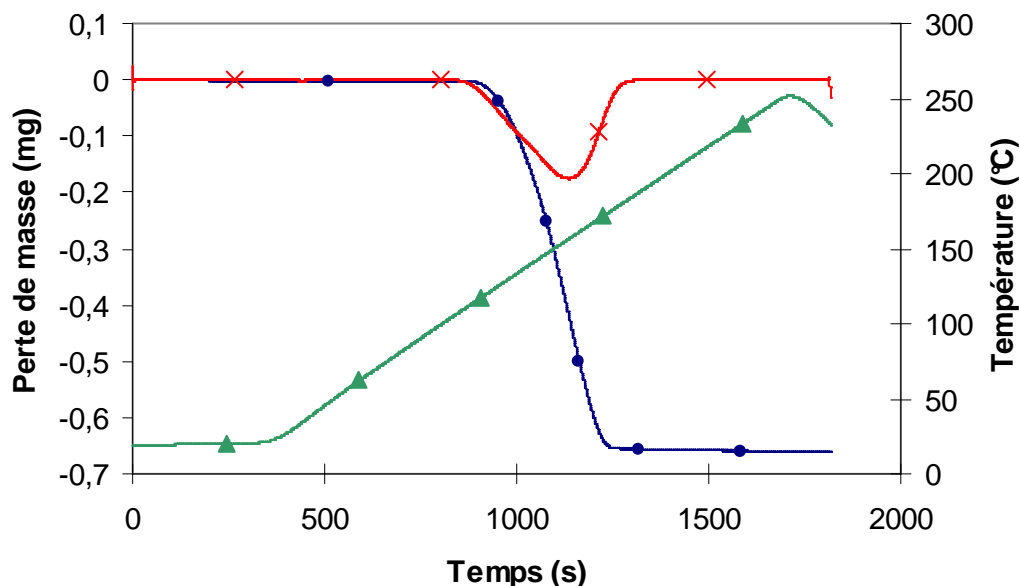
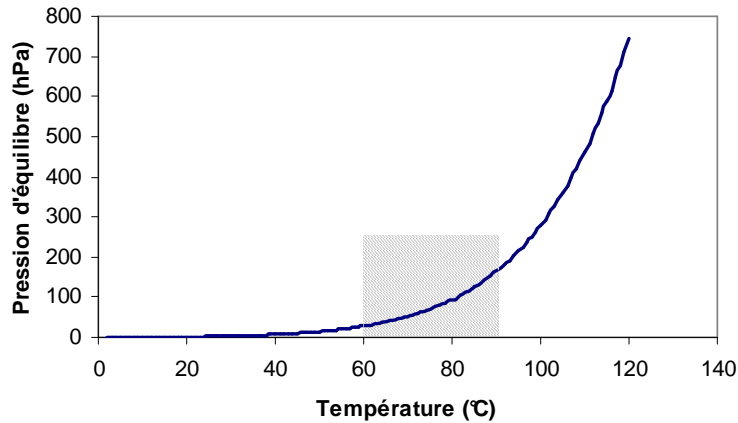


Figure 2.1 : Courbe thermogravimétrique de la déshydratation d'un monocristal : les triangles représentent la température, les ronds la perte de masse, les croix le signal DTG.

Lors de cette expérience, les gaz dégagés sont analysés en ligne par un spectromètre de masse Pfeiffer vacuum Thermostar, placé à la sortie de la thermobalance. Seuls les fragments 17 et 18 sont détectés, confirmant la présence de vapeur d'eau dans la phase gazeuse.

De plus, la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté se fait dans des conditions physico-chimiques « facilement abordables », c'est-à-dire à des températures comprises entre 70 et 100°C sous des pressions de vapeur d'eau comprises entre 1 et 20 hPa. Sur le diagramme d'équilibre thermodynamique (Figure 2.2), la partie grisée indique le domaine dans lequel nous souhaitons travailler (les données thermodynamiques sont dans l'annexe C, paragraphe C.3).



**Figure 2.2 : Courbe d'équilibre thermodynamique  $P(\text{H}_2\text{O})=f(T)$  avec les domaines de stabilité de  $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .**

Le sulfate de lithium monohydraté utilisé est une poudre de pureté égale à 99%, commercialisée par la société Sigma (annexe C, paragraphe C.1).

### 2.1.2 Données physiques et cristallographiques des solides

Le **sulfate de lithium monohydraté** est le seul hydrate stable connu du sulfate de lithium.

Plusieurs travaux ont été menés pour déterminer la structure cristallographique du sulfate de lithium monohydraté, aussi bien à l'aide des rayons X ([Zie34], [Lar54], [Lar65]), qu'à l'aide de la diffraction des neutrons [Smi68]. Ces études ont montré que le sulfate de lithium monohydraté  $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  cristallise dans le système monoclinique. Il appartient au groupe spatial  $P2_1$  avec les paramètres de maille suivants [Smi68] :

$$a_o = 5.4537 \text{ \AA}$$

$$b_o = 4.8570 \text{ \AA}$$

$$c_o = 8.1734 \text{ \AA}$$

$$\beta = 107^\circ 22'$$

$$z = 2$$

La symétrie de la maille est : (2a)  $x,y,z$  ;  $-x,y+\frac{1}{2},-z$

Dans la première détermination de la structure du sulfate de lithium monohydraté [Zie39], les positions des atomes d'hydrogène ont été déduites approximativement en fonction des

positions des atomes de soufre et d'oxygène. Comme des résultats en RMN ne correspondaient pas avec les conclusions de Ziegler, Larson et Helmholtz [Lar54] ont proposé une orientation différente des molécules d'eau, en se basant sur une étude en diffraction des rayons X. Cette proposition a été confirmée plus tard par la diffraction de neutrons [Smi68]. Les valeurs obtenues à l'aide de la diffraction des neutrons par Smith et al. [Smi68] sont reportées dans le tableau 2.1.

Atome	x	y	z
Li (1)	0.3033	0.4969	0.9938
Li (2)	0.5609	0.4866	0.3943
S	0.2924	0	0.2078
O (1)	0.0220	0.0710	0.1703
O (2)	0.4338	0.1139	0.3783
O (3)	0.3997	0.1230	0.0783
O (4)	0.3310	0.7014	0.2104
O (5)	0.9127	0.4720	0.3970
H (1)	0.9673	0.3908	0.3082
H (2)	0.0045	0.6296	0.4366

Tableau 2.1 : Positions relatives des atomes dans la maille monoclinique de  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Avec ces informations, le logiciel Carine nous permet d'obtenir une représentation à 3 dimensions de la maille cristallographique du sulfate de lithium monohydraté (Figure 2.3).

Chaque maille comporte 4 atomes de lithium, 2 groupements sulfates et deux molécules d'eau.

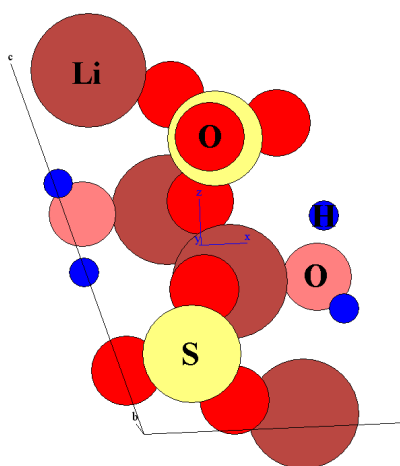


Figure 2.3 : Schéma de la maille monoclinique de  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Le **sulfate de lithium anhydre** existe sous deux variétés cristallines :  $\alpha$  monoclinique jusqu'à 500°C puis  $\gamma$  cubique. Le sulfate de lithium anhydre se dissocie vers 1200°C. Dans notre cas (la déshydratation ayant lieu pour des températures comprises entre 70 et 100°C), nous ne retiendrons que les valeurs de la variété  $\alpha$ .

La structure monoclinique  $\alpha$  a les paramètres de maille suivants [Wyc65] :

$$a_o = 8.25 \text{ \AA}$$

$$b_o = 4.95 \text{ \AA}$$

$$c_o = 8.44 \text{ \AA}$$

$$\beta = 107^\circ 54'$$

$$z = 4$$

Les positions des atomes de soufre et d'oxygène dans la maille ont été déterminées par diffraction des rayons X. Néanmoins, il semble que la cristallographie de l'anhydre dépende beaucoup des conditions de déshydratation [Tho72b].

Atome	x	y	z
S	0.319	0.061	0.250
O (1)	0.492	-0.042	0.250
O (2)	0.186	-0.042	0.099
O (3)	0.280	-0.042	0.401
O (4)	0.319	0.367	0.250
Li (1)	0.205	0.582	0.375
Li (2)	0.455	0.582	0.125

Tableau 2.2 : Positions relatives des atomes dans la maille monoclinique de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  [Wyc65].

Chaque maille contient 4 atomes de lithium et 2 groupements (Figure 2.4).

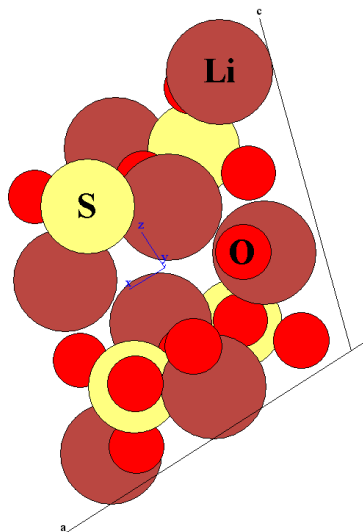


Figure 2.4 : Schéma de la maille monoclinique de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

Le tableau 2.3 rassemble les données physiques, c'est-à-dire la masse volumique  $\rho$  et la masse molaire  $M$  de ces solides, ainsi que leur volume molaire apparent  $V_m$ , qui est le rapport de la masse molaire sur la masse volumique des solides.

Solides	$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	$M$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$V_m$ (m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	2020	128	6,34.10 <sup>-5</sup>
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> $\alpha$	2221	110	4,95.10 <sup>-5</sup>

Tableau 2.3 : Récapitulatif des données physiques concernant les solides étudiés.

### 2.1.3 Granulométrie

La répartition granulométrique de la poudre commerciale est mesurée à l'aide d'un granulomètre Coulters LS130.

La poudre à analyser est mise en suspension dans l'éthanol (le sulfate de lithium monohydraté étant soluble dans l'eau), puis la solution obtenue est laissée pendant 5 minutes sous l'influence d'ultrasons afin de séparer les agrégats.

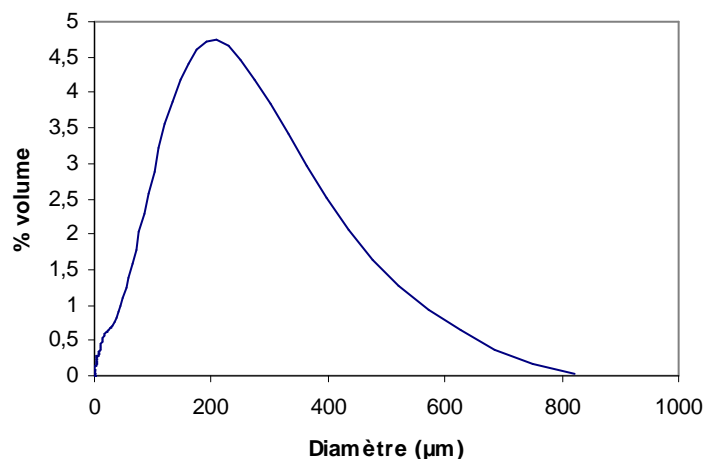


Figure 2.5 : Répartition granulométrique de Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O dans l'éthanol.

La Figure 2.5 montre que la répartition granulométrique de la poudre commerciale s'étend de 1 à 800  $\mu\text{m}$ , avec une taille moyenne d'environ 200  $\mu\text{m}$ . Or un grain sphérique de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre a une masse d'environ 0,15 mg. La perte de masse théorique lors de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté étant de 14,07%, ce grain perdrait alors

0,02 mg d'eau. Comme le bruit de la thermobalance est estimé à 0,5  $\mu\text{g}$ , il serait difficile de mesurer précisément la perte de masse à chaque instant  $t$ , notamment en début de réaction.

La poudre commerciale ne contient donc pas assez de grains suffisamment gros pour réaliser des études cinétiques sur monocristaux par thermogravimétrie (cette poudre commerciale ne comporte que quelques grains monocristallins de 800  $\mu\text{m}$  de diamètre, qui représentent les plus petits grains dont la perte de masse peut être mesurée correctement en thermogravimétrie). Nous avons donc recristallisé la poudre commerciale (annexe C, paragraphe C.2), afin d'obtenir des monocristaux de plus grandes dimensions.

Pour notre étude sur poudre, nous avons tamisé cette poudre commerciale, et nous avons utilisé la classe  $140 < D < 200 \mu\text{m}$ ,  $D$  étant le diamètre des grains.

### 2.1.4 Etude diffractométrique

Les diffractomètres utilisés pour cette étude sont détaillés dans l'annexe D.

Une étude par diffraction des rayons X de cette poudre commerciale a été réalisée.

La Figure 2.6 représente le diffractogramme obtenu pour la poudre commerciale de  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , comparé avec le diffractogramme de référence (fiche JCPDS 15-0873).

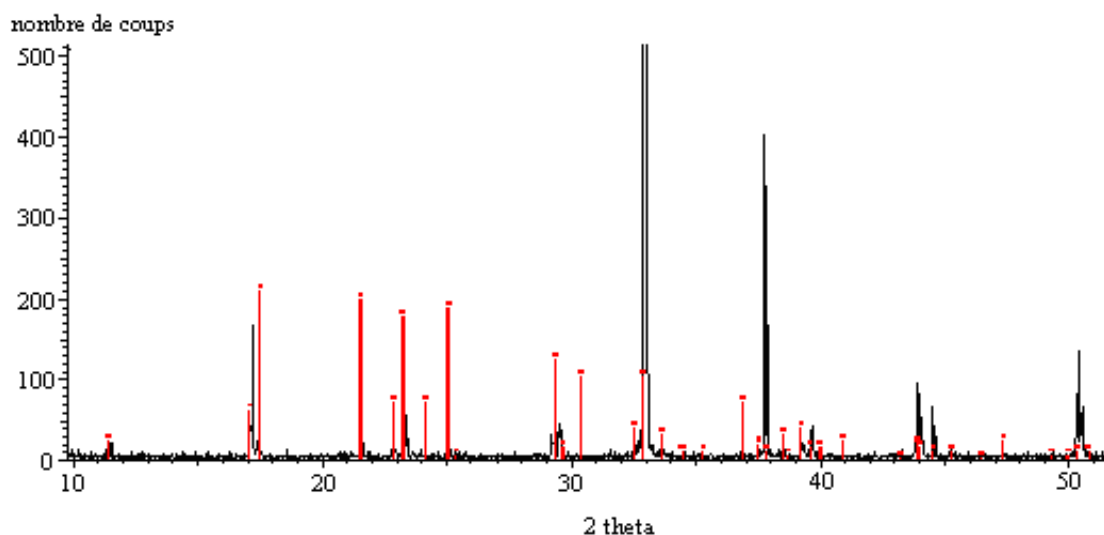
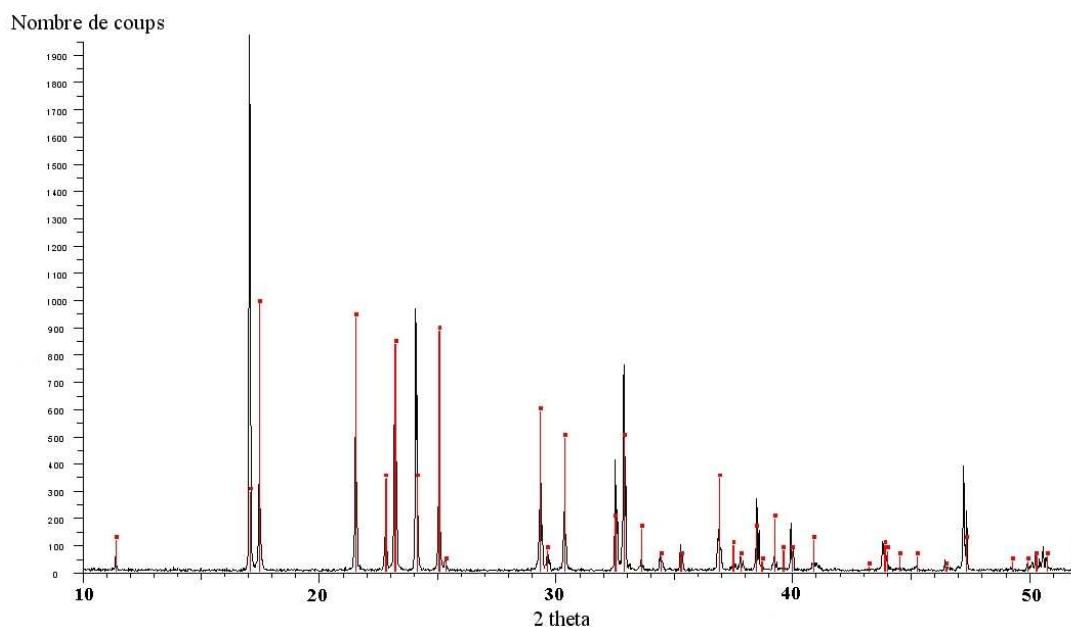


Figure 2.6 : Diffractogramme de la poudre commerciale Sigma.

Ce diagramme montre qu'il n'y a pas d'impuretés détectables par DRX dans la poudre commerciale.

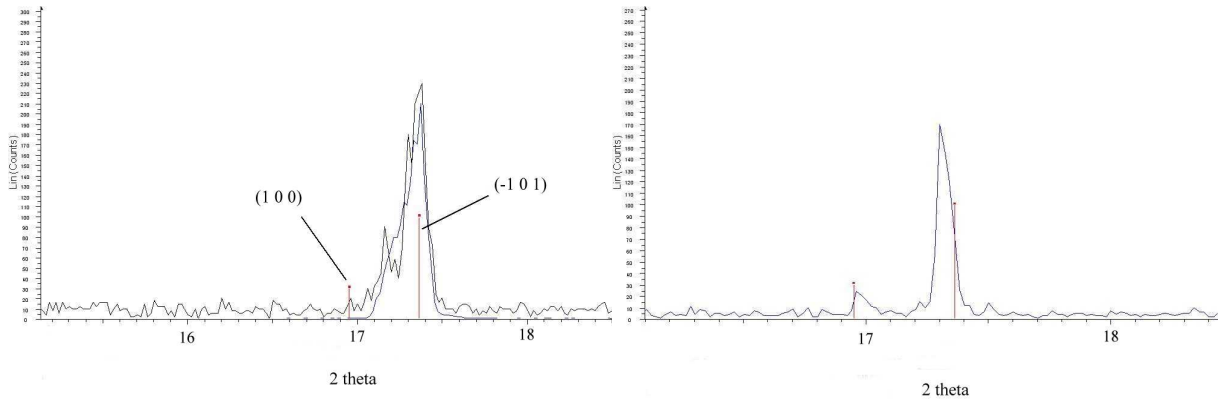
Nous remarquons que certaines raies caractéristiques du sulfate de lithium monohydraté n'apparaissent pas ou alors apparaissent avec des rapports d'intensité différents. Cela provient de certaines orientations préférentielles de la poudre placée dans le diffractomètre.

Afin de vérifier que la recristallisation n'a apporté aucune impureté, une partie de ces monocristaux est broyée dans un mortier en agate. Le diffractogramme de la poudre ainsi obtenue (Figure 2.7) montre que toutes les raies du sulfate de lithium monohydraté sont présentes (les différences de rapport d'intensité s'expliquent par des orientations préférentielles de la poudre lors du dépôt sur le porte-échantillon) et aucun autre pic n'est observé. La recristallisation n'apporte donc pas d'impuretés en quantité décelable par diffraction des rayons X.



**Figure 2.7 : Diffractogramme du solide recristallisé puis broyé.**

Nous avons également réalisé des diffractogrammes de monocristaux recristallisés pris individuellement. Les monocristaux sont simplement déposés sur un barreau de platine.



**Figure 2.8 : Diffractogrammes de 3 monocristaux de  $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  recristallisés (2 sur la 1<sup>ère</sup> figure).**

Tous les diffractogrammes obtenus pour des monocristaux recristallisés (3 sont représentés sur la Figure 2.8, sur 7 au total) présentent la raie correspondant à la face (-101) avec la plus forte intensité. La raie de la face (100) est également présente très souvent (5 diffractogrammes sur 7) mais son intensité est toujours plus faible. Cela signifie que ces deux faces sont représentées majoritairement sur les monocristaux de sulfate de lithium monohydraté recristallisés, avec une prédominance de la face (-101).

### 2.1.5 Surface spécifique

La surface spécifique de la poudre commerciale tamisée a été mesurée par la méthode BET à partir de l'isotherme d'adsorption du krypton à une température de 77 K sur un appareil « ASAP 2000 » de Micromeritics.

Les valeurs obtenues pour la surface spécifique sont faibles quelle que soit la classe granulométrique, ce qui laisse supposer que cette surface spécifique ne représente que la surface des grains, et donc qu'il n'y a pas de porosité intragranulaire. Pour la classe granulométrique 140-200  $\mu\text{m}$ , la surface spécifique est  $0,0264 \pm 0,0122 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ .

Il est possible de calculer la surface d'un ensemble de grains observés par microscopie (annexe C, paragraphe C.1). Pour cette classe granulométrique, la surface de la poudre est  $0,0276 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . Ces résultats rejoignent ceux obtenus lors d'une étude précédente [Bou98] : les grains de sulfate de lithium monohydraté ne sont pas poreux.

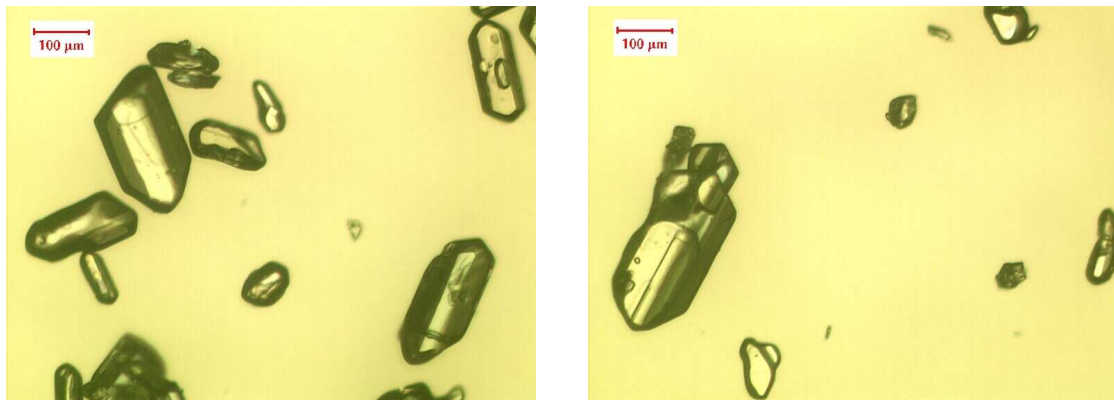


### 2.1.6 Aspects morphologiques

---

---

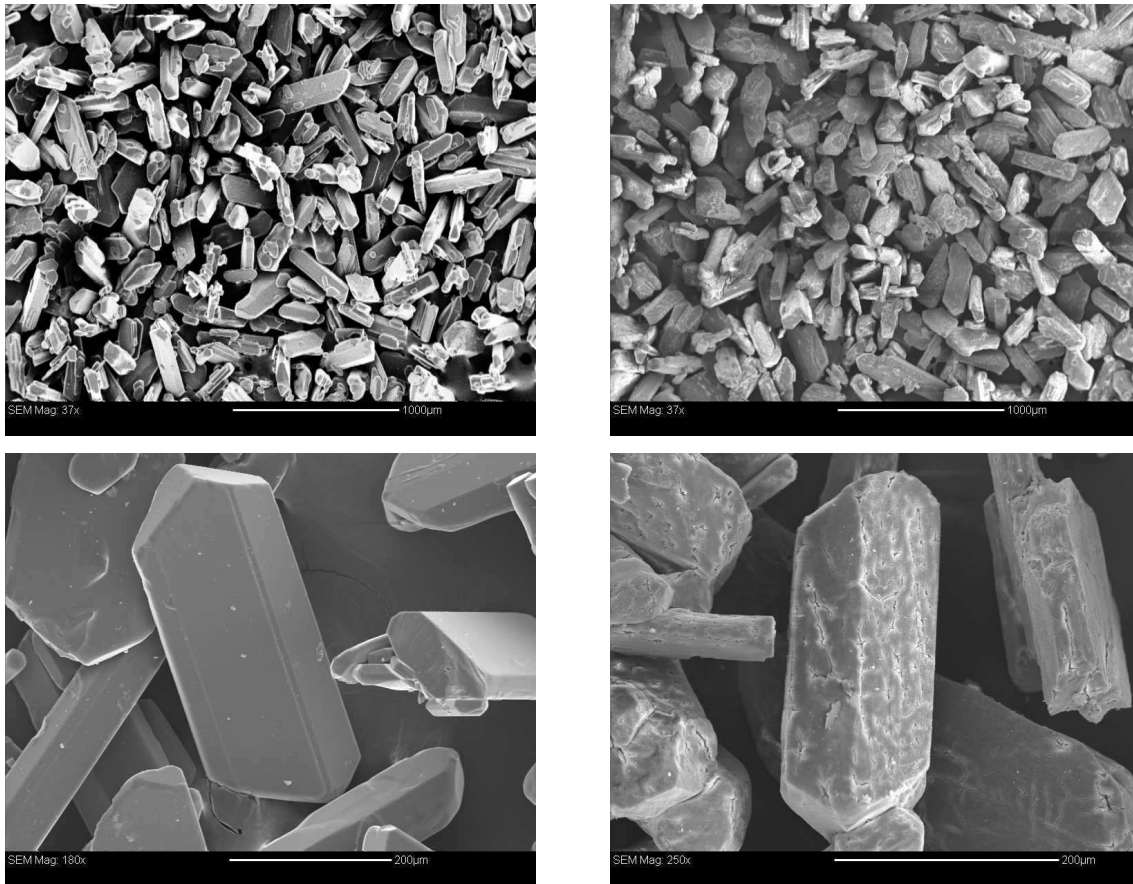
Les observations morphologiques ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique Zeiss Axioskop.



**Figure 2.9 : Images en microscopie optique de la poudre commerciale.**

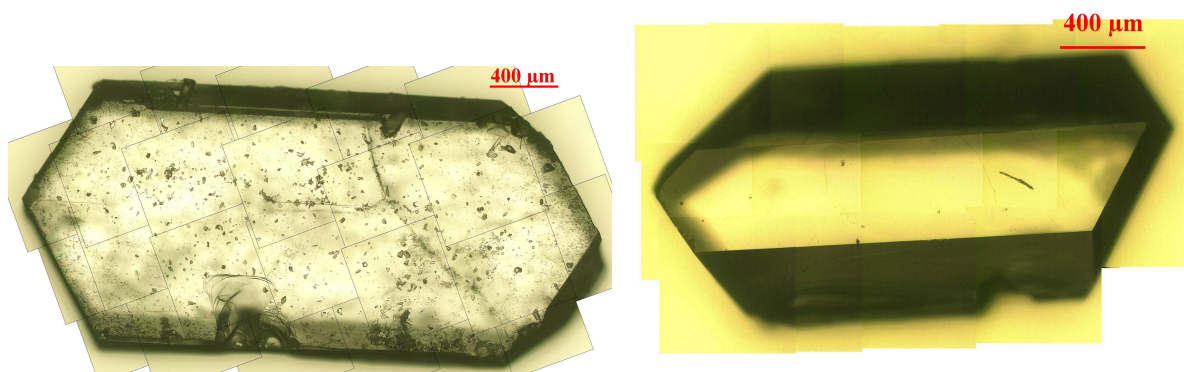
La Figure 2.9 montre que la poudre commerciale non tamisée est composée de grains de forme plutôt allongée et de tailles très diverses (ce qui confirme les résultats de l'étude granulométrique), et comportant souvent de petites particules en surface.

La Figure 2.10 montre des clichés réalisés à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL JSM6400 de la poudre (classe granulométrique 140-200 µm) avant et après déshydratation. Le sulfate de lithium monohydraté n'étant pas conducteur, la poudre est placée sur un porte-échantillon adhésif puis recouverte d'une fine couche d'or (d'une épaisseur d'environ 15 nm) par pulvérisation cathodique. Ces images indiquent que la morphologie des grains de la poudre n'est pas affectée par la déshydratation. L'état de surface est quant à lui complètement modifié, de nombreuses fissures étant apparues à la surface des grains déshydratés.



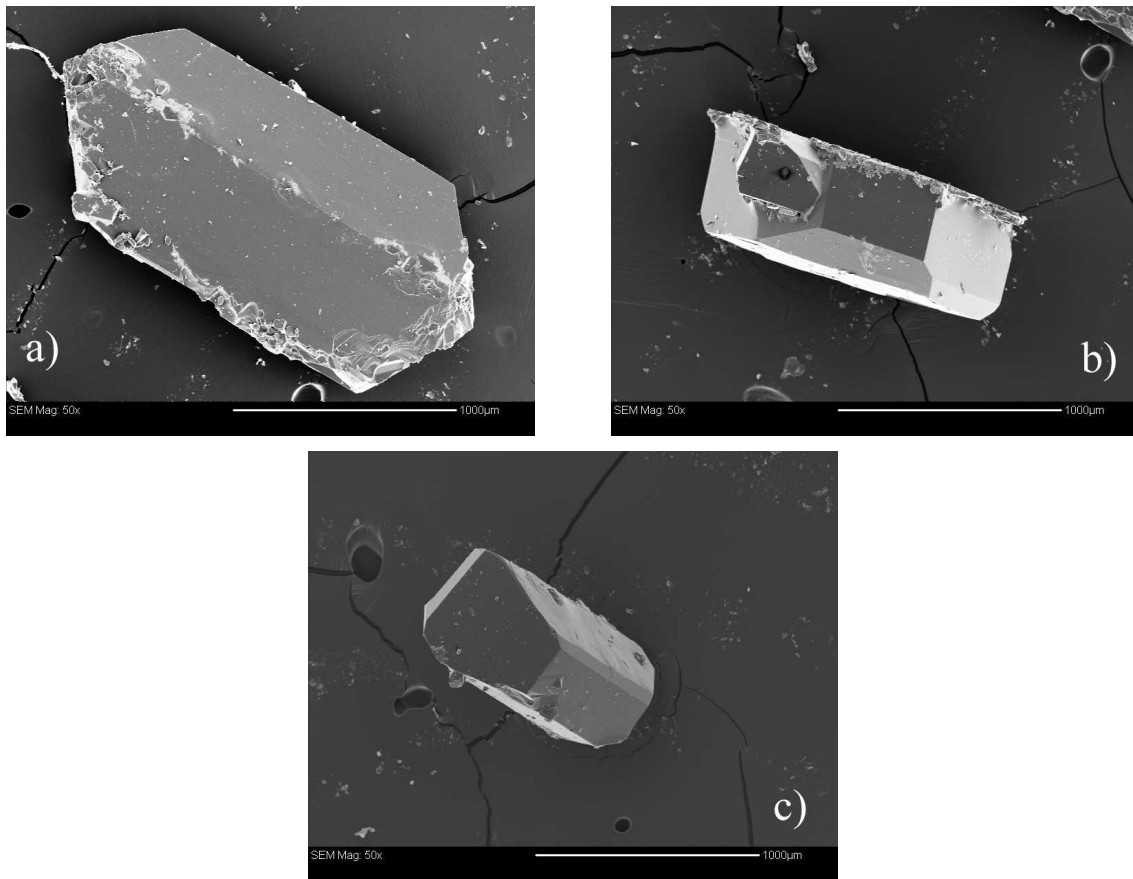
**Figure 2.10 : Clichés MEB de la poudre  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  avant (à gauche) et après (à droite) déshydratation.**

Les clichés de la Figure 2.11 montrent deux monocristaux de sulfate de lithium monohydraté recristallisés selon la méthode expliquée dans l'annexe C, paragraphe C.3.



**Figure 2.11 : Images en microscopie optique de 2 monocristaux issus de la recristallisation.**

La Figure 2.12 montre trois monocristaux disposés de manières différentes, observés par microscopie électronique à balayage, le microscope utilisé étant un JEOL JSM6400.



**Figure 2.12 : Image en microscopie électronique à balayage de trois monocristaux de  $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ .  
a) vue de dessus, b) vue de côté et c) vue de « la pointe ».**

La Figure 2.12.a confirme la forme hexagonale des monocristaux lorsqu'ils sont regardés de dessus. Le choix d'une plaquette hexagonale afin de schématiser ces monocristaux semble donc être une approximation satisfaisante, même si les images de la Figure 2.12 montrent l'existence de différents plans sur la « face hexagonale » de certains monocristaux. Il faut également remarquer qu'une grande majorité des grains de la poudre présentent cette géométrie, comme le montre la Figure 2.10.

Tous les grains de sulfate de lithium monohydraté (issus de la poudre commerciale ou de la recristallisation) présentent donc une géométrie semblable, schématisée sur la Figure 2.13 par une plaquette comportant des triangles isocèles à chaque extrémité.



Figure 2.13 : Schéma d'un monocristal de  $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  recristallisé.

## 2.2 Observations microscopiques

Afin de connaître l'évolution de la nouvelle phase au cours de la réaction, la surface de monocristaux à différents stades de la déshydratation, ainsi que l'intérieur d'un monocristal partiellement déshydraté, ont été observés par microscopie optique. Enfin, des observations in situ, à l'aide d'un microscope électronique à balayage environnemental, ont été réalisées pour confirmer les premiers résultats.

### 2.2.1 Observations en surface

Les observations microscopiques de la surface de monocristaux à différents stades de déshydratation ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique Zeiss Axioskop. Les échantillons ont été placés dans une thermobalance et partiellement déshydratés sous une pression de vapeur d'eau de 2,6 hPa à 80°C. Les Figures 2.14 à 2.19 montrent des monocristaux de sulfate de lithium monohydraté dont la déshydratation a été stoppée à différents degrés d'avancement ( $\alpha = 0,00187$ ,  $\alpha = 0,0051$  et  $\alpha = 0,047$ ).

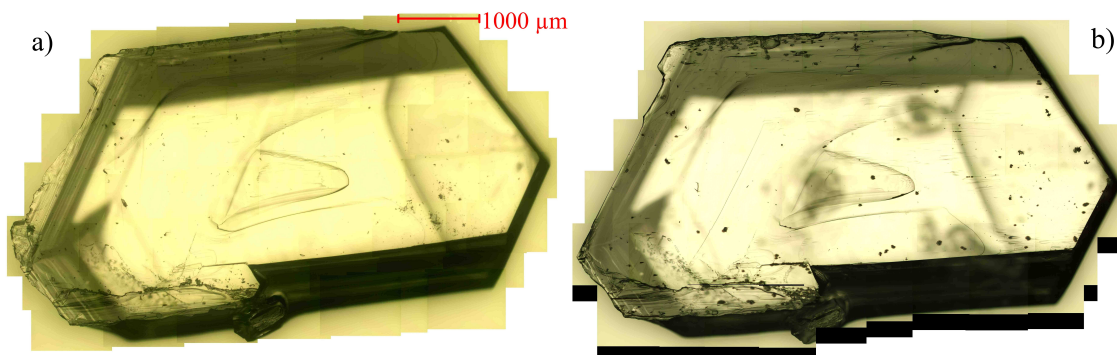


Figure 2.14 : Images en microscopie optique d'un monocristal de  $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$

a) avant déshydratation    b) à  $\alpha = 0,00187$

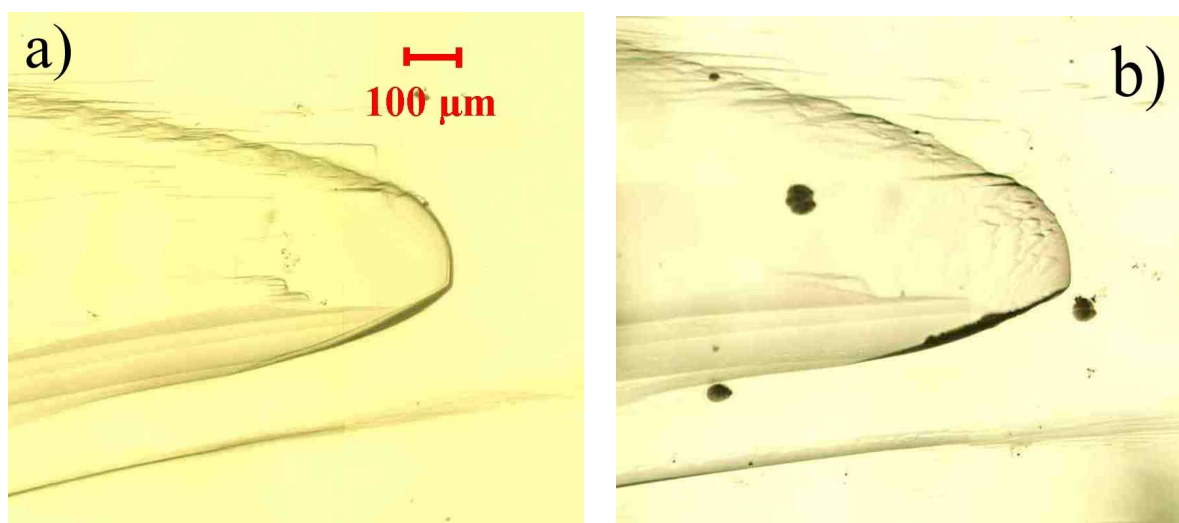


Figure 2.15 : Agrandissement du monocristal précédent

a) avant déshydratation    b) à  $\alpha = 0,00187$ .



Figure 2.16 : Nouvel agrandissement de la figure 2.15.b



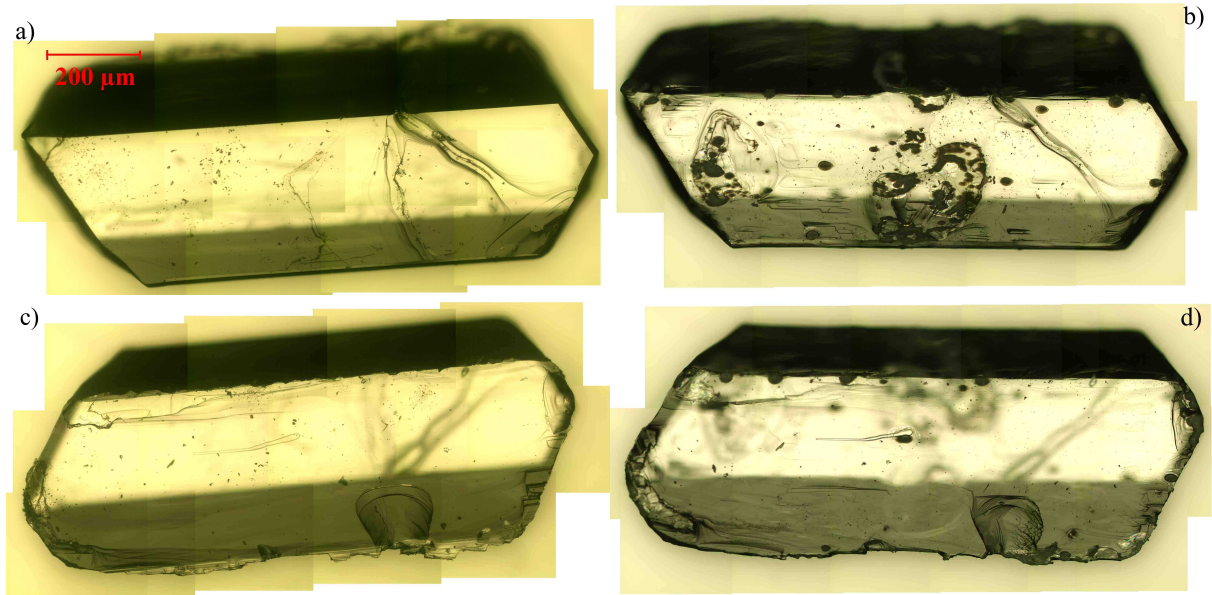


Figure 2.17 : Images en microscopie optique d'un monocrystal de  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

a) face 1 avant déshydratation    b) face 1 à  $\alpha = 0,0051$

c) face 2 avant déshydratation    d) face 2 à  $\alpha = 0,0051$

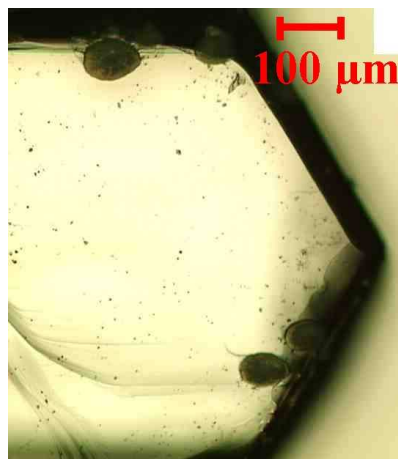
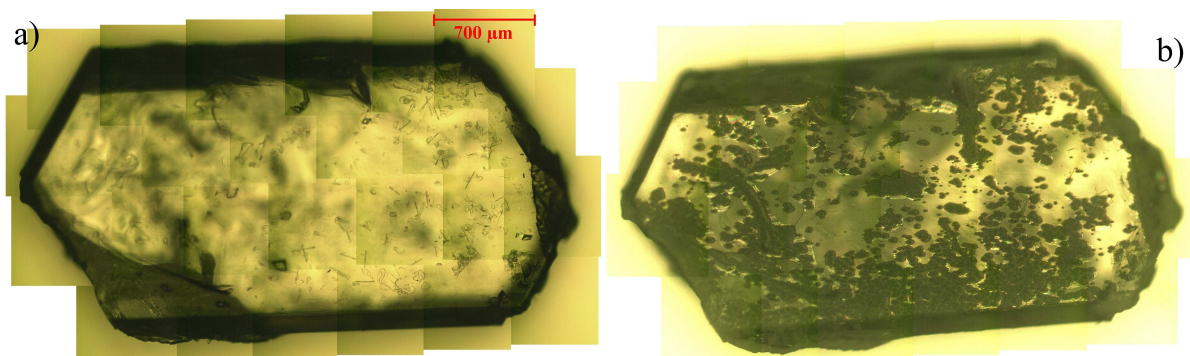


Figure 2.18 : Agrandissement de l'image 2.17.b (extrémité droite).



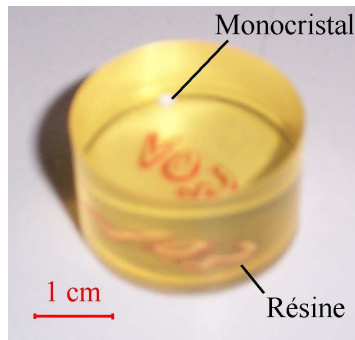
**Figure 2.19 : Images en microscopie optique d'un monocrystal de  $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$**   
a) avant déshydratation, b) à  $\alpha=0,047$ .

A l'aide de ces images réalisées à différents degrés d'avancement, nous pouvons conclure que la croissance des germes est isotrope à la surface du monocrystal. En revanche, il est difficile d'être affirmatif concernant l'apparition des germes : sur la Figure 2.14b, la germination semble aléatoire, mais la Figure 2.17, ainsi que la Figure 2.18 semblent montrer des zones préférentielles pour la germination (deux zones au centre de la surface du monocrystal sur la Figure 2.17.b et les arêtes du monocrystal sur la Figure 2.18).

La Figure 2.16 met en évidence le recouvrement entre germes. En effet, ce cliché montre qu'au moins trois germes sont apparus près les uns des autres et qu'ils ont grossi jusqu'à se recouvrir.

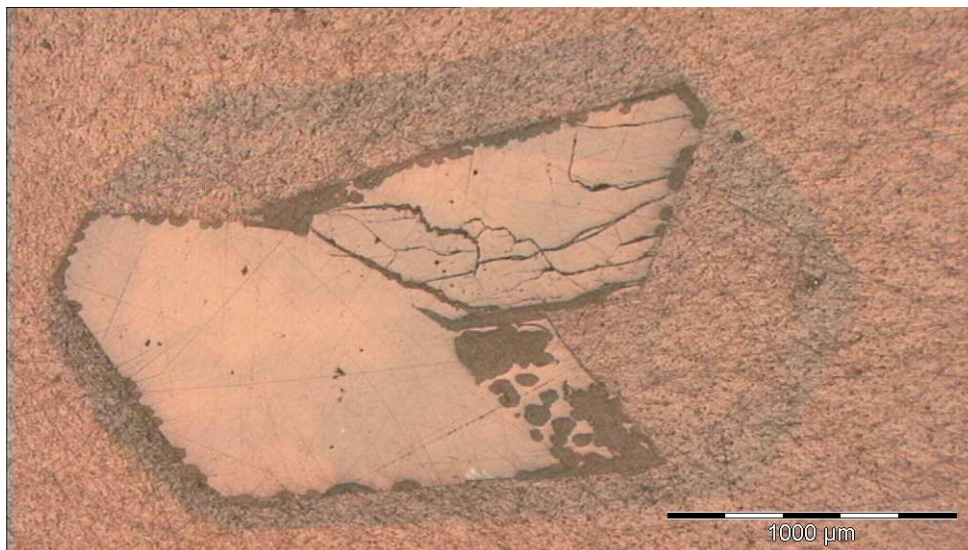
### *2.2.2 Observations dans le volume*

Afin de connaître l'évolution de la nouvelle phase dans le volume de la phase initiale, des monocristaux en cours de déshydratation ont été enrobés à l'aide d'une résine époxyde (annexe D, paragraphe D.3). L'échantillon ainsi obtenu (Figure 2.20) est poli jusqu'à l'intérieur du monocrystal (la technique de polissage est également détaillée dans l'annexe D, paragraphe D.3).



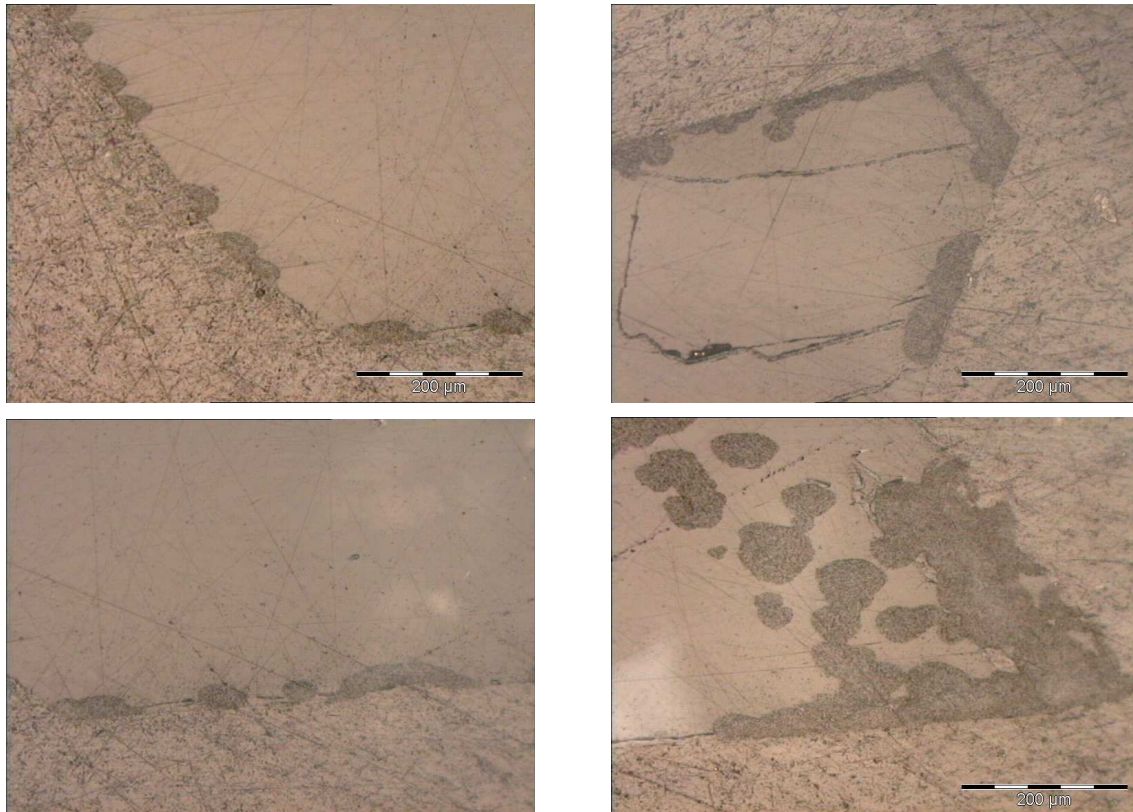
**Figure 2.20 : Un monocristal enrobé de résine.**

Un microscope inversé Olympus PME3 (annexe D, paragraphe D.4) permet d'observer les images de la surface obtenue par polissage. Les Figures 2.21 et 2.22 montrent un monocristal partiellement déshydraté à  $\alpha = 0,079$ , puis enrobé et poli.



**Figure 2.21 : Image d'un monocristal de  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , à  $\alpha = 0,079$ , enrobé puis poli.**





**Figure 2.22 : Agrandissement du cliché précédent (l'échelle est la même pour les 4 images).**

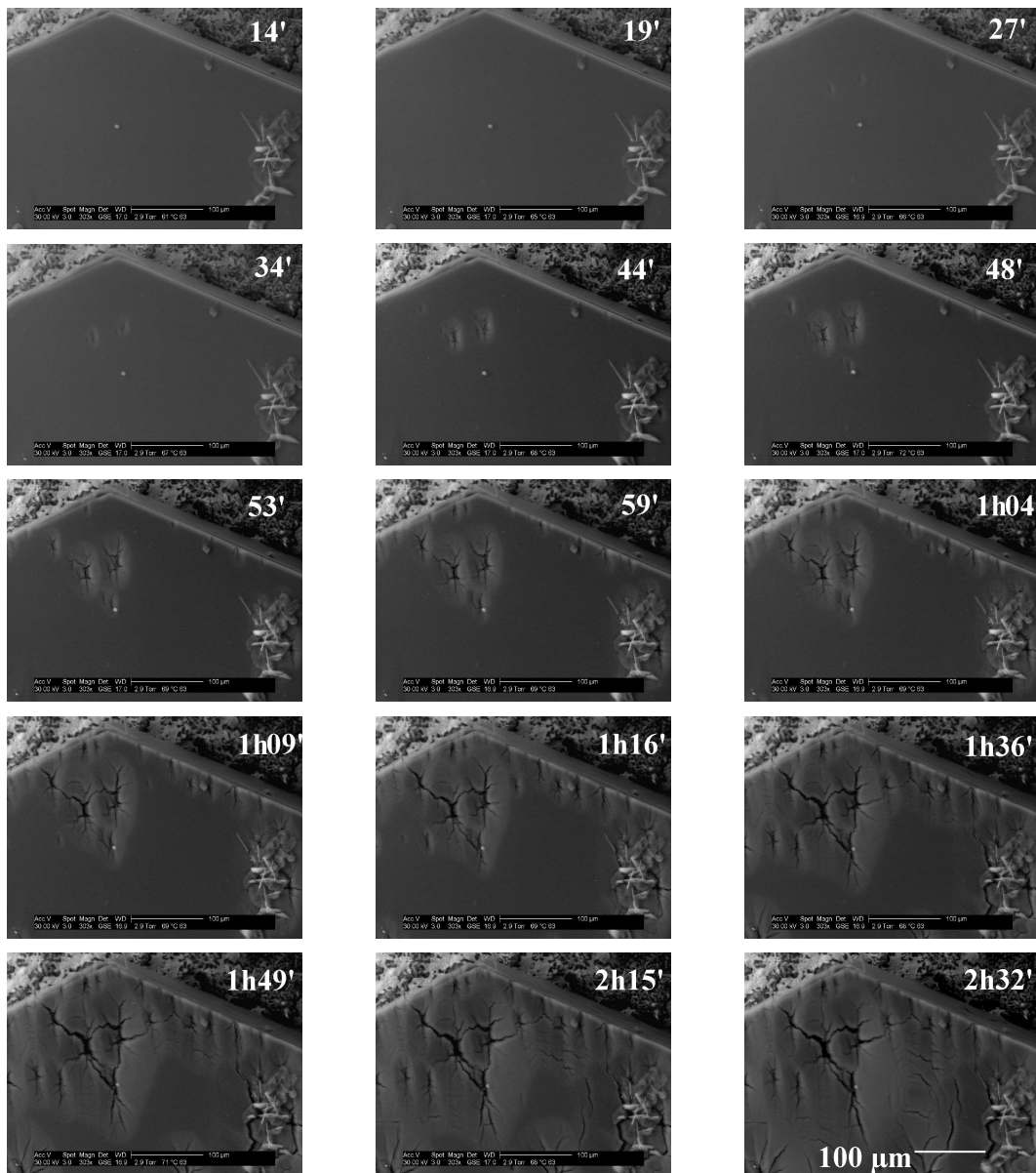
Ces clichés montrent que la germination a lieu à la surface du solide initial et que la croissance des germes est isotrope dans le volume et est dirigée vers l'intérieur du solide initial.

### *2.2.3 Observations in situ*

---

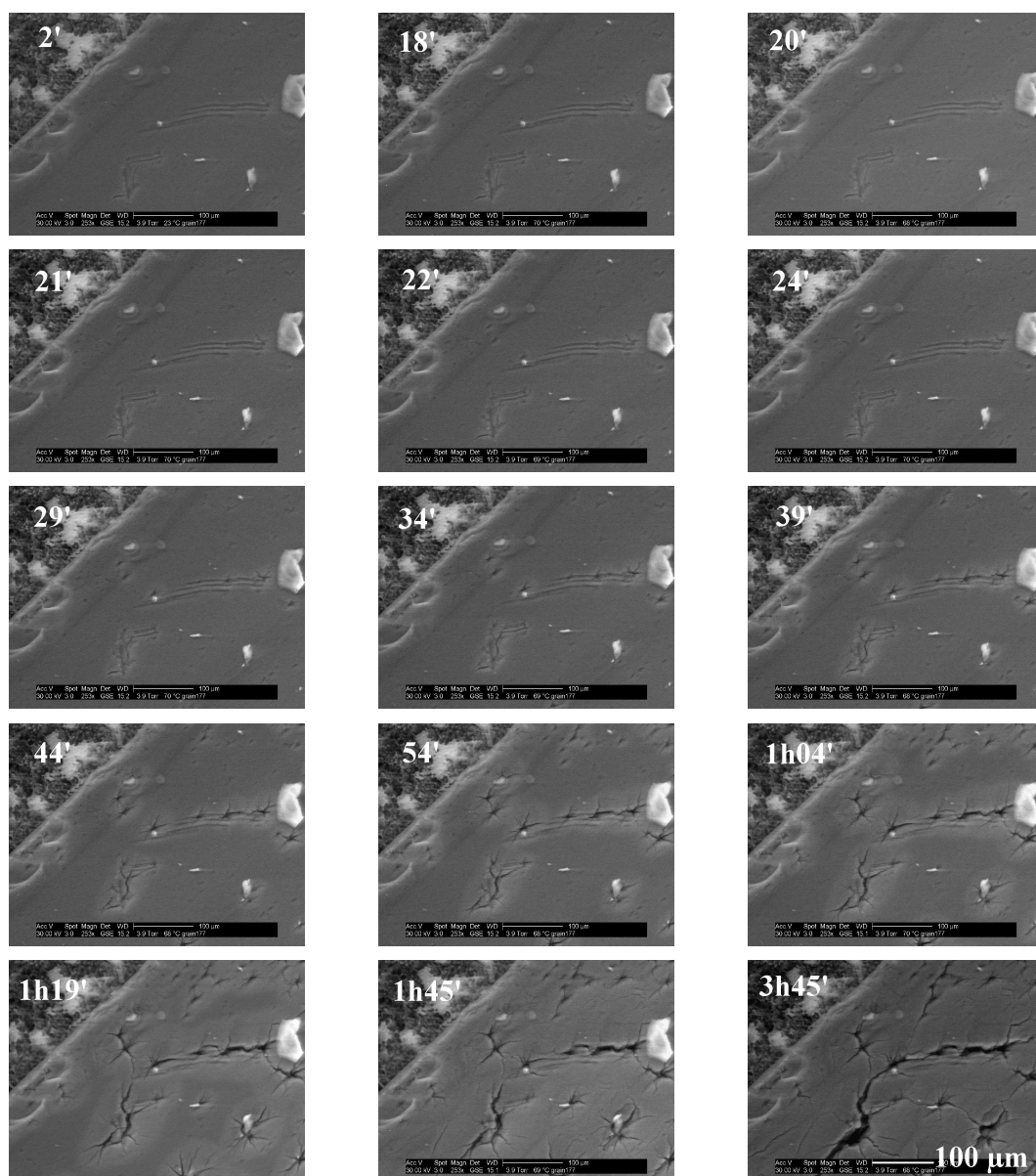
Afin d'observer l'évolution de la déshydratation in situ, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage environnemental ESEM FEG XL30. Le principe de fonctionnement de ce microscope est présenté dans l'annexe D.

Une première expérience a consisté à placer un monocristal de sulfate de lithium monohydraté à 70°C sous une pression de vapeur d'eau de 3,9 hPa. La Figure 2.23 montre à travers quelques clichés l'évolution d'une partie du monocristal avec le temps. L'expérience a duré 2 heures 45 minutes, entre le moment où la température a atteint 70°C (la pression de vapeur d'eau étant fixée préalablement) et le moment où la totalité de la surface du monocristal a été transformée.



**Figure 2.23 : Série de clichés ESEM d'un monocrystal de  $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ , déshydraté à  $70^\circ\text{C}$  sous une pression de vapeur d'eau égale à 3,9 hPa.**

La même expérience a été réalisée avec un autre monocrystal, toujours à  $70^\circ\text{C}$ , la pression de vapeur d'eau étant fixée à 5,2 hPa. Les résultats sont présentés sur la Figure 2.24. L'expérience a duré 1 heure 45 minutes (la dernière image a ensuite été prise deux heures après l'avant-dernière).



**Figure 2.24 : Série de clichés ESEM d'un monocrystal de  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , déshydraté à  $70^\circ\text{C}$  sous  $5,2 \text{ hPa}$  de vapeur d'eau.**

Les températures de consigne pour ces deux expériences sont les mêmes ( $70^\circ\text{C}$ ). L'échantillon étant placé sous le faisceau d'électrons, sa température est en réalité plus élevée. Il est difficile de connaître exactement cette différence, mais d'autres expériences avec cet appareil ont mis en évidence une augmentation de température de l'ordre de  $10^\circ\text{C}$  sous le faisceau. L'échelle des temps ne peut donc pas être comparée directement à celle des expériences thermogravimétrie. Néanmoins, ces expériences conduisent à deux conclusions :

Tout d'abord, elles confirment les images faites en microscopies optiques sur des monocristaux en cours de déshydratation : la nouvelle phase se développe de manière isotrope à la surface du solide initial.

Elles donnent également des informations sur le lieu préférentiel de la germination. En effet, quand la pression de vapeur d'eau est faible (i.e. 3,9 hPa, cf. Figure 2.23), une majorité de germes semble apparaître sur les arêtes du monocristal (même si les premiers apparaissent au centre de la face). En revanche, avec une pression de vapeur d'eau plus forte (i.e. 5,2 hPa, cf. Figure 2.24), il semble que la majorité des germes apparaisse sur la surface du monocristal.

## 2.3 Etude cinétique de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté

### 2.3.1 Choix des conditions opératoires

Les données thermodynamiques de la littérature (annexe C) permettent de tracer les variations de la pression d'équilibre en vapeur d'eau en fonction de la température pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté (Figure 2.2). Ce diagramme permet de déterminer le domaine de stabilité du sulfate de lithium monohydraté. Il est alors possible de choisir le chemin thermodynamique pour réaliser les expériences (Figure 2.25) : l'échantillon est d'abord placé sous une pression de vapeur d'eau de 100 hPa (1), supérieure à la pression d'équilibre (à 80°C) de 93,3 hPa, puis la température est élevée à la valeur de 80°C (2). La pression est ensuite abaissée à la valeur voulue pour l'expérience et maintenue à cette valeur (3). Cet abaissement de pression dure environ une minute.

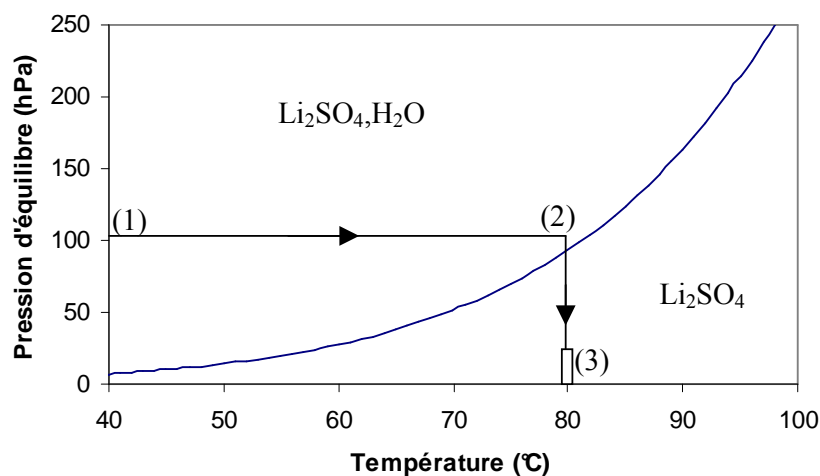


Figure 2.25 : Chemin thermodynamique choisi pour effectuer les expériences.

Le temps  $t = 0$  est pris à l'instant où la pression de vapeur d'eau voulue pour l'expérience est établie (Figure 2.26).

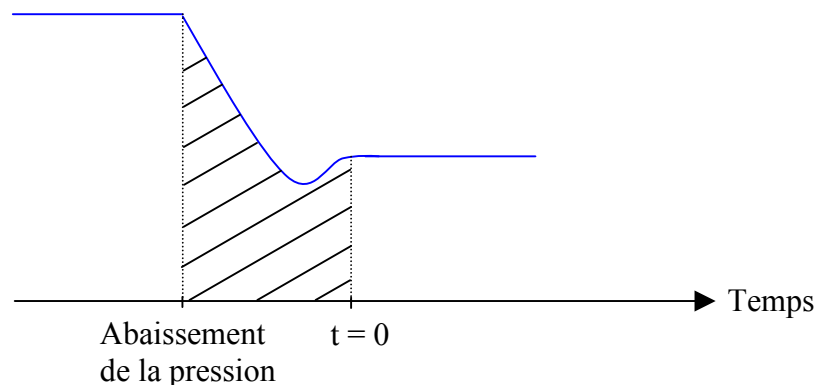


Figure 2.26 : Variation de la pression de vapeur d'eau en fonction du temps en début de réaction.

Pour l'étude de la cinétique de la réaction, le choix est fait de se placer loin de l'équilibre pour ne pas subir l'influence de la réaction inverse. A la température de  $80^{\circ}\text{C}$ , la pression d'équilibre est  $93,3 \text{ hPa}$ , les expériences peuvent donc être faites sur une large gamme de pression, allant de  $1$  à  $20 \text{ hPa}$ .

### 2.3.2 Courbes de perte de masse

Les courbes de perte de masse sont obtenues à l'aide d'une thermobalance SETARAM MTB  $10^{-8}$  modifiée, dont le principe est expliqué dans l'annexe D, paragraphe D.1. Cet appareil, relié à une acquisition informatique, fournit la perte de masse expérimentale en fonction du temps expérimental :  $\Delta m_{\text{exp}} = f(t_{\text{exp}})$ , ainsi que la dérivée de la perte de masse par rapport au temps  $\frac{d(\Delta m)}{dt} = f(t)$ .

#### 2.3.2.a Pour les poudres

Les premières expériences de thermogravimétrie pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté sont menées sur la poudre commerciale Sigma L8645 lot 23H0133 tamisée (classe granulométrique  $140\text{-}200 \mu\text{m}$ ). Les nacelles utilisées sont en quartz et à fond plein. Les expériences sont réalisées avec environ  $20 \text{ mg}$  de poudre.

Toutes les expériences ont été faites en conditions isothermes (à  $80^{\circ}\text{C}$ ) et isobares (entre  $1,00$  et  $7,60 \text{ hPa}$ ).

Le sulfate de lithium monohydraté ayant une masse molaire de  $128 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , la perte d'eau correspond à une perte de masse théorique de 14,07 %. Pour nos expériences, dont les résultats sont récapitulés en détail dans l'annexe E, quelle que soit la pression de vapeur d'eau, le pourcentage de perte de masse totale est en moyenne de 14,12 % (30 expériences). Cette perte de masse légèrement supérieure à la théorie peut s'expliquer par la présence d'une faible quantité d'eau physisorbée à la surface de la poudre initiale.

La Figure 2.27 montre une reproductibilité satisfaisante des courbes cinétiques  $\alpha(t)$  pour deux pressions de vapeur d'eau. Le degré d'avancement de la réaction  $\alpha(t)$  est donné par :

$$\alpha(t) = \frac{m(t) - m(t=0)}{m(t=t_f) - m(t=0)} \quad (2.1)$$

où  $m(t)$  est la masse de l'échantillon au temps  $t$ ,  $m(t=0)$  est la masse initiale de l'échantillon et  $m(t=t_f)$  la masse finale de l'échantillon.

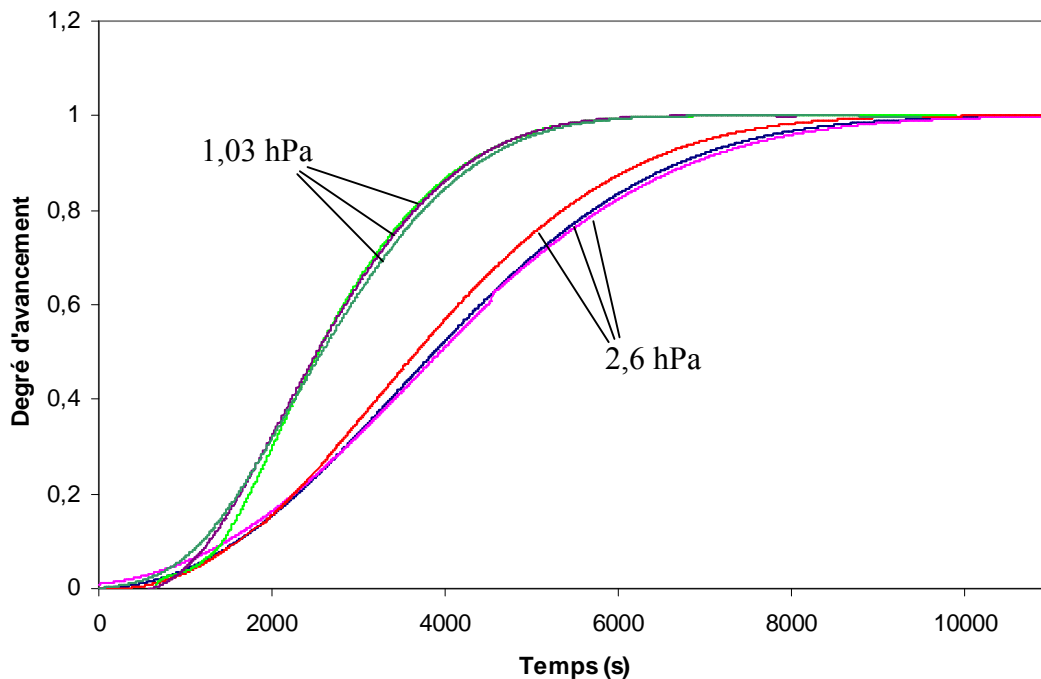


Figure 2.27 : Reproductibilité des courbes cinétiques de la déshydratation de la poudre de  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

La Figure 2.28 représente les courbes cinétiques  $\alpha(t)$  pour différentes pressions de vapeur d'eau, dans le domaine 1,00-7,60 hPa.

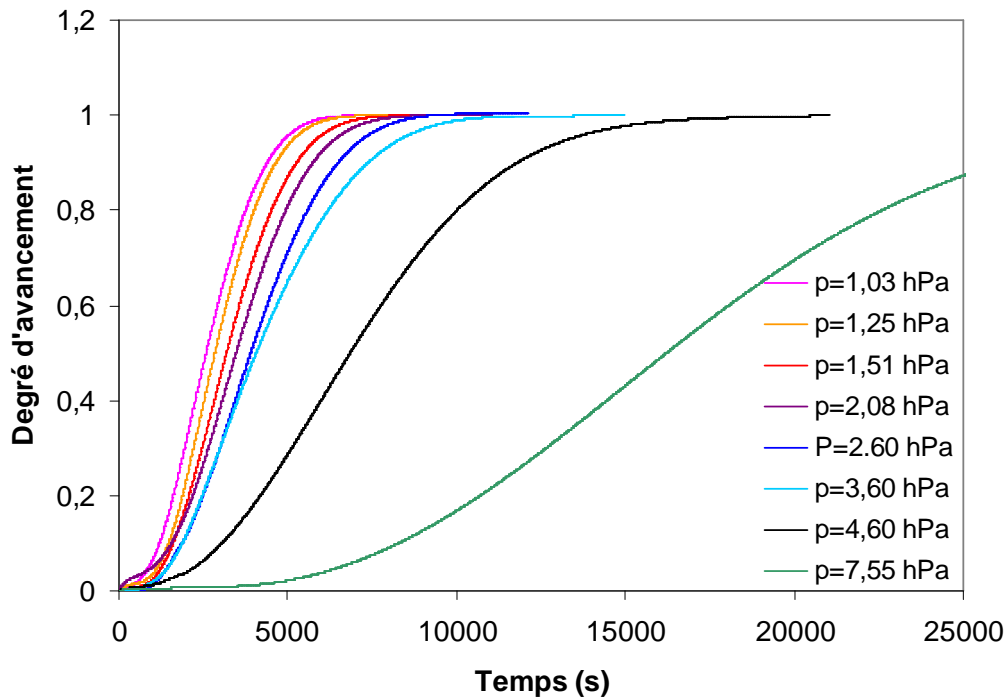


Figure 2.28 : Courbes cinétiques de la déshydratation de la poudre de  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à  $80^\circ\text{C}$  sous différentes pressions de vapeur d'eau.

Les courbes du degré d'avancement en fonction du temps obtenues sont de forme sigmoïde, ce qui montre que la vitesse de réaction passe par un maximum au cours du temps (Figure 2.29), quelle que soit la pression de vapeur d'eau.

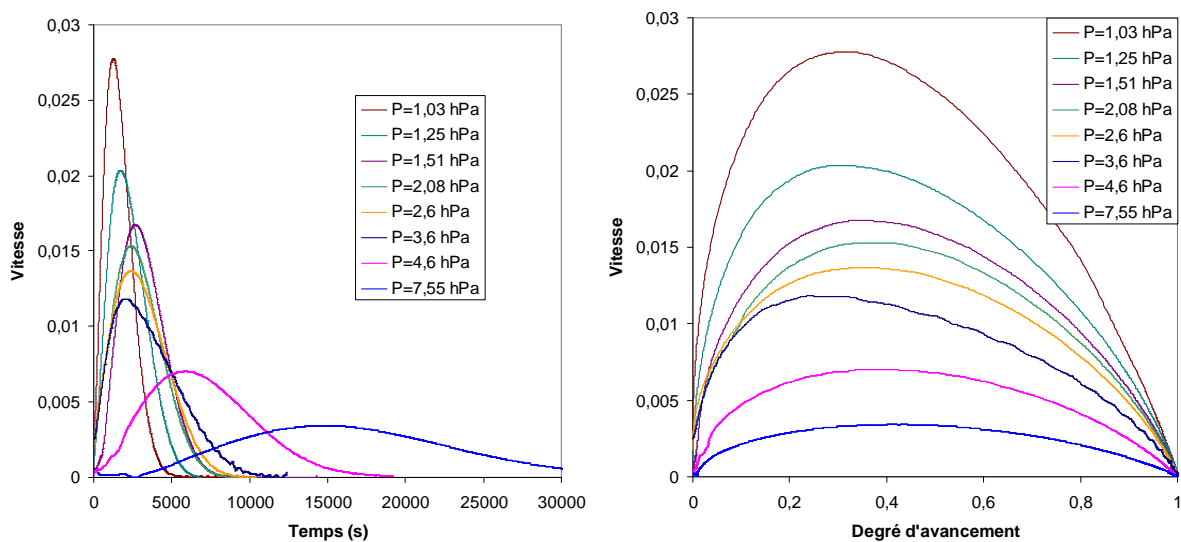


Figure 2.29 : Courbes de vitesse en fonction du temps et du degré d'avancement pour la déshydratation de la poudre de  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à  $80^\circ\text{C}$  sous différentes pressions de vapeur d'eau

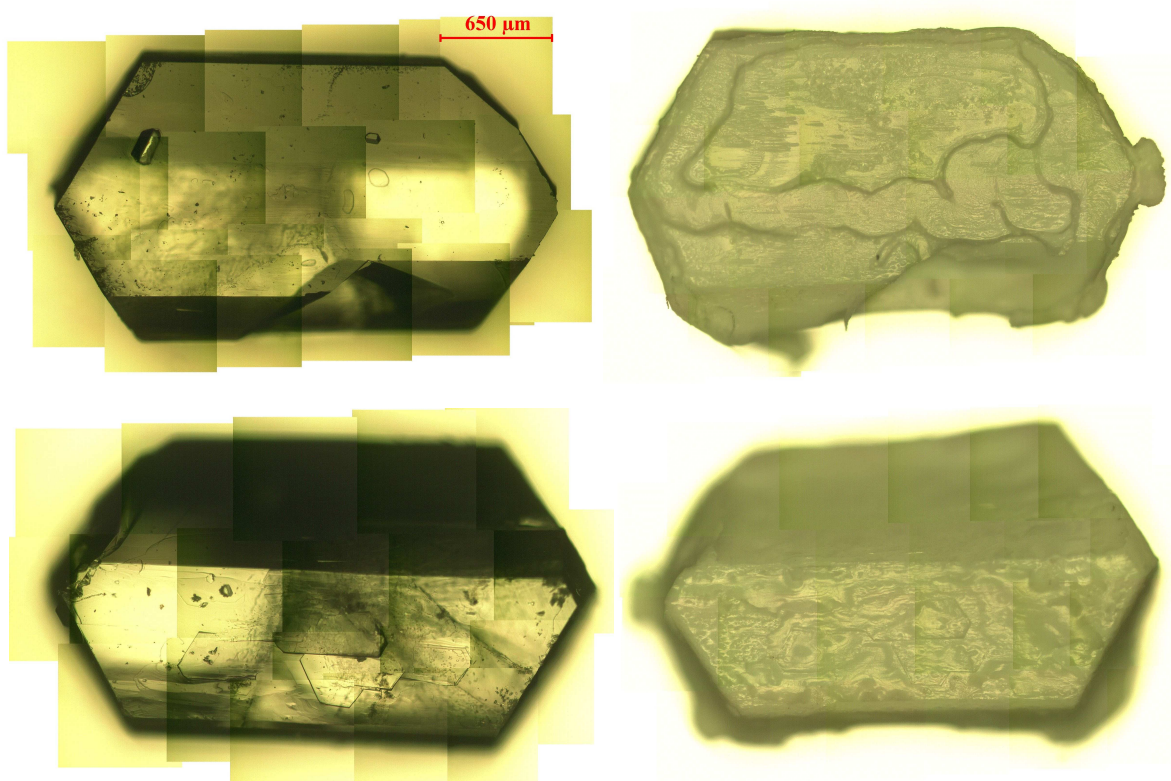


La Figure 2.29 montre que l'augmentation de la pression de vapeur d'eau a un effet ralentisseur sur la cinétique de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté. Lors de son étude de la déshydratation de poudre, Bouineau [Bou98] avait mis en évidence un effet Smith-Toppley en observant que la réaction était plus rapide à 2,40 hPa qu'à 2,27 hPa. Néanmoins, si nous ne voyons pas nettement cet effet lors de notre étude, nous pouvons tout de même remarquer un rapprochement des courbes de vitesse pour des pressions comprises entre 1,5 et 3,6 hPa.

### 2.3.2.b Pour les monocristaux

Les expériences ont été faites avec des nacelles en quartz à fond fritté (taille des pores : 200  $\mu\text{m}$ ) de manière à ce que toutes les faces des monocristaux soient dans des conditions de température et de pression les plus homogènes possibles.

La Figure 2.30 montre les deux faces d'un monocristal avant et après déshydratation à 80°C sous une pression de vapeur d'eau de 2,6 hPa.

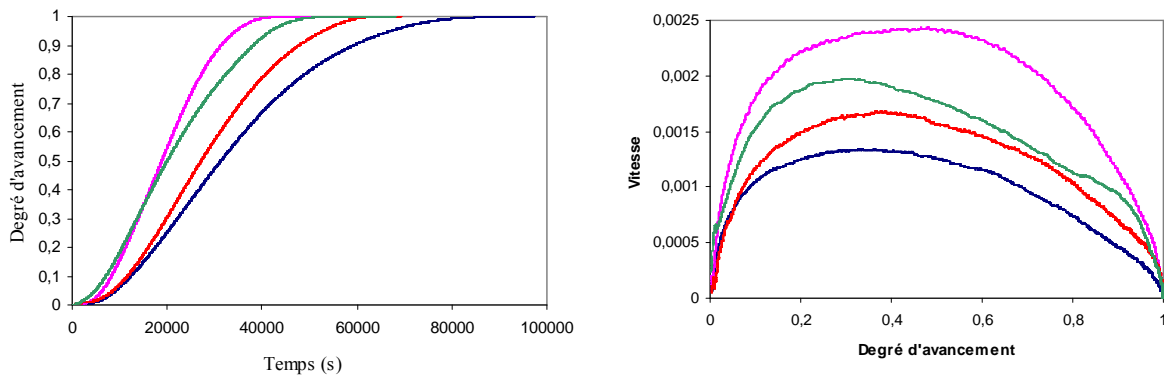


**Figure 2.30 : Images en microscopie optique des deux faces d'un monocristal de sulfate de lithium monohydraté avant (à gauche) et après (à droite) déshydratation.**



Ces images montrent que la géométrie en plaquette hexagonale des monocristaux n'est pas modifiée par la déshydratation.

Les courbes de degré d'avancement en fonction du temps  $\alpha(t)$  pour différents monocristaux (Figure 2.31a) sont de forme sigmoïde, les courbes de vitesse en fonction du degré d'avancement (Figure 2.31b) montrant la présence d'un maximum. Bouineau [Bou98] avait obtenu des courbes de vitesse monotones pour la déshydratation de monocristaux, ce qui était compatible avec le modèle de germination-croissance anisotrope proposé pour les poudres. Nos résultats indiquent que ce modèle n'est pas applicable dans notre étude, comme le montraient d'ailleurs les observations microscopiques des monocristaux en cours de déshydratation (cf. paragraphe 2.2).



**Figure 2.31 : Courbes du degré d'avancement en fonction du temps et de la vitesse en fonction du degré d'avancement pour la déshydratation de quatre monocristaux de sulfate de lithium monohydraté dans les mêmes conditions :  $T=80^{\circ}\text{C}$ ,  $P(\text{H}_2\text{O})=2,6 \text{ hPa}$ .**

Remarque : La Figure 2.31 montre que les courbes cinétiques ne sont pas reproductibles d'un monocristal à l'autre, pour des conditions de température et de pression fixées.

Sur l'ensemble des expériences menées sur des monocristaux, la perte de masse moyenne est de 14,08 % pour une pression de vapeur d'eau de 2,6 hPa, 14,13 % pour une pression de 3,6 hPa et 14,10 % pour une pression de 4,6 hPa. Comme pour la poudre, la perte de masse expérimentale est légèrement supérieure à la perte de masse théorique, ce qui s'explique par le départ d'eau physisorbée à la surface des monocristaux. L'ensemble des résultats de déshydratation se trouve dans l'annexe E.

## 2.4 Les temps de latence

Nous constatons systématiquement, sur les courbes expérimentales de perte de masse obtenues pour des monocristaux, qu'un certain temps après l'établissement des conditions expérimentales est nécessaire pour observer une variation de masse de l'échantillon.

Cette période, appelée temps de latence ou période d'incubation, est définie en théorie comme la période qui précède l'apparition du premier germe. Elle est donc liée à la cinétique de germination.

Néanmoins, il est difficile de considérer sur une courbe expérimentale la période sans variation de masse comme étant le temps de latence défini ci-dessus. En réalité, le temps mesuré en thermogravimétrie représente le temps nécessaire à l'apparition d'une quantité mesurable de la phase produite (c'est-à-dire à la disparition d'une quantité détectable d'eau dans le cas de la déshydratation). Quelle que soit la technique de mesure, la sensibilité expérimentale ne permet de détecter le début de la réaction ( $\alpha > 0$ ) qu'à partir d'une valeur minimale qui est atteinte au bout d'un laps de temps variable selon les expériences.

### 2.4.1 Détermination d'un temps de latence à partir d'une expérience sur un monocristal

Les courbes expérimentales de perte de masse en fonction du temps pour un monocristal sont de forme sigmoïde et présentent une période initiale durant laquelle aucune variation de masse n'est détectée (Figure 2.32).

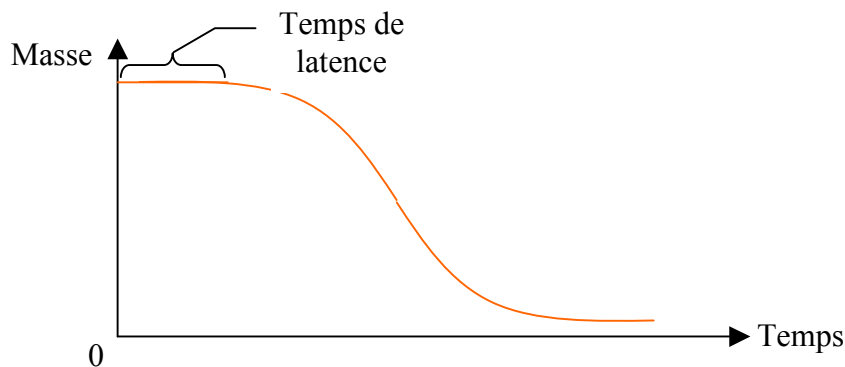


Figure 2.32 : Schématisation d'une courbe de perte de masse lors de la déshydratation d'un monocristal de  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Expérimentalement, le palier de début de réaction correspond au temps nécessaire à la disparition d'une quantité mesurable d'eau lors de la déshydratation par la thermobalance. Ce temps est repéré lorsque la perte de masse dépasse le bruit de la balance, estimé à  $0,5 \mu\text{g}$  d'après la ligne de base de la thermobalance. Cette masse correspond au départ d'environ  $1,7 \cdot 10^{16}$  molécules d'eau. Il paraît peu probable qu'il se forme  $1,7 \cdot 10^{16}$  lacunes d'eau sans qu'un germe stable ne soit apparu. De plus, le bruit de fond de la balance étant une donnée de l'appareillage, le temps de latence correspondant ne peut pas être considéré comme la date d'apparition du premier germe. Enfin, la masse des monocristaux n'étant pas fixée, le degré d'avancement atteint pour  $0,5 \mu\text{g}$  de perte de masse est variable d'un échantillon à l'autre.

Afin de s'affranchir de la masse des monocristaux, un deuxième temps de latence expérimental est déterminé à l'aide d'un degré d'avancement commun. Ce degré d'avancement est calculé par rapport au plus léger des monocristaux étudiés : pour un monocristal de  $1,9 \text{ mg}$ , une perte de masse de  $0,5 \mu\text{g}$  représente un degré d'avancement de  $0,00187$  (la perte de masse théorique étant de  $14,07\%$ , soit  $0,267 \text{ mg}$ ). Ce deuxième temps de latence expérimental, que nous appellerons  $t_s$ , correspond à la différence entre le temps  $t = 0$  (établissement des conditions expérimentales) et le temps auquel la réaction a atteint le degré d'avancement  $\alpha_s = 0,00187$ . Il est possible de mesurer un temps  $t_s$  quelle que soit la valeur  $\alpha_s$  choisie, pourvu que cette valeur soit supérieure à  $0,00187$ . Mais quel que soit le degré d'avancement  $\alpha_s$  choisi, celui-ci représente déjà une quantité de nouvelle phase beaucoup plus importante qu'un germe :  $t_s$  ne peut donc pas être considéré comme la date d'apparition du premier germe.

Il est également possible d'extrapoler la courbe  $\alpha(t)$  par sa tangente au temps  $t_s$  (extrapolation réalisée sur 270 secondes). Mais cette solution ne peut pas non plus être envisagée pour déterminer la date d'apparition du premier germe. En effet, la dérivée (c'est-à-dire la vitesse) ne peut pas garder la même valeur entre les instants  $t_0 = 0$  et  $t_s$  puisque la vitesse initiale (à  $t_0 = 0$ ) est nulle.

La Figure 2.33 montre les trois temps expérimentaux déterminés pour un monocristal donné.

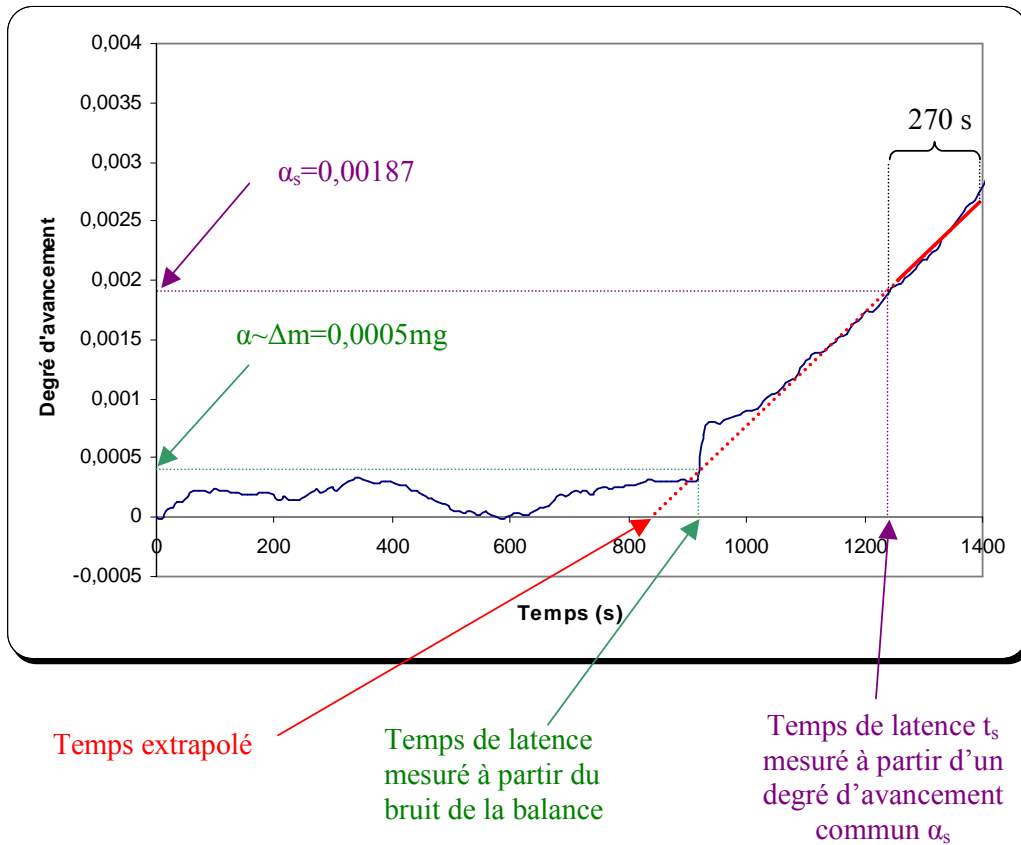


Figure 2.33 : Les trois temps de latence expérimentaux déterminés sur une courbe cinétique  $\alpha(t)$  (expérience à  $P(\text{H}_2\text{O})=2,6 \text{ hPa}$  et  $T=80^\circ\text{C}$ ).

## 2.4.2 Résultats expérimentaux

Les différents résultats présentés dans ce paragraphe ont été obtenus à partir des courbes de perte de masse lors d'expériences de thermogravimétrie réalisées sur les monocristaux avec des nacelles en quartz à fond fritté.

### 2.4.2.a Température $T = 80^\circ\text{C}$ , pression $P(\text{H}_2\text{O}) = 2,6 \text{ hPa}$

La Figure 2.34 représente la distribution de 46 temps de latence déterminés expérimentalement à  $80^\circ\text{C}$  et sous  $2,6 \text{ hPa}$  de vapeur d'eau à partir d'un degré d'avancement commun ( $\alpha=0,00187$ ).

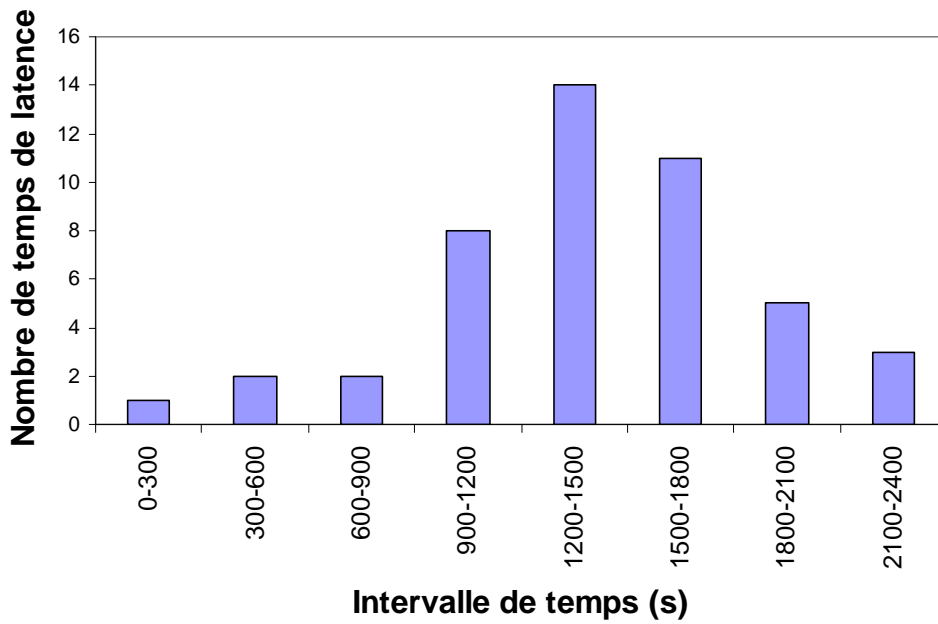


Figure 2.34: Distribution des temps de latence mesurés à partir d'un degré d'avancement commun ( $\alpha = 0,00187$ ) \_ ( $T=80^{\circ}\text{C}$ ,  $P(\text{H}_2\text{O})=2,6$  hPa).

#### 2.4.2.b Température $T = 80^{\circ}\text{C}$ , pression $P(\text{H}_2\text{O}) = 3,6$ hPa

La Figure 2.35 représente la distribution de 49 temps de latence déterminés expérimentalement à  $80^{\circ}\text{C}$  et sous 3,6 hPa de vapeur d'eau à partir d'un degré d'avancement commun ( $\alpha=0,00187$ ).

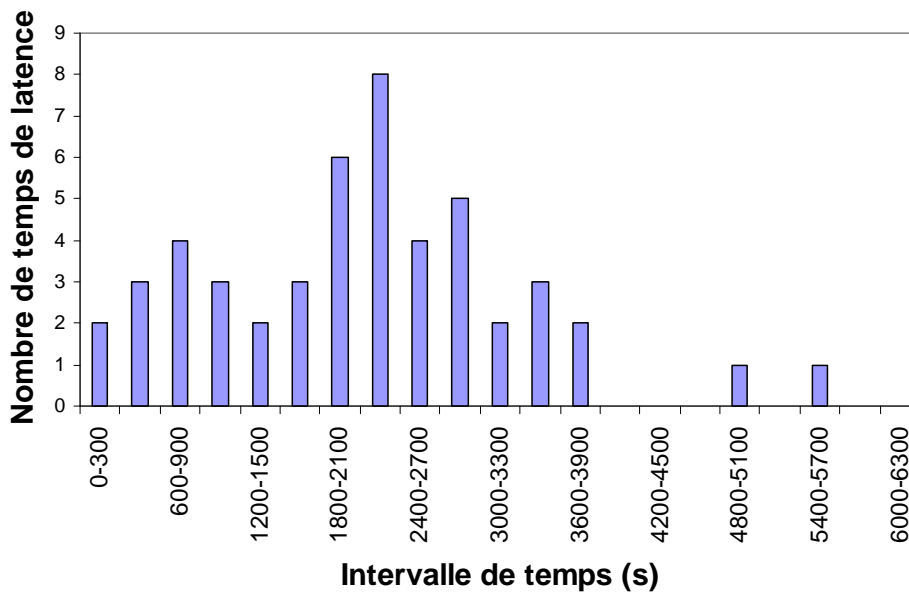


Figure 2.35 : Distribution des temps de latence mesurés à partir d'un degré d'avancement commun ( $\alpha = 0,00187$ ) \_ ( $T=80^{\circ}\text{C}$ ,  $P(\text{H}_2\text{O})=3,6$  hPa).

### 2.4.2.c Température $T = 80^{\circ}\text{C}$ , pression $P(\text{H}_2\text{O}) = 4,6 \text{ hPa}$

La Figure 2.36 représente la distribution de 38 temps de latence déterminés expérimentalement à  $80^{\circ}\text{C}$  et sous  $4,6 \text{ hPa}$  de vapeur d'eau à partir d'un degré d'avancement commun ( $\alpha=0,00187$ ).

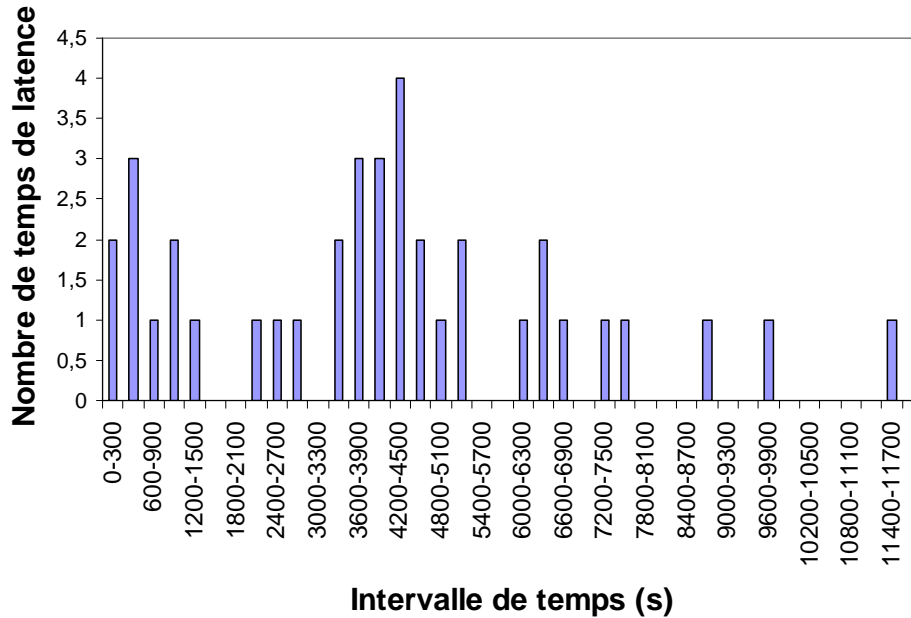
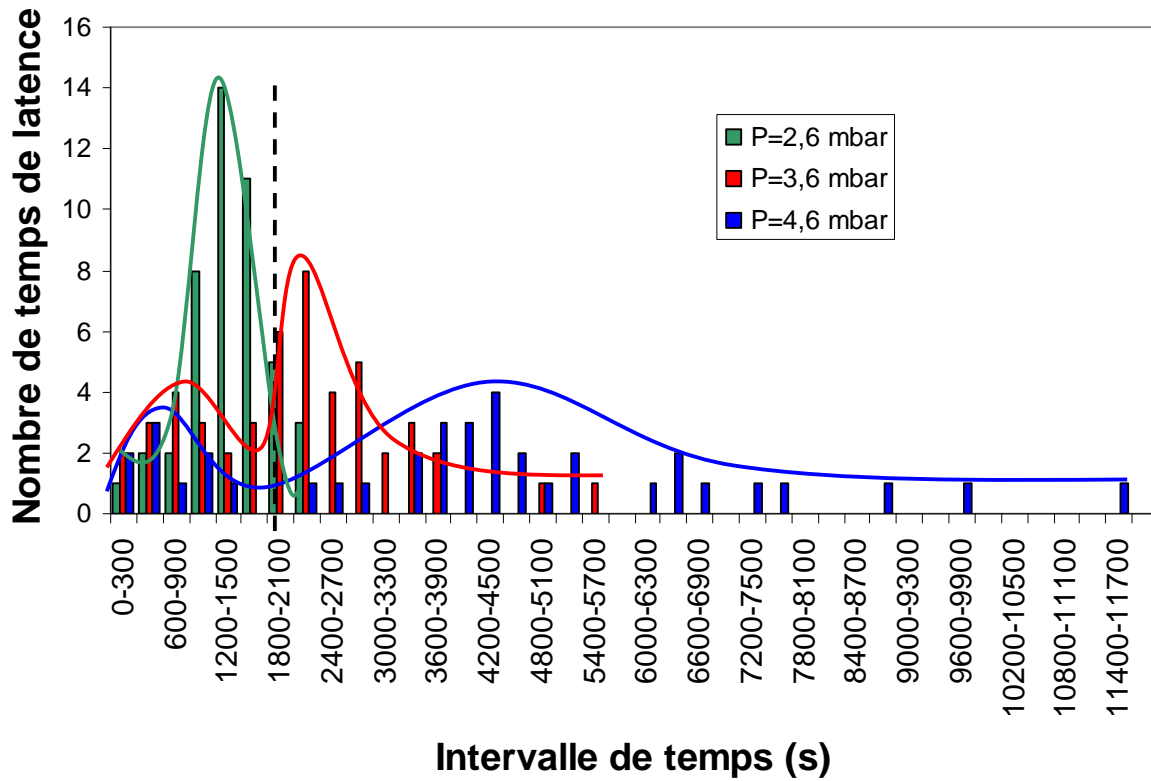


Figure 2.36 : Distribution des temps de latence mesurés à partir d'un degré d'avancement commun ( $\alpha = 0,00187$ ) \_ ( $T=80^{\circ}\text{C}$ ,  $P(\text{H}_2\text{O})=4,6 \text{ hPa}$ ).

### 2.4.3 Comparaison entre les différentes conditions

Afin de comparer les distributions des temps de latence pour les trois conditions étudiées ( $2,6 \text{ hPa}$ ,  $3,6 \text{ hPa}$  et  $4,6 \text{ hPa}$ ), les résultats précédents sont présentés sur un même graphique. Ainsi, la Figure 2.37 regroupe les temps de latence mesurés à partir d'un degré d'avancement commun ( $\alpha_s = 0,00187$ ) pour les trois conditions expérimentales.



**Figure 2.37 : Comparaison des temps de latence mesurés à partir d'un degré d'avancement commun pour différentes pressions de vapeur d'eau.**

Sur la Figure 2.37, il existe un premier mode avec des temps de latence compris entre 0 et environ 2000 s, quelle que soit la pression de vapeur d'eau fixée pour l'expérience. Néanmoins, l'intensité de ce mode décroît quand la pression de vapeur d'eau augmente.

Pour les distributions obtenues à 3,6 et 4,6 hPa, il existe un deuxième mode, situé à des temps supérieurs à 2000 s. Ce deuxième mode n'existe pas pour une pression de vapeur d'eau égale à 2,6 hPa. Pour les deux autres pressions, il se décale vers les temps plus longs quand la pression de vapeur d'eau augmente.

Nous reviendrons sur ce phénomène au chapitre 3, paragraphe 3.2.1.d.

## *2.5 Conclusions sur l'étude expérimentale de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté*

---

---

Des observations en microscopie optique ou électronique, ont permis de déterminer la morphologie de la poudre et des monocristaux recristallisés de sulfate de lithium monohydraté. Ces observations ont également permis de caractériser l'évolution de l'interface réactionnelle au cours de la réaction de déshydratation en surface et dans le volume du sulfate de lithium monohydraté : la germination a lieu à la surface du solide initial, et la croissance des germes est isotrope et dirigée vers l'intérieur du solide initial. Des observations in situ de la réaction laissent également envisager le rôle de la pression de vapeur d'eau sur le lieu préférentiel de la germination.

Une étude thermogravimétrique en conditions isotherme et isobare nous a permis d'obtenir des courbes cinétiques pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté à la fois pour des poudres et pour des monocristaux.

Pour les poudres, les courbes cinétiques  $\alpha(t)$  ont une allure sigmoïde, les courbes de la vitesse de réaction en fonction du degré d'avancement présentant un maximum. Les expériences isobares réalisées à différentes pressions de vapeur d'eau montrent que celle-ci a un rôle ralentisseur sur la vitesse de réaction. Néanmoins l'effet Smith-Topley observé par différents auteurs pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté n'est pas nettement mis en évidence.

Pour les monocristaux, les courbes cinétiques  $\alpha(t)$  sont également de forme sigmoïde, et présentent en début de réaction un temps de latence qui varie d'un monocristal à l'autre. Nous avons montré qu'une augmentation de la pression de vapeur d'eau modifie les distributions expérimentales de ces temps de latence.

Grâce aux observations microscopiques de l'évolution dans le temps de l'interface réactionnelle, il nous sera possible de choisir un modèle cinétique adéquat afin de rendre compte de nos courbes de thermogravimétrie pour les poudres ou les monocristaux ; c'est ce que nous verrons au chapitre suivant.





# **CHAPITRE 3**

-

# **MODÉLISATION MACROSCOPIQUE**

Le but de la modélisation cinétique proposée dans ce chapitre est de simuler les variations du degré d'avancement et de la vitesse en fonction du temps et des conditions physico-chimiques. En fonction des caractéristiques de la transformation mises en évidence au chapitre précédent, nous allons choisir un modèle adapté qui permettra d'ajuster les données calculées aux données expérimentales. Ce modèle nous permettra de déterminer pour des poudres et pour chaque monocristal une grandeur cinétique relative à la germination (la fréquence surfacique de germination  $\gamma$ ) et une grandeur cinétique relative à la croissance (la réactivité surfacique de croissance  $\phi$ ). Nous verrons l'évolution de ces grandeurs avec la pression de vapeur d'eau dans le cas des poudres, et d'un monocristal à l'autre dans le cas des monocristaux.

Enfin, nous proposerons un modèle de germination-croissance isotrope adapté aux premiers instants de la réaction. Ce modèle permettra de déterminer la date d'apparition du premier germe, ainsi qu'une relation entre la fréquence surfacique de germination et cette date pour chaque monocristal.

## 3.1 Modélisation

### 3.1.1 Choix du modèle

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, paragraphe 2.3.2.b, les courbes représentant le degré d'avancement en fonction du temps expérimental sont de forme sigmoïde pour tous les monocristaux, ce qui signifie que la transformation ne peut pas être décrite par un cas limite de germination instantanée ou de croissance instantanée.

Afin de vérifier que la réaction de déshydratation ne suit effectivement pas un cas limite de germination instantanée ou de croissance instantanée, le test du cas limite [Pij05] a été réalisé. La Figure 3.1 montre les vitesses  $d\alpha/dt$  en fonction du degré d'avancement  $\alpha$  d'une expérience sur poudre à 100°C et d'une autre commencée à 80°C et suite à un décrochement en température (à  $\alpha = 0,298$ ), terminée à 100°C, c'est-à-dire dans les mêmes conditions que la première. Nous ne retrouvons pas les mêmes vitesses pour un degré d'avancement donné après le décrochement, ce qui montre que la déshydratation suit un cas complexe de germination-croissance. En effet, pour les cas limites, la vitesse est totalement déterminée par la seule connaissance du degré d'avancement dans des conditions fixées, alors que pour un cas de germination-croissance, le passé influe sur la vitesse.

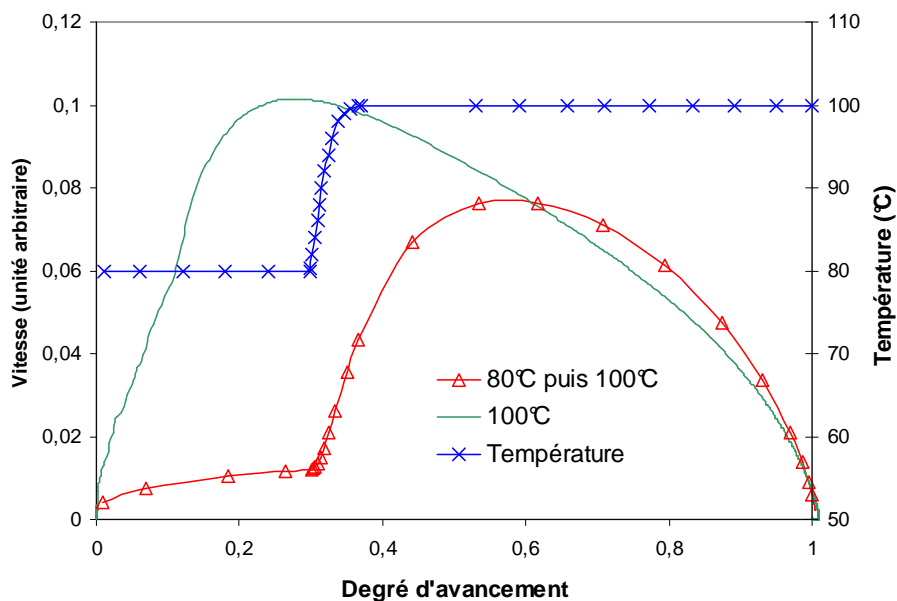


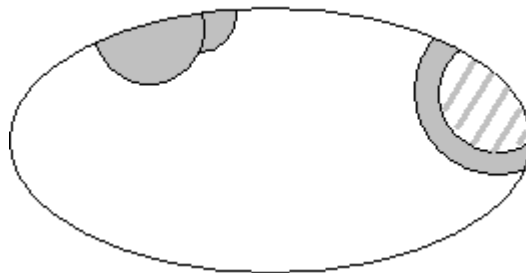
Figure 3.1 : Test du cas limite appliqué à la déshydratation sous 2,6 hPa de vapeur d'eau.

Les observations au microscope optique et au microscope électronique à balayage environnemental ont montré que la germination se produit en surface, de manière aléatoire et que la croissance des germes est isotrope et dirigée vers l'intérieur du solide initial. De plus, Bouineau [Bou98] a montré que l'étape limitante de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté est localisée à l'interface interne.

Ces hypothèses sont celles du modèle de Mampel [Mam40], décrit au paragraphe 1.3.3.e et dans l'annexe A, paragraphe A.5. Nous avons vu que des solutions analytiques existent pour des sphères, des cylindres et des plaquettes. En revanche, les solutions pour les autres géométries ne sont pas connues, notamment pour la géométrie « plaquette hexagonale » particulière des monocristaux de sulfate de lithium monohydraté.

Céline Helbert, du département 3MI de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, a développé une simulation par la méthode Monte-Carlo selon les hypothèses de Mampel (germination aléatoire en surface et croissance isotrope des germes vers l'intérieur du solide initial) [Hel05].

Ce modèle est une approche stochastique de la germination-croissance isotrope. Les germes naissent à des dates différentes en différents points de la surface des grains. Plusieurs germes, qui ne sont pas nécessairement nés au même instant, peuvent croître sur un même grain. Des germes peuvent apparaître sur des germes plus anciens ayant déjà grossi. La croissance étant isotrope, les germes sont de forme sphérique. Au cours de cette croissance, des germes peuvent se rencontrer (Figure 3.2).



**Figure 3.2 : Exemple d'un grain transformé selon le modèle de Mampel. En blanc, le solide initial, en gris, les germes qui grandissent. Le germe hachuré croît à l'intérieur d'un autre germe, il existe virtuellement mais n'a aucune influence sur le degré d'avancement.**

Le nombre de germes  $N$  à apparaître sur une surface  $S$  pendant l'intervalle de temps  $\Delta t$  est aléatoire et suit une loi de Poisson d'intensité  $\gamma$  :

$$N = \gamma S \Delta t \quad (3.1)$$

où  $\gamma$  est la fréquence surfacique de germination qui s'exprime en nombre de germes par unité de temps et par unité de surface, et qui est considérée comme constante au cours du temps et en tout point de la surface.

Le degré d'avancement de la réaction au temps  $t$  pour un grain, noté  $\beta(t)$ , est égal au rapport du volume transformé au temps  $t$ ,  $v(t)$ , sur le volume initial  $v_0$  :

$$\beta(t) = \frac{v(t)}{v_0} \quad (3.2)$$

Le volume transformé au temps  $t$  est calculé en sommant tous les points du grain atteints par un germe : dans l'expression (3.3),  $1_\Omega(x)$  vaut 1 si  $x$  est atteint et 0 sinon.

$$v(t) = \int_v 1_\Omega(x) dx \quad (3.3)$$

Soit  $\sigma$  un point de la surface du grain et  $x$  un point quelconque du grain (Figure 3.3).  $\tau(\sigma, x, t)$  est la date d'apparition d'un germe formé en  $\sigma$  et atteignant le point  $x$  au temps  $t$  :

$$\tau(\sigma, x, t) \begin{cases} = 0 & \text{si } |x - \sigma| > V_m \phi t \\ = t - \frac{|x - \sigma|}{V_m \phi} & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.4)$$

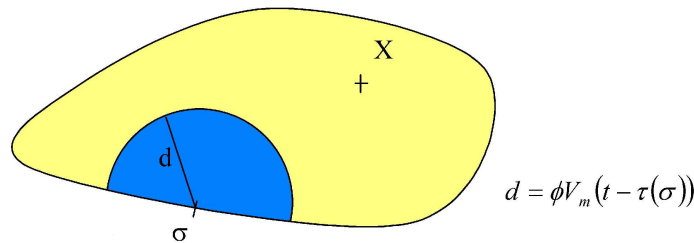


Figure 3.3 : Représentation au temps  $t$  d'un germe né en  $\sigma$  au temps  $\tau$  et n'ayant pas atteint  $X$ .

Si  $x$  n'est pas atteint au temps  $t$ , c'est que pour tout point  $\sigma$  de la surface, aucun germe n'est apparu avant  $\tau(\sigma, x, t)$ . Et donc  $N(S_{t,x}) = 0$ , où  $S_{t,x}$  est « l'espace-temps » des points de la surface  $S$  considérés entre 0 et  $t$ ,  $t$  étant inférieur à  $\tau(\sigma, x, t)$ .

Le volume non-transformé du grain s'écrit alors :

$$v_0 - v(t) = \int_v 1_{N(S_{t,x})=0} dx \quad (3.5)$$

où  $1_{N(S_{t,x})=0}$  vaut 1 s'il n'y a pas de germe dans  $S_{t,x}$  et 0 sinon.

Le degré d'avancement d'un grain est une variable aléatoire qui dépend directement du processus de germination. Cela signifie que la réalisation du processus de germination est différente d'un grain à l'autre.

Pour une poudre, c'est-à-dire un ensemble de grains initialement identiques, évoluant indépendamment les uns des autres, et ayant des processus de germination de même probabilité, la loi des grands nombres est applicable, ce qui conduit à :

$$\alpha(t) = E(\beta(t)) = 1 - \frac{1}{v_0} \int_v P(N(S_{t,x}) = 0) dx \quad (3.6)$$

Comme  $N(S_{t,x})$  suit un processus de Poisson, alors :

$$P(N(S_{t,x}) = 0) = \exp\left(- \int_{S_{t,x}} \gamma dt d\sigma\right) \quad (3.7)$$

Le degré d'avancement de la réaction s'écrit alors :

$$\alpha(t) = 1 - \frac{1}{v_0} \int_v \exp\left(- \int_{S_{t,x}} \gamma dt d\sigma\right) dx = 1 - \frac{1}{v_0} \int_v \exp\left(- \int_S \int_0^t \gamma du d\sigma\right) dx \quad (3.8)$$

Cette expression a été obtenue sans considération de la forme des grains. La géométrie des grains est exprimée à travers la surface  $S$  et le volume  $V$  lors de la résolution numérique par la méthode Monte Carlo.

S'il est possible de donner une expression analytique du degré d'avancement en fonction du temps à partir de la relation (3.8) pour certaines géométries (sphère, cylindre, plaquette) [Sou06, Hel05], l'écriture d'une telle expression dans le cas de la géométrie « plaquette hexagonale » des monocristaux du sulfate de lithium monohydraté s'avère beaucoup plus compliquée. Donc, afin de décrire la réaction de déshydratation du sulfate de lithium monohydraté, une simulation par la méthode Monte Carlo [Hel05] a été adaptée à la géométrie « plaquette hexagonale » (Figure 3.4), avec 4 grandeurs géométriques : la longueur  $L$  du rectangle, la largeur  $l$  du rectangle, la hauteur  $h$  des triangles isocèles et l'épaisseur  $e$  du monocristal.

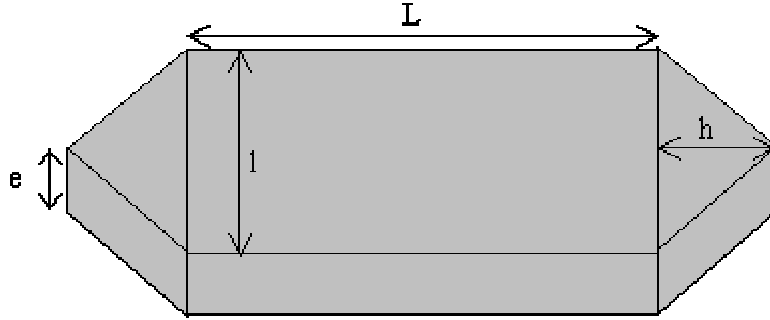


Figure 3.4 : Schéma d'un monocristal de  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  avec les 4 paramètres géométriques.

Pour les poudres, ce modèle fait intervenir un temps adimensionné  $\theta_{\text{poudre}}$  donné par :

$$\theta_{\text{poudre}} = \frac{\phi V_m t}{e} \quad (3.9)$$

et un paramètre ajustable du modèle  $A_{\text{poudre}}$ , également adimensionné, donné par :

$$A_{\text{poudre}} = \frac{(L+h)l.e}{V_m} \frac{\gamma}{\phi} \quad (3.10)$$

Dans les expressions (3.9) et (3.10), les dimensions géométriques  $L$ ,  $l$ ,  $h$  et  $e$  sont exprimées en mètre, et  $V_m = 6,34 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  pour le sulfate de lithium monohydraté.

En utilisant les grandeurs  $\theta_{\text{poudre}}$  et  $A_{\text{poudre}}$ , le nombre de germe  $N$  donné par l'expression (3.1) s'écrit :

$$N = \frac{A_{\text{poudre}} \theta_{\text{poudre}} \left( 2l(L+h) + e \left( 2L + 4 \sqrt{\left(\frac{l}{2}\right)^2 + h^2} \right) \right)}{(L+h)l} \quad (3.11)$$

Pour la modélisation des courbes de vitesse obtenues sur les monocristaux, la loi des grands nombres est appliquée non pas parce que le nombre de grain est important, mais parce que la surface et le volume d'un monocristal sont importants.

Les deux grandeurs du modèle sont définies différemment. Le temps adimensionné  $\theta_{\text{poudre}}$  est remplacé par la grandeur  $\theta_{\text{MC}}$  qui s'exprime en mètre et est donnée par :

$$\theta_{\text{MC}} = \phi V_m t \quad (3.12)$$

et le paramètre  $A_{\text{poudre}}$  par le paramètre ajustable du modèle  $A_{\text{MC}}$  (qui s'exprime en  $\text{m}^{-3}$ ), donné par :

$$A_{\text{MC}} = \frac{4\pi}{V_m} \frac{\gamma}{\phi} \quad (3.13)$$

Dans le cas des monocristaux, le nombre de germe  $N$  est égal à :

$$N = \frac{A_{MC} \theta_{MC} \left( 2l(L+h) + e \left( 2L + 4 \sqrt{\left(\frac{l}{2}\right)^2 + h^2} \right) \right)}{4\pi} \quad (3.14)$$

Dans les deux cas (poudre et monocristal), les germes sont sphériques et la vitesse de croissance d'un germe est donnée par :

$$\frac{dr}{dt} = \phi V_m \quad (3.15)$$

A chaque instant, il faut estimer le volume non-transformé, ce qui est réalisé en utilisant l'expression (3.5).

Afin de comparer la courbe expérimentale  $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  et la courbe simulée  $\left(\frac{d\alpha}{d\theta}\right)$  représentant la vitesse de réaction en fonction du degré d'avancement, que ce soit pour les poudres ou pour les monocristaux, il est nécessaire de calculer une vitesse réduite théorique, définie par :

$$\omega_{th}(\alpha) = \frac{\left(\frac{d\alpha}{d\theta}\right)_{\alpha}}{\left(\frac{d\alpha}{d\theta}\right)_{\alpha=0,5}} \quad (3.16)$$

et une vitesse réduite expérimentale définie par :

$$\omega_{exp}(\alpha) = \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha}}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha=0,5}} \quad (3.17)$$

Comme 
$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{d\theta} \cdot \frac{d\theta}{dt} \quad (3.18)$$

et que le terme  $\frac{d\theta}{dt}$  ( $= \frac{\phi V_m}{e}$  pour les poudres et  $= \phi V_m$  pour les monocristaux, dérivé de l'équation (3.9) pour les poudres et de l'équation (3.12) pour les monocristaux) est constant et donc s'élimine dans les rapports (équations (3.16) et (3.17)), alors :

$$\omega_{exp}(\alpha) = \omega_{th}(\alpha) \quad (3.19)$$

Il faut donc rechercher la courbe calculée  $\omega_{th}(\alpha)$  qui coïncide le mieux avec la courbe expérimentale  $\omega_{exp}(\alpha)$ , en faisant varier le paramètre  $A_{poudre}$  pour les poudres et  $A_{MC}$  pour les monocristaux.



### 3.1.2 Courbes cinétiques sur poudre

La poudre de  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  utilisée lors de l'étude thermogravimétrique avait été préalablement tamisée (entre 140 et 200  $\mu\text{m}$ ). Les dimensions géométriques des grains ont été déterminées à l'aide des images réalisées au microscope électronique à balayage (Figure 2.10, chapitre 2, paragraphe 2.1.6). Les valeurs moyennes retenues sont :

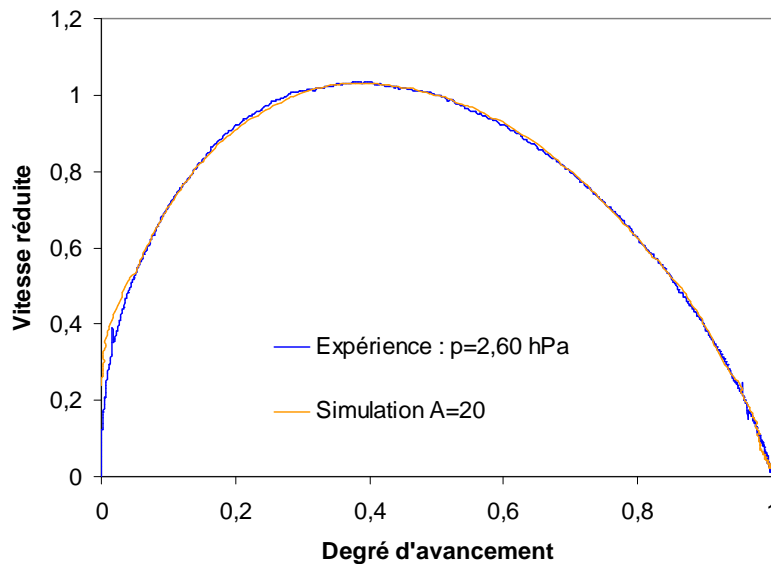
$$L = 170 \mu\text{m}$$

$$l = 90 \mu\text{m}$$

$$h = 30 \mu\text{m}$$

$$e = 40 \mu\text{m}$$

Les courbes cinétiques obtenues lors de la déshydratation en conditions isothermes et isobares de la poudre de sulfate de lithium monohydraté à 80°C et pour différentes pressions de vapeur d'eau peuvent ainsi être modélisées à l'aide de la simulation par Monte Carlo. La Figure 3.5 montre le très bon accord entre une courbe expérimentale (obtenue lors de la déshydratation de 20 mg de poudre de sulfate de lithium monohydraté à 80°C sous une pression de vapeur d'eau de 2,6 hPa) et la courbe calculée pour une valeur du paramètre  $A_{\text{poudre}} = 20$ .



**Figure 3.5 : Comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe calculée pour une poudre déshydratée à 80°C sous une pression de vapeur d'eau de 2,6 hPa.**

Les ajustements entre les courbes expérimentales et les courbes simulées pour d'autres pressions de vapeur d'eau sont regroupés dans l'annexe F.

L'incertitude sur le paramètre  $A_{\text{poudre}}$  est déterminée pour chaque pression de vapeur d'eau en comparant visuellement les courbes expérimentales et calculées. Les valeurs obtenues sont reportées au paragraphe 3.1.4.a dans le tableau 3.2.

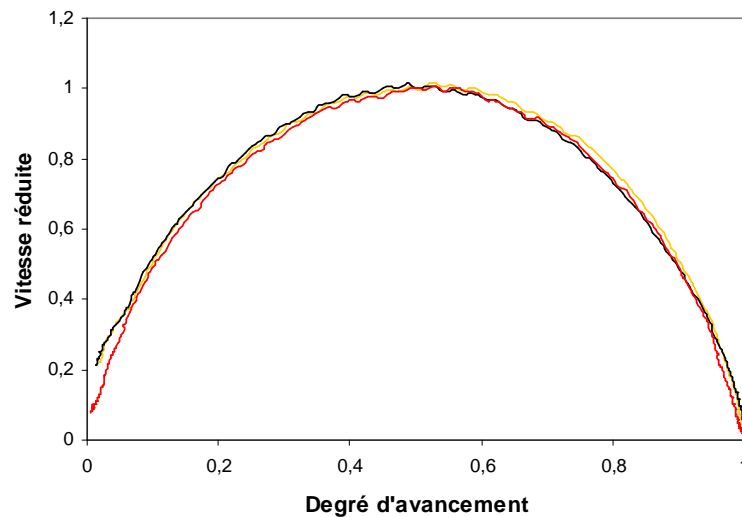
### 3.1.3 Courbes cinétiques sur monocristaux

La simulation considère que la germination a lieu aléatoirement sur toute la surface du monocristal, la croissance des germes étant isotrope et dirigée vers l'intérieur du cristal.

Nous allons maintenant étudier la stabilité de la simulation pour un monocristal donné et par rapport à la taille des monocristaux. Nous verrons également l'impact du paramètre  $A_{\text{MC}}$  sur la simulation.

#### 3.1.3.a Reproductibilité de la simulation pour un monocristal

Afin de savoir si la simulation est stable pour un monocristal, nous avons comparé plusieurs simulations réalisées pour un même jeu de paramètres (les 4 grandeurs géométriques et le paramètre  $A_{\text{MC}}$ ).



**Figure 3.6 : Simulations pour une géométrie (2000,1500,700,300). Le calcul a été fait trois fois pour un monocristal avec ces dimensions, et un même paramètre  $A_{\text{MC}}$  égal à  $10 \cdot 10^{11}$ .**

La Figure 3.65 montre que les courbes obtenues pour des simulations réalisées pour un monocristal donné (avec les grandeurs géométriques  $L = 2000 \mu\text{m}$ ,  $l = 1500 \mu\text{m}$ ,  $h = 700 \mu\text{m}$  et  $e = 500 \mu\text{m}$ ) et une valeur du paramètre  $A_{\text{MC}} = 10 \cdot 10^{11}$ , sont proches les unes des autres.

### 3.1.3.b Stabilité par rapport à la taille des monocristaux

Afin de déterminer la stabilité de cette simulation par Monte-Carlo par rapport à la taille des grains, le modèle a été appliqué à une taille de grain coïncidant à celle des grains de la poudre commerciale.

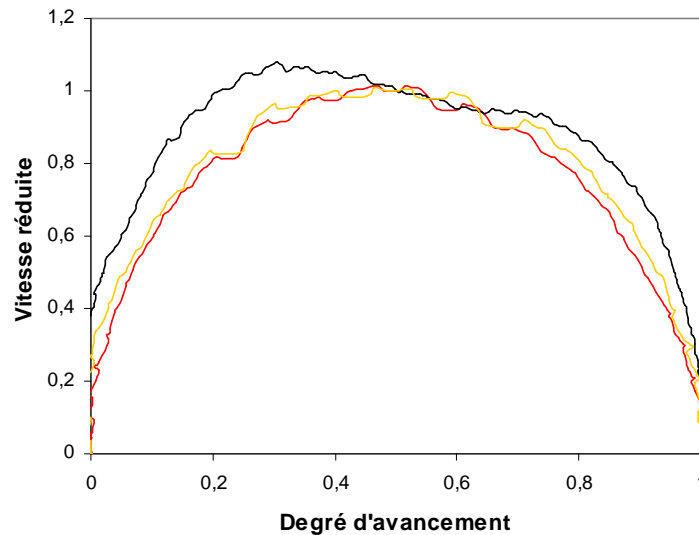


Figure 3.7 : Simulations pour une géométrie (100,75,25,50). Le calcul a été fait trois fois pour un monocristal avec ces dimensions, et le même paramètre  $A_{MC}=10.10^{11}$ .

La Figure 3.7 montre que la simulation pour un monocristal n'est pas reproductible pour des monocristaux de petite taille, comme ceux présents dans la poudre commerciale tamisée et utilisée lors de l'étude thermogravimétrique sur poudre. Cela montre que l'expression (3.6) peut être utilisée dans le cas d'un monocristal, seulement si les dimensions de celui-ci sont suffisamment importantes.

Les deux résultats (Figures 3.6 et 3.7) montrent que les simulations sont stables pour des monocristaux dont la taille est importante et sont en particulier applicables pour les monocristaux de  $Li_2SO_4 \cdot H_2O$  recristallisés.

### 3.1.3.c Impact du paramètre ajustable $A_{MC}$

La Figure 3.8 illustre l'impact du paramètre ajustable  $A_{MC}$  sur la simulation. Deux séries ont été réalisées, chacune avec un jeu de grandeurs géométriques  $L$ ,  $l$ ,  $h$  et  $e$  constantes (pour la 1<sup>ère</sup> série :  $L = 2000 \mu m$ ,  $l = 1500 \mu m$ ,  $h = 700 \mu m$ ,  $e = 300 \mu m$  – figure 3.8.a ; et pour la

2<sup>ème</sup> série :  $L = 3000 \mu\text{m}$ ,  $l = 2000 \mu\text{m}$ ,  $h = 300 \mu\text{m}$ ,  $e = 700 \mu\text{m}$  – figure 3.8.b), le paramètre  $A_{MC}$  prenant quatre valeurs différentes, entre  $1.10^{11}$  et  $80.10^{11}$ .

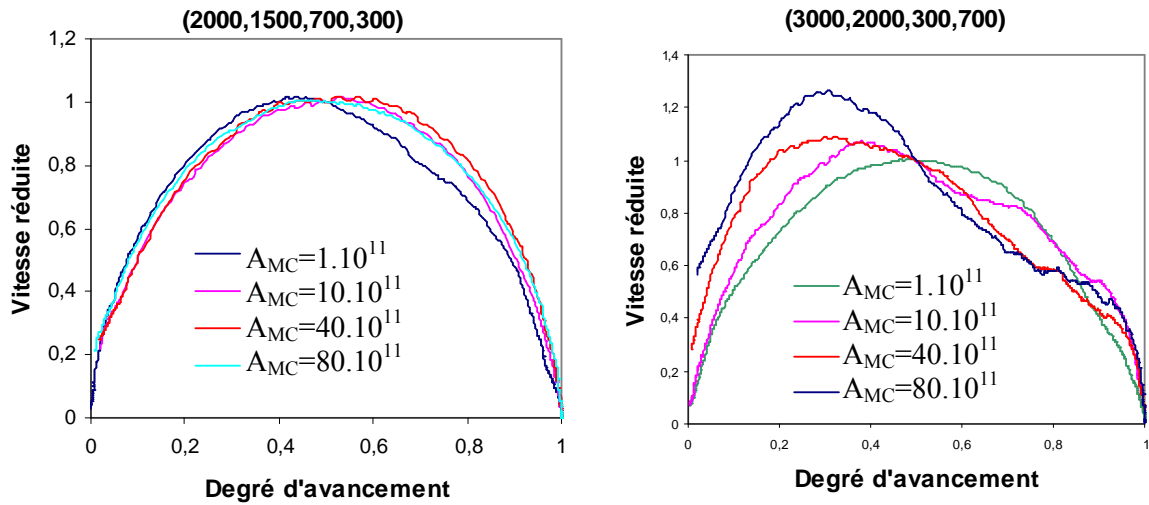


Figure 3.8 : Influence du paramètre  $A_{MC}$  pour une géométrie donnée

a)  $L = 2000 \mu\text{m}$ ,  $l = 1500 \mu\text{m}$ ,  $h = 700 \mu\text{m}$ ,  $e = 300 \mu\text{m}$

b)  $L = 3000 \mu\text{m}$ ,  $l = 2000 \mu\text{m}$ ,  $h = 300 \mu\text{m}$ ,  $e = 700 \mu\text{m}$

Nous constatons que la forme des courbes varie avec la géométrie et avec la valeur du paramètre  $A_{MC}$ . Pour une géométrie donnée, il suffit de faire varier le paramètre  $A_{MC}$  pour changer de manière significative la forme de la courbe de vitesse.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'interprétation des courbes cinétiques expérimentales obtenues lors de la déshydratation des monocristaux de sulfate de lithium monohydraté.

### 3.1.3.d Comparaisons entre courbes expérimentales et courbes calculées

Pour obtenir les courbes de vitesse à partir de la simulation, les grandeurs géométriques, hormis l'épaisseur  $e$ , sont déterminées pour chaque monocristal à l'aide des observations en microscopie optique. L'épaisseur  $e$  du monocristal est mesurée avec un pied à coulisse. Les erreurs sur ces grandeurs sont présentées dans l'annexe G.

Le paramètre  $A_{MC}$  est ensuite ajusté de manière à ce que la courbe calculée  $\omega_{th}(\alpha)$  soit la plus proche de la courbe expérimentale  $\omega_{exp}(\alpha)$ . L'accord entre les deux courbes est jugé uniquement sur un critère visuel.

L'erreur sur  $A_{MC}$  est également déterminée à l'aide d'un critère visuel. Le paramètre  $A_{MC}$  est modifié jusqu'à ce que la courbe simulée ne soit plus en accord avec la courbe expérimentale.

Les courbes cinétiques de six monocristaux ont été simulées. Les dimensions géométriques ainsi que la masse de ces six monocristaux sont données dans le tableau 3.1.

<i>Monocristal</i>	<i>Masse (mg)</i>	<i>Longueur L (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	<i>Largeur l (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	<i>Hauteur h (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	<i>Epaisseur e (<math>\mu\text{m}</math>)</i>
75	4,7	2166	1560	575	550
76	3,3	2401	1322	396	550
86	2,1	2425	1275	390	450
128	3,4	2166	1560	595	550
131	5,3	1569	1722	714	550
142	6,8	1918	2082	746	700

**Tableau 3.1 : Masse et dimensions des six monocristaux de  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .**

La Figure 3.9 présente la comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe calculée pour les six monocristaux, et montre qu'il existe un bon accord pour chaque monocristal. L'erreur sur le paramètre  $A_{MC}$  pour chacun de ces monocristaux sera discutée au paragraphe suivant.

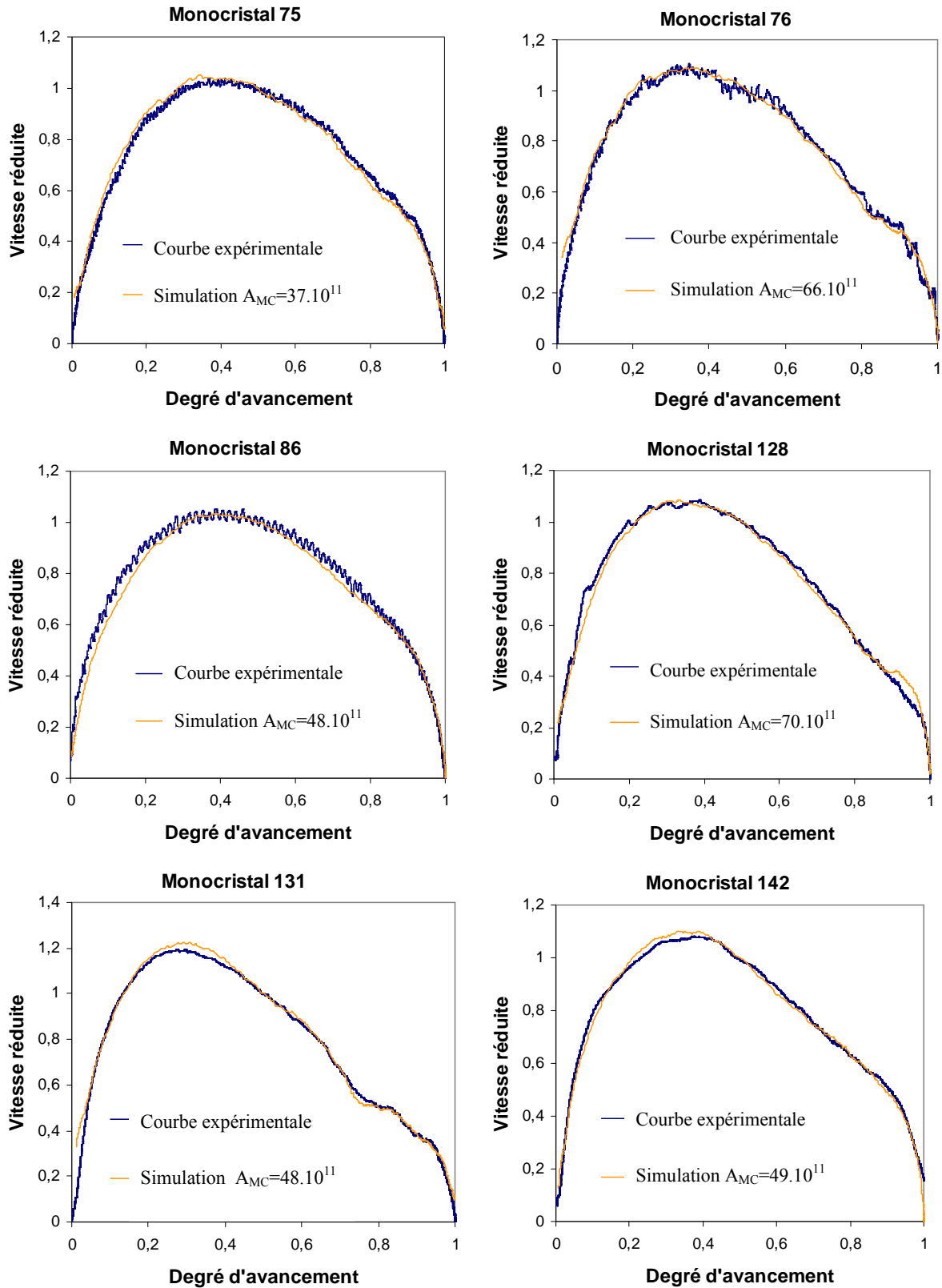


Figure 3.9 : Comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe calculée pour les six monocristaux.

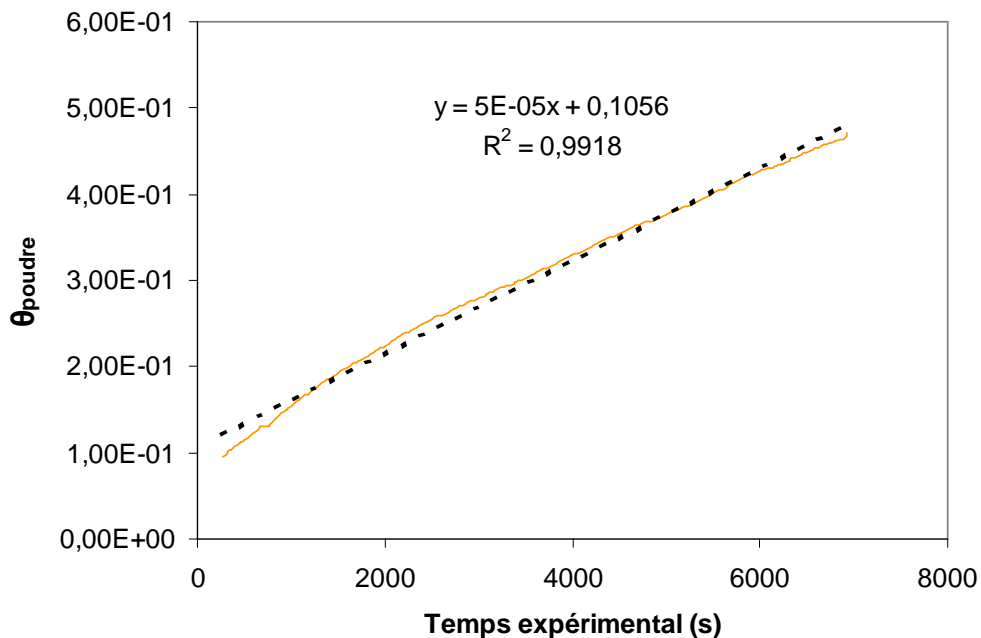
### 3.1.4 Détermination des grandeurs cinétiques $\gamma$ et $\phi$

Une fois le paramètre  $A_{\text{poudre}}$  ou  $A_{\text{MC}}$  ajusté de manière à ce que les courbes (expérimentale et calculée) soient en bon accord, deux grandeurs cinétiques peuvent être déterminées : la réactivité de croissance  $\phi$  ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) et la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  (nombre de germes. $\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ).

#### 3.1.4.a Pour les poudres

Afin de déterminer la réactivité surfacique de croissance  $\phi$ , il faut tracer le temps adimensionné  $\theta_{\text{poudre}}$  de la simulation en fonction du temps expérimental  $t$ . D'après l'équation (3.9), la pente de la droite obtenue est égale à  $\frac{\phi V_m}{e}$ , où  $V_m$  est le volume molaire du sulfate de lithium monohydraté ( $V_m=3,64.10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ ),  $e$  est l'épaisseur des grains de la poudre (exprimée en mètre).

La Figure 3.10 représente la fonction  $\theta_{\text{poudre}}(t)$  pour une poudre déshydratée à  $80^\circ\text{C}$  sous une pression de vapeur d'eau de 2,6 hPa.



**Figure 3.10 : Représentation du temps adimensionné en fonction du temps expérimental pour une poudre déshydratée à  $80^\circ\text{C}$  sous une pression de vapeur d'eau de 2,6 hPa.**

L'annexe F regroupe les droites  $\theta_{\text{poudre}}(t)$  obtenues pour les autres pressions de vapeur d'eau étudiées.

Connaissant la valeur du paramètre  $A_{\text{poudre}}$  et de la réactivité surfacique de croissance  $\phi$ , la valeur de la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  est ensuite calculée à l'aide la relation (3.10), qui conduit à :

$$\gamma = \frac{A_{\text{poudre}} V_m \phi}{(L + h) l_e} \quad (3.20)$$

Les variations de la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  en fonction de la pression de vapeur d'eau pour des poudres de sulfate de lithium monohydraté déshydratées à 80°C sont présentées sur la Figure 3.11. Les variations de la réactivité surfacique de croissance  $\phi$  en fonction de la pression de vapeur d'eau sont présentées sur la Figure 3.12. Les incertitudes sur ces deux grandeurs sont déterminées à partir des erreurs sur le paramètre  $A_{\text{poudre}}$ , obtenues par la simulation (le critère visuel permet de déterminer l'erreur sur  $A_{\text{poudre}}$ , les valeurs limites de  $\phi$  et de  $\gamma$  sont ensuite calculées à partir des courbes obtenues pour les deux valeurs limites de  $A_{\text{poudre}}$ ).

Toutes les valeurs de  $A_{\text{poudre}}$ ,  $\phi$ ,  $\frac{\Delta\phi}{\phi}$ ,  $\gamma$  et  $\frac{\Delta\gamma}{\gamma}$  sont regroupées dans le tableau 3.2.

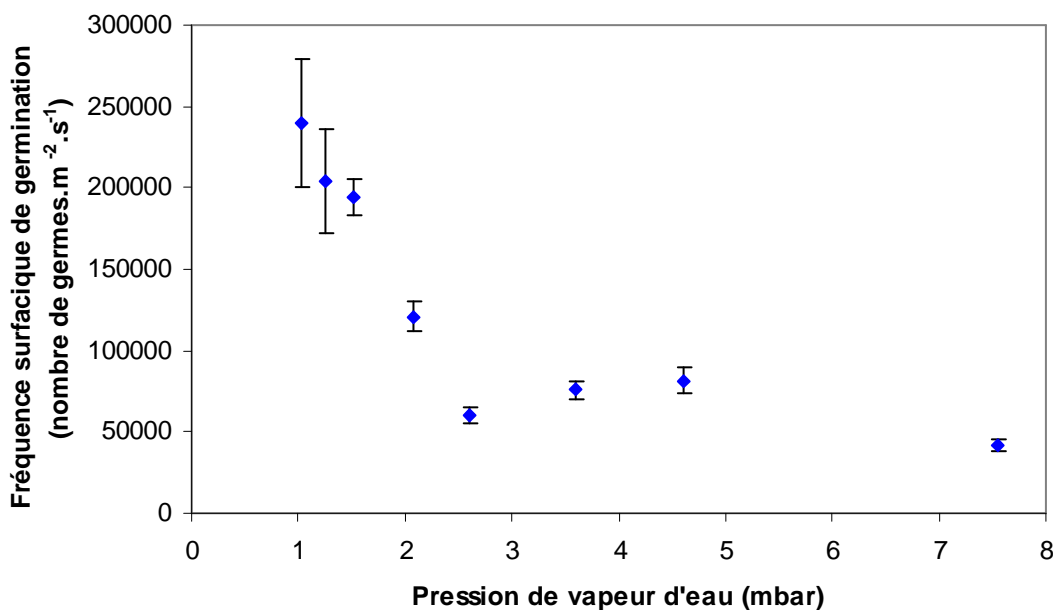
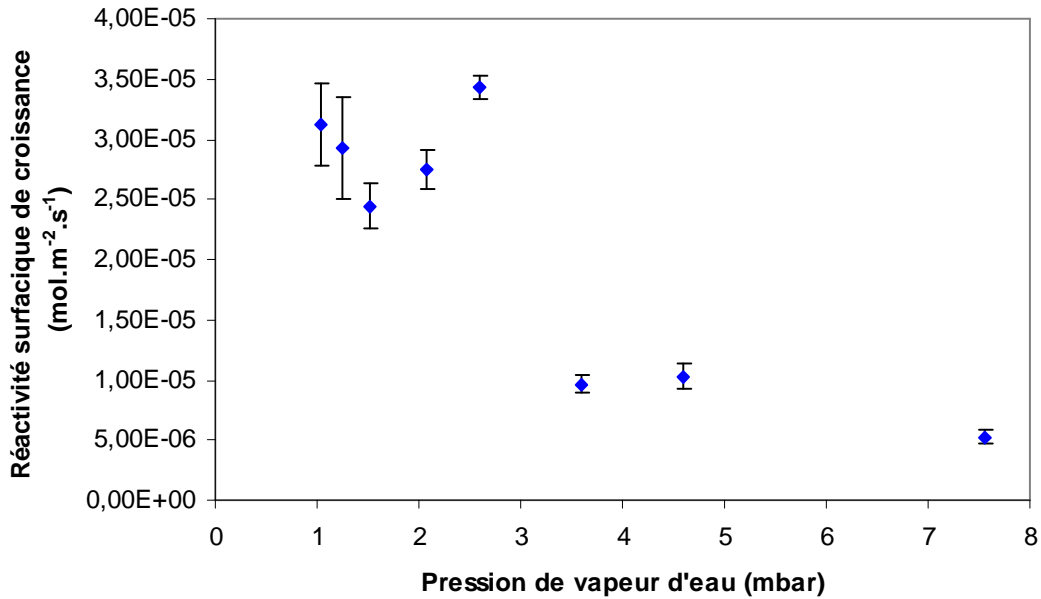


Figure 3.11 : Variation de la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  en fonction de la pression de vapeur d'eau.




 Figure 3.12 : Variation de  $\phi$  en fonction de la pression de vapeur d'eau

$P(H_2O)$ (hPa)	$A_{poudre}$	$\phi (x10^{-5} mol.m^{-2}.s^{-1})$	$\frac{\Delta\phi}{\phi}$	$\gamma(\text{nombre de germes}.m^{-2}.s^{-1})$	$\frac{\Delta\gamma}{\gamma}$
1,03	$87 \pm 1$	$3,13 \pm 0,49$	15 %	$239632 \pm 39380$	16 %
1,25	$79 \pm 1$	$2,93 \pm 0,42$	14 %	$203906 \pm 31930$	16 %
1,51	$90 \pm 1$	$2,45 \pm 0,18$	7 %	$193895 \pm 11690$	6 %
2,08	$50 \pm 1$	$2,75 \pm 0,16$	6 %	$120881 \pm 9023$	7 %
2,6	$20 \pm 2$	$3,43 \pm 0,10$	3 %	$60407 \pm 4451$	7 %
3,6	$89 \pm 1$	$0,97 \pm 0,08$	8 %	$75707 \pm 5120$	7 %
4,6	$90 \pm 1$	$1,03 \pm 0,11$	11 %	$81639 \pm 7834$	10 %
7,55	$89 \pm 2$	$0,53 \pm 0,06$	8 %	$41409 \pm 2884$	7 %

 Tableau 3.2 : Valeurs du paramètre  $A_{poudre}$ , de la réactivité surfacique de croissance  $\phi$  et de la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  pour les différentes pressions de vapeur d'eau.

Dans le sens des pressions de vapeur d'eau croissantes, la réactivité surfacique de croissance  $\phi$  diminue puis augmente (entre 1,5 et 2,6 hPa) avant de diminuer à nouveau. C'est ce qu'avait observé Bouineau [Bou98], en décrivant la réaction à l'aide d'un modèle de germination-croissance anisotrope,  $\phi$  étant maximale pour une pression de vapeur d'eau de l'ordre de 2,4 hPa. L'écart entre les pressions de vapeur d'eau que nous avons choisies est trop grand pour pouvoir comparer de manière précise nos travaux avec ceux de Bouineau. Cet effet est à rapprocher de l'effet Smith-Topley, même si celui-ci a été montré pour des vitesses absolues.

La fréquence surfacique de germination  $\gamma$  diminue vers 1,5 hPa, puis chute brutalement entre 1,5 et 2,6 hPa (d'un facteur supérieur à 3), et enfin semble se stabiliser. Bouineau avait

mis en évidence une stabilisation de  $\gamma$ , puis une diminution brutale vers 2,8 hPa (d'un facteur 2) avant une nouvelle stabilisation. Nous retrouvons donc un profil d'évolution de  $\gamma$  avec la pression de vapeur d'eau semblable à celui obtenu par Bouineau.

Les incertitudes retenues sont uniquement dues à la simulation numérique (incertitudes sur le paramètre  $A_{\text{poudre}}$ ), et pas à la reproductibilité des courbes expérimentales. Ces incertitudes sont du même ordre de grandeur pour la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  et pour la réactivité surfacique de croissance  $\phi$  (9 % en moyenne pour  $\phi$  et 9,5 % en moyenne pour  $\gamma$ ). Des incertitudes sont assez importantes, cela peut s'expliquer par la distribution de taille de la poudre, alors que la simulation considère un ensemble de grain de mêmes dimensions.

Ces incertitudes ne sont pas comparables avec celles que nous avons vu en introduction et dans l'étude bibliographique (chapitre 1, paragraphe 1.3.4). En effet, les études précédentes [Bou98, Per02] ont mis en évidence des incertitudes beaucoup plus grandes sur  $\gamma$  que sur  $\phi$ , mais ces incertitudes ont été déterminées à partir de la reproductibilité expérimentale des courbes cinétiques, et de l'écart numérique.

### ***3.1.4.b Pour les monocristaux***

La droite obtenue lors du tracé de la longueur  $\theta_{MC}$  de la simulation en fonction du temps expérimental  $t$  a une pente égale au produit  $\phi V_m$  (d'après l'équation (3.11)). Connaissant  $V_m$ , la réactivité surfacique de croissance  $\phi$  peut ainsi être calculée.

La Figure 3.13 représente les tracés de la longueur  $\theta_{MC}$  en fonction du temps expérimental  $t$  pour les six monocristaux. Pour chaque monocristal, le tracé est une droite (le facteur de régression est supérieur à 0,996 dans tous les cas) dont l'équation est indiquée sur chaque graphique.

L'expression de  $A_{MC}$  (équation (3.12)) dont on connaît la valeur d'après l'ajustement, permet ensuite de calculer la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  :

$$\gamma = \frac{A_{MC} V_m \phi}{4\pi} \quad (3.21)$$

Les incertitudes sur les grandeurs  $\gamma$  et  $\phi$  sont déterminées à partir des courbes obtenues pour les valeurs limites de  $A_{MC}$  permettant d'ajuster une courbe expérimentale.

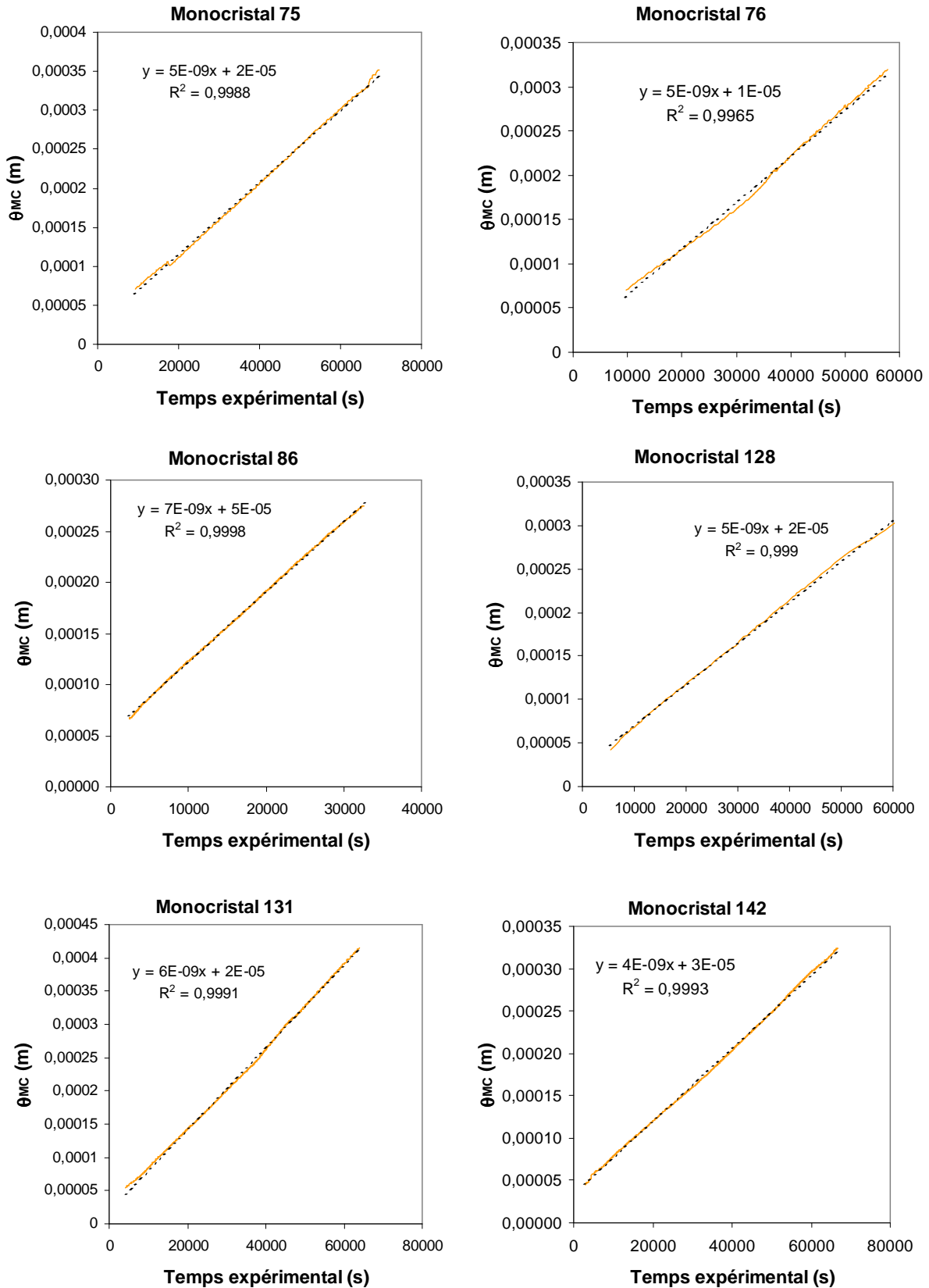


Figure 3.13 : Représentation de la grandeur  $\theta_{MC}$  en fonction du temps expérimental  $t$  pour les six monocristaux.

Le tableau 3.3 rassemble les valeurs du paramètre  $A_{MC}$ , de la réactivité de croissance  $\phi$  et de la fréquence surfacique de germination  $\gamma$ , ainsi que les incertitudes pour chacune de ces grandeurs.

<i>Monocristal</i>	$A_{MC} (x10^{11})$	$\phi (x10^{-5} mol.m^{-2}.s^{-1})$	$\frac{\Delta\phi}{\phi}$	$\gamma (nb \text{ de germes}.m^{-2}.s^{-1})$	$\frac{\Delta\gamma}{\gamma}$
75	37±1	7,36±0,17	2,3 %	1374±69	5,0 %
76	66,0±0,5	8,93±0,21	2,3 %	2975±107	3,6 %
86	48±2	10,08±0,20	2,0 %	2634±98	3,7 %
128	70±1	7,45±0,19	2,6 %	2629±72	2,7 %
131	48±1	9,67±0,19	2,0 %	2401±54	2,2 %
142	49±1	7,32±0,18	2,5 %	1688±30	1,8 %

**Tableau 3.3 : Valeurs de  $A_{MC}$ ,  $\phi$  et  $\gamma$  avec leurs incertitudes pour six monocristaux.**

Pour les six monocristaux, les incertitudes sur les deux grandeurs caractéristiques sont du même ordre de grandeur (en moyenne de 2,3 % pour la réactivité surfacique de croissance et 3,2 % pour la fréquence surfacique de germination).

L'écart maximum entre les valeurs de la réactivité surfacique de croissance  $\phi$  et la valeur moyenne ( $8,47.10^{-5} mol.m^{-2}.s^{-1}$ ) est d'environ 19%, ce qui est raisonnable étant donnée la reproductibilité expérimentale. Le processus de croissance apparaît donc comme étant bien déterminé par les variables expérimentales : température et pression de vapeur d'eau.

Concernant les valeurs obtenues pour la fréquence surfacique de germination  $\gamma$ , elles varient d'un monocristal à un autre, jusqu'à 40% autour d'une valeur moyenne (2283 germes. $m^{-2}.s^{-1}$ ). Une des hypothèses du modèle étant que  $\gamma$  reste constant au cours du temps, le bon accord entre la courbe expérimentale et la courbe calculée pour un monocristal donné montre que cette fluctuation est très dépendante de la nature du monocristal. Comme la germination a lieu à la surface, ce résultat montre que chaque monocristal a ses propres caractéristiques vis-à-vis de ce processus. Ceci n'est pas surprenant car il est généralement admis que le processus de germination peut être favorisé par la présence d'états de surface particuliers. Les fluctuations observées peuvent donc être rapprochées d'états de surface différents d'un monocristal à l'autre, tels que les plans cristallographiques, les arêtes entre faces cristallines et les défauts de surface.

### *3.1.5 Conclusion sur la modélisation des courbes cinétiques*

---

---

Nous avons utilisé les mêmes hypothèses afin de décrire le comportement d'une poudre ou d'un monocristal unique, ces hypothèses étant une germination aléatoire en surface suivie de la croissance isotrope des germes vers l'intérieur du solide initial, cette croissance étant limitée par une étape d'interface interne.

Les ajustements des courbes du modèle sur les courbes expérimentales obtenues lors de la déshydratation des poudres en conditions isothermes et isobares pour différentes pressions de vapeur d'eau ont permis de déterminer les variations de la réactivité surfacique de croissance et de la fréquence surfacique de germination avec la pression de vapeur d'eau. Nous avons mis en évidence pour ces deux grandeurs, un effet analogue à l'effet Smith-Topley. Cet effet n'avait pas pu être montré directement à l'aide des courbes de vitesse expérimentales obtenues pour différentes pressions de vapeur d'eau (chapitre 2, Figures 2.28 et 2.29).

Le bon accord entre la courbe expérimentale et la courbe calculée pour chaque monocristal signifie que la fréquence surfacique de germination et la réactivité surfacique de croissance sont constantes au cours de la réaction.

De plus, les valeurs de la réactivité surfacique de croissance  $\phi$  sont reproductibles pour tous les monocristaux, ce qui montre que  $\phi$  est bien déterminée par les conditions de température et de pression imposées. En revanche, la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  varie d'un monocristal à l'autre, ce qui suggère qu'elle dépend d'autres facteurs tel que l'état de surface des monocristaux.

## 3.2 Relation entre la fréquence de germination $\gamma$ et le temps de latence

Nous avons vu au chapitre 2, paragraphe 2.4 que la courbe de perte de masse obtenue lors de la déshydratation d'un monocristal présente un temps de latence propre à chaque monocristal. De plus, nous venons de voir au paragraphe 3.1.4 qu'il est possible de déterminer à l'aide d'un modèle une fréquence surfacique de germination pour chaque monocristal. Nous allons maintenant établir une relation entre ces deux grandeurs à l'aide d'un modèle de germination-croissance isotrope adapté au début de la réaction.

Cette partie a été réalisée grâce à la participation de M. SOUSTELLE du centre SPIN de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne.

### 3.2.1 Détermination de $\gamma$ à partir des temps de latence

Afin de déterminer une relation entre la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  et le temps de latence mesuré expérimentalement  $t_s$ , nous allons utiliser le modèle de germination – croissance isotrope décrit précédemment, au voisinage de l'origine des temps.

Si l'on considère que la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  et la réactivité surfacique de croissance  $\phi$  sont constantes au cours du temps, alors la relation générale s'écrit d'après (1.52) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\phi\gamma}{n_0} \int_0^t S_L(\tau) \cdot s_p(t, \tau) d\tau \quad (3.22)$$

où  $S_L(\tau)$  est la surface libre de germination et  $s_p(\tau, t)$  est l'aire interfaciale.

L'intégration se fait généralement à partir du temps  $t = 0$ . Or nous supposons que le premier germe ne se forme qu'à l'instant  $t = \tau_0$  (la différence entre  $t = 0$  et  $t = \tau_0$  est négligeable si l'ensemble de la courbe est calculé mais ne l'est plus au voisinage de l'origine). L'expression (3.22) devient alors :

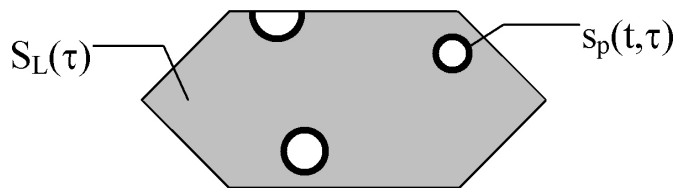
$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\phi\gamma}{n_0} \int_{\tau_0}^t S_L(\tau) \cdot s_p(t, \tau) d\tau \quad (3.23)$$

Afin de pouvoir calculer cette intégrale, nous considérerons qu'étant très près de l'origine des degrés d'avancement, le recouvrement entre les germes en train de croître à  $t$  peut être

négligé. La relation générale peut ainsi être facilement utilisée, il suffit de connaître les expressions de  $S_L(\tau)$  et de  $s_p(t, \tau)$ .

Nous nous plaçons dans l'hypothèse d'un développement interne isotrope dans une réaction dont la vitesse est limitée par une étape d'interface interne (ce qui correspond à la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté).

Il faut donc évaluer les deux aires (la surface libre de germination  $S_L(\tau)$  entre la phase solide initiale et la phase gazeuse, et l'aire interfaciale  $s_p(t, \tau)$  entre les deux phases solides, représentées sur la Figure 3.14) qui figurent sous le signe somme afin de pouvoir calculer l'expression (3.23) de la vitesse de réaction.



**Figure 3.14 : Représentation de la surface libre  $S_L(\tau)$  en gris et de la surface interfaciale  $s_p(t, \tau)$  en trait épais pour un monocristal.**

Pour cela, deux approximations sont faites : une pour l'aire de l'interface interne et l'autre pour l'aire de la surface libre.

### 3.2.1.a L'aire de l'interface interne $s_p(t, \tau)$

Nous prendrons l'expression pour un plan. A l'instant  $t$ , le rayon  $r_i$  d'un germe né à l'instant  $\tau$  est égal à :

$$r_i = \phi V_m (t - \tau) \quad (3.24)$$

L'expression de l'aire interfaciale devient alors :

$$s_p(t, \tau) = s_i = 2\pi r_i^2 = 2\pi \phi^2 V_m^2 (t - \tau)^2 \quad (3.25)$$

Nous examinerons au paragraphe 3.2.3.a si cette relation peut être conservée pour une autre forme géométrique et en particulier des grains sphériques.

### 3.2.1.b La surface libre de germination $S_L(\tau)$

Nous considèrerons dans un premier temps qu'aux tous premiers instants, la surface transformée étant due aux germes formés entre  $\tau_0$  et  $\tau$ , l'aire  $S_L(\tau)$  est pratiquement égale à la surface initiale du grain :

$$S_L \approx s_0 \quad (3.26)$$

Nous examinerons également au paragraphe 3.2.3.b si cette approximation est acceptable en calculant une expression plus exacte.

### 3.2.1.c L'expression de la vitesse de réaction

Ces deux aires étant déterminées, la vitesse de réaction peut alors être calculée à partir des relations (3.23) , (3.25) et (3.26) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{2\pi\phi^3 V_m^3 \gamma s_0}{V_0} \frac{(t - \tau_0)^3}{3} \quad (3.27)$$

où  $V_0$  est le volume initial du grain.

En intégrant l'expression (3.27) par rapport au temps, il vient pour l'expression du degré d'avancement :

$$\alpha = \frac{\pi\phi^3 V_m^3 \gamma s_0}{6V_0} (t - \tau_0)^4 \quad (3.28)$$

A partir de cette dernière l'équation, il est possible d'exprimer la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  en fonction du temps de latence expérimental  $t_s$  et de la date d'apparition du premier germe  $\tau_0$ , en appliquant (3.28) au cas où  $\alpha = \alpha_s$  pour  $t = t_s$  :

$$\gamma = \frac{6\alpha_s}{\pi\phi^3 V_m^3} \frac{V_0}{s_0 (t_s - \tau_0)^4} \quad (3.29)$$



Ainsi, en traçant pour une valeur donnée de  $\alpha_s$  la courbe représentant  $\gamma$  en fonction de  $\frac{V_0}{\phi^3 (t_s - \tau_0)^4 s_0}$ , on doit obtenir une droite de pente  $\frac{6\alpha_s}{\pi V_m^3}$ .

### 3.2.1.d La détermination de $\tau_0$

En combinant les relations (3.27) et (3.28), il vient :

$$\left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha=\alpha_s} = 4 \frac{\alpha_s}{(t_s - \tau_0)} \quad (3.30)$$

La date d'apparition du premier germe s'exprime donc en fonction du temps  $t_s$ , du degré d'avancement  $\alpha_s$  atteint au temps  $t_s$  et de la vitesse de la réaction à ce moment  $t_s$  par :

$$\tau_0 = t_s - \frac{4\alpha_s}{\left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha=\alpha_s}} \quad (3.31)$$

Mathématiquement, cela revient à considérer que la dérivée quatrième du degré d'avancement est la première dérivée non nulle et qu'elle est la même aux deux instants  $\tau_0$  et  $t_s$ . Ainsi les développements de Taylor au voisinage de  $\tau_0$  du degré d'avancement et de la vitesse, limités au premier terme non nul, s'écrivent :

$$\alpha_s = \frac{(t_s - \tau_0)^4}{4!} \left( \frac{d^4 \alpha}{dt^4} \right)_{\tau_0} \quad (3.32)$$

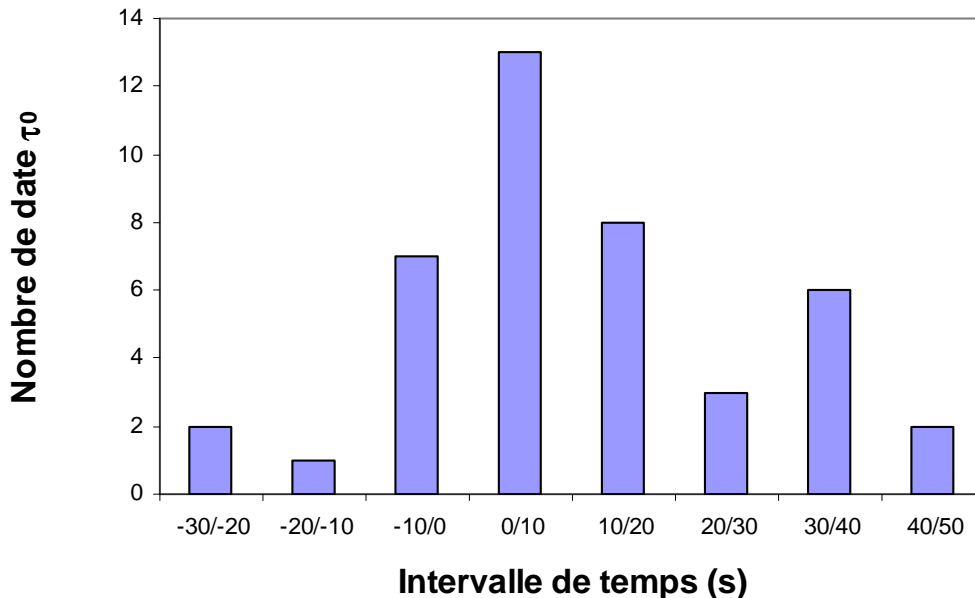
et

$$\left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha=\alpha_s} = \frac{(t_s - \tau_0)^3}{3!} \left( \frac{d^4 \alpha}{dt^4} \right)_{\tau_0} \quad (3.33)$$

Les équations (3.32) et (3.33) permettent de retrouver l'expression (3.30).

En utilisant la relation (3.31), nous pouvons calculer la date d'apparition du premier germe  $\tau_0$  pour tous les monocristaux. Afin d'avoir une meilleure précision sur la détermination de la

pente  $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha=\alpha_s}$ , nous avons choisi la valeur  $\alpha_s = 0,004$ . Le temps  $t_s$  correspond alors au temps nécessaire pour que la réaction atteigne un degré d'avancement égal à 0,004. La Figure 3.15 montre la distribution des dates  $\tau_0$  ainsi calculées pour les monocristaux déshydratés à 80°C sous une pression de vapeur d'eau de 2,6 hPa.



**Figure 3.15 : Distribution des dates  $\tau_0$  calculées pour les monocristaux déshydratés à 80°C sous une pression de vapeur d'eau de 2,6 hPa.**

La distribution des dates  $\tau_0$  obtenues à l'aide de l'expression (3.31) pour une pression de vapeur d'eau de 2,6 hPa est centrée autour du temps 0. Cela signifierait que le premier germe apparaît très rapidement dès l'établissement des conditions expérimentales de température et de pression de vapeur d'eau.

La présence de temps négatifs peut avoir deux raisons :

- l'erreur sur la détermination de la pente  $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha=\alpha_s}$
- la réaction commence avant le temps  $t_0 = 0$  que l'on considère, c'est-à-dire au moment où les conditions de température et de pression sont établies. Nous avons vu au paragraphe 2.3.1 que la température est fixée à 80°C quand la pression de vapeur d'eau est au-dessus de la pression d'équilibre à cette température. La pression est ensuite abaissée à la pression d'expérience à l'aide d'une pompe primaire, puis fixée à l'aide d'un ballon d'eau thermorégulée, comme le montre la Figure 2.26. On peut donc

penser que les premiers germes apparaissent quand la pression de vapeur d'eau est abaissée (c'est-à-dire dans la zone hachurée de la Figure 2.26), et non au temps  $t_0 = 0$  quand la pression est fixée à la valeur de l'expérience, ce qui ne pourrait être décelé sur la courbe de perte de masse.

Les Figures 3.16 et 3.17 représentent les distributions des dates  $\tau_0$  calculées à l'aide des expériences réalisées à 80°C et sous des pressions de vapeur d'eau de 3,6 hPa et 4,6 hPa respectivement.

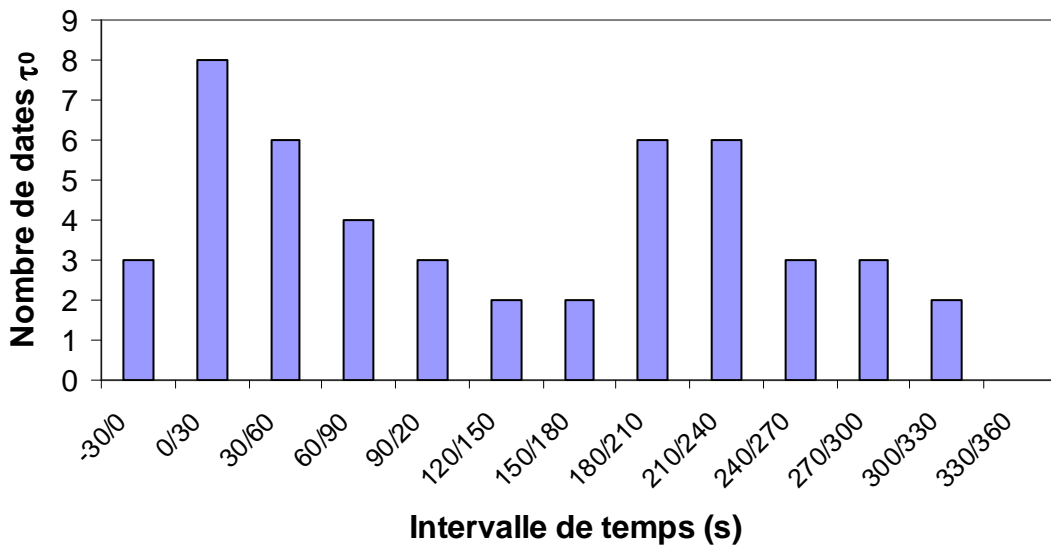


Figure 3.16 : Distribution des dates  $\tau_0$  calculées pour les monocristaux déshydratés à 80°C sous une pression de vapeur d'eau de 3,6 hPa.

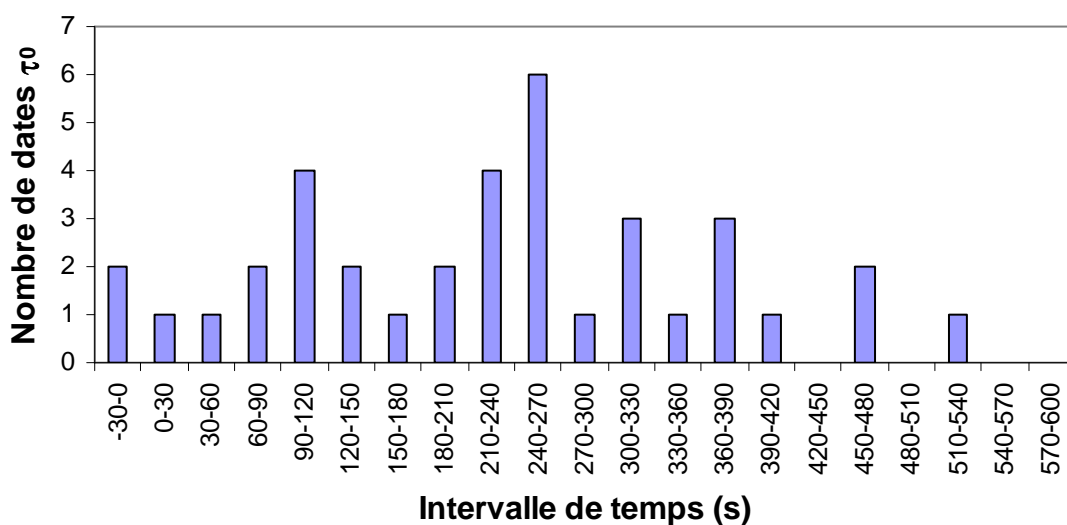


Figure 3.17 : Distribution des dates  $\tau_0$  calculées pour les monocristaux déshydratés à 80°C sous une pression de vapeur d'eau de 4,6 hPa.

La Figure 3.18 regroupe les distributions de dates  $\tau_0$  calculées à partir de la relation (3.31) pour les trois conditions expérimentales.

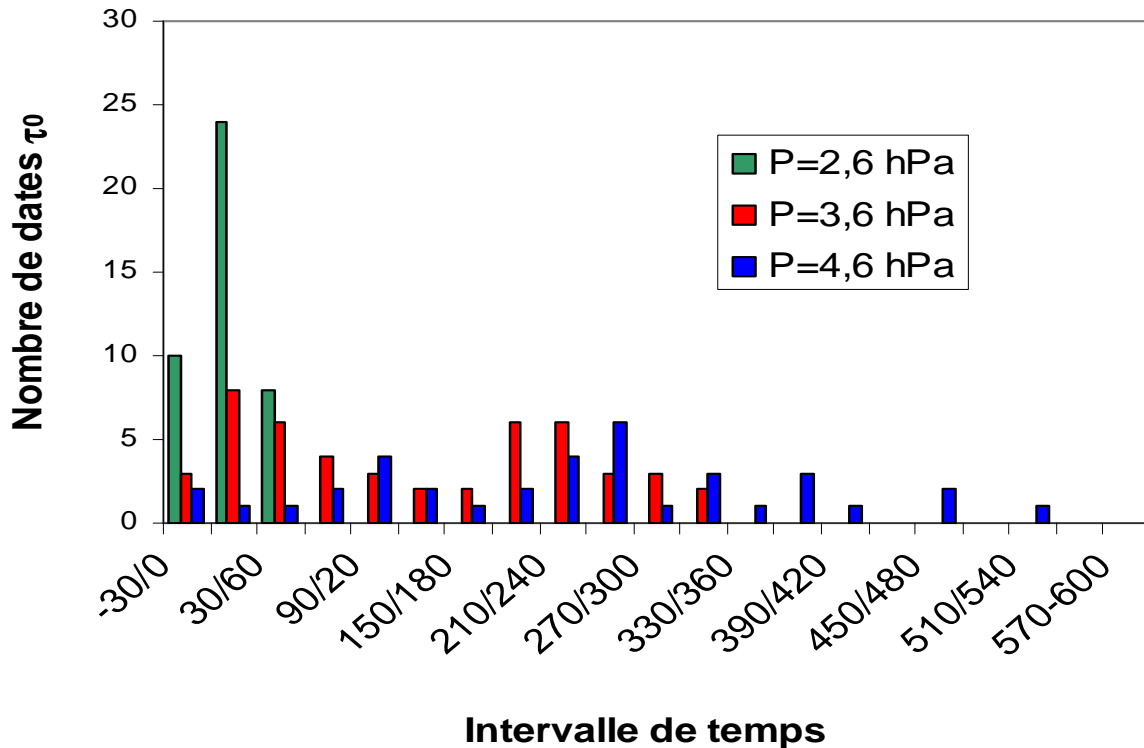


Figure 3.18 : Comparaison des dates  $\tau_0$  calculées pour différentes pressions de vapeur d'eau.

Quand la pression de vapeur d'eau augmente, la forme de la distribution change : à 2,6 hPa, elle est unimodale, alors qu'elle est bimodale à 3,6 hPa et 4,6 hPa. Ce résultat est semblable à celui obtenu pour les distributions de  $t_s$ , présentées au chapitre 2, paragraphe 2.4.3. Une explication de ce phénomène pourrait être liée au lieu préférentiel où se déroule la germination. Les images réalisées au microscope électronique à balayage environnemental (cf. paragraphe 2.2.3) ont montré que plus la pression de vapeur d'eau est grande, plus les germes ont tendance à apparaître au milieu des faces du monocristal, alors que pour une pression faible, les arêtes du monocristal semblent être les emplacements préférentiels pour l'apparition des germes. Nous pouvons donc penser que la pression de vapeur d'eau joue un rôle important sur le lieu préférentiel d'apparition des germes. Ainsi, la probabilité pour que le premier germe apparaisse sur une face augmenterait avec la pression de vapeur d'eau, au détriment des germes apparaissant sur les arêtes. Statistiquement, cela se traduit par deux pics de distribution des dates  $\tau_0$  au lieu d'un seul, le premier correspondant à la germination sur les arêtes.

### 3.2.2 Validation expérimentale

Afin de vérifier la relation (3.29) entre la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  et la date d'apparition du premier germe  $\tau_0$ , nous utilisons les valeurs obtenues pour les six monocristaux dont les courbes de vitesse ont été modélisées au paragraphe 3.2. La Figure 3.19 représente la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  en fonction de  $\frac{V_0}{s_0\phi^3(t-\tau_0)^4}$  pour ces six monocristaux, ainsi que les incertitudes sur  $\gamma$  (données dans le tableau 3.2) et sur l'expression  $\frac{V_0}{s_0\phi^3(t-\tau_0)^4}$  (l'erreur sur ce terme est calculée dans l'annexe G et estimée à 10% pour chaque monocristal). La droite obtenue (avec un facteur de régression supérieur à 0,93) a une pente de  $3,06 \cdot 10^{10}$ . D'après la relation (3.29), le coefficient directeur de cette droite devrait être égal à  $\frac{6\alpha_s}{\pi V_m^3}$ , soit  $3,00 \cdot 10^{10}$ .

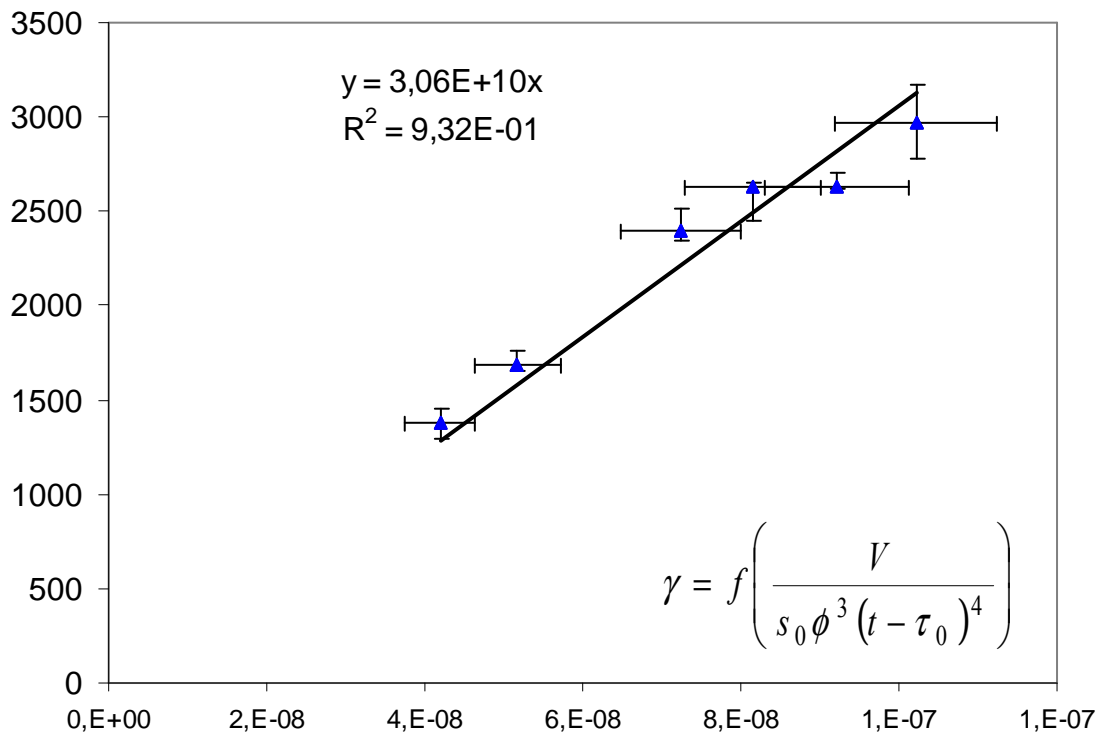


Figure 3.19 : Représentation de la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  en fonction de

$\frac{V}{s_0\phi^3(t-\tau_0)^4}$  pour les six monocristaux de sulfate de lithium monohydraté.

Il devrait donc être possible de déterminer la valeur de  $\gamma$  pour un monocristal donné à partir du temps de latence  $t_s$  puisque la réactivité surfacique de croissance  $\phi$  est considérée comme invariante d'un monocristal à l'autre. Nous l'avons fait pour les monocristaux déshydratés à 80°C sous une pression de vapeur d'eau de 2,6 hPa, en utilisant la valeur moyenne de  $\phi$  déterminée pour les six monocristaux dont les courbes ont été modélisées, soit  $\phi = 8,47.10^{-5}$  mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. Les résultats pour  $\gamma$  sont compris entre 795 germes.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> et 4895 germes.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>, (avec une valeur moyenne de 2073 germes.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> pour 42 monocristaux), ce qui confirme les conclusions du paragraphe 3.1.4.b : la valeur de la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  est très dépendante du monocristal considéré et particulièrement de l'état de surface de celui-ci.

### 3.2.3 Vérification des approximations

Nous allons maintenant revenir sur les deux approximations que nous avons faites sur l'aire de l'interface interne et sur la surface libre de germination.

#### 3.2.3.a L'aire de l'interface interne

Elle a été déterminée pour un échantillon plan. Si le grain était sphérique de rayon initial  $r_0$ , et en notant  $\Omega$  l'angle solide sous lequel on voit le secteur sphérique (Figure 3.20), l'aire de l'interface interne est :

$$s_i = \Omega r^2 \quad (3.34)$$

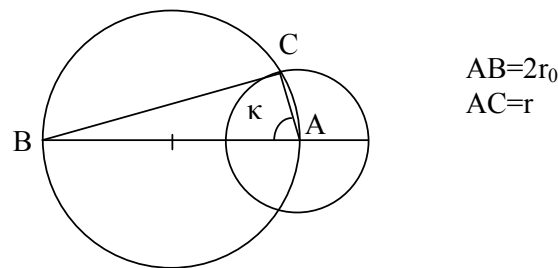


Figure 3.20 : Croissance isotrope d'un germe sur un grain sphérique

Dans le triangle ABC, nous avons la relation suivante :

$$\cos \kappa = \frac{AC}{AB} = \frac{r}{2r_0} \quad (3.35)$$

L'angle solide est donc égal à :

$$\Omega = 2\pi(1 - \cos \kappa) = 2\pi \left( 1 - \frac{r}{2r_0} \right) \quad (3.36)$$

Dans notre cas, la vitesse de déplacement de l'interface interne est égale à [Sou06] :

$$\frac{dr_i}{dt} = \phi V_m \quad (3.37)$$

Par intégration entre 0 et r pour t compris entre  $\tau$  et t, le rayon du germe r est égal à :

$$r = \phi V_m (t - \tau) \quad (3.38)$$

Avec les relations (3.34), (3.36) et (3.38), l'aire de l'interface interne s'écrit alors :

$$s_p(t, \tau) = s_i = 2\pi\phi^2 V_m^2 (t - \tau)^2 \left[ 1 - \frac{\phi V_m (t - \tau)}{2r_0} \right] \quad (3.39)$$

L'approximation retenue (équation (3.25)) revient donc à considérer :

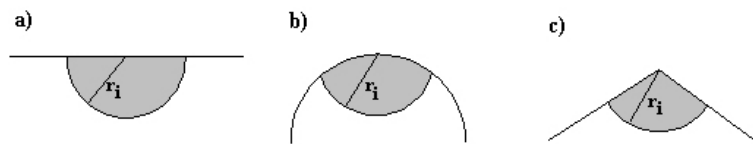
$$\frac{\phi V_m (t_s - \tau_0)}{2r_0} \ll 1 \quad (3.40)$$

En faisant ce calcul pour les six monocristaux (tableau 3.4), nous pouvons conclure que la relation (3.29) est valable également pour des échantillons sphériques.

<i>Monocristal</i>	$\frac{\phi V_m (t_s - \tau_0)}{2r_0}$
75	0,058
76	0,055
86	0,069
128	0,052
131	0,041
142	0,055

**Tableau 3.4 : Vérification de l'hypothèse sur l'aire de l'interface interne.**

Puisque cette relation est valable pour des échantillons plans (Figure 3.21a) et pour des échantillons sphériques (Figure 3.21b), cela suggère qu'elle est également valable pour un échantillon formé par l'intersection de deux faces (Figure 3.21c), quel que soit l'angle entre ces deux faces.



**Figure 3.21 : Représentation de l'interface interne (en gris) pour différentes formes de surface a) plan, b) sphère et c) angle.**

### 3.2.3.b La surface libre de germination

La deuxième approximation concerne la valeur de la surface libre pour la germination. Pour examiner cette approximation, nous allons calculer une valeur de  $S_L$  plus proche de la réalité en considérant que ce qui fait diminuer  $S_L$  entre deux instants est le grossissement des germes préalablement formés.

La variation de la surface libre entre deux instants  $t$  et  $t + dt$  sera donc donnée par le produit du nombre de germe existant au temps  $t$  et de leur augmentation de surface entre ces deux instants, soit :

$$-\frac{dS_L}{dt} = 2\pi\gamma\phi^2 V_m^2 \int_{\tau_0}^t S_L(\tau)(t-\tau)d\tau \quad (3.41)$$

Nous allons déterminer une solution approchée de cette équation intégralo-différentielle. Pour cela, nous poserons une approximation qui consiste à prendre pour  $S_L$  la valeur de  $s_0$  sous le signe somme, soit :

$$-\frac{dS_L}{dt} \approx 2\pi\gamma\phi^2 V_m^2 s_0 \int_{\tau_0}^t (t-\tau)d\tau \quad (3.42)$$

et par intégration, la surface libre de germination s'écrit :

$$S_L = s_0 \left[ 1 - \frac{\pi}{3} \gamma\phi^2 V_m^2 (t - \tau_0)^3 \right] \quad (3.43)$$

Ainsi en comparant les équations (3.26) et (3.43), cette approximation revient à poser :

$$\frac{\pi}{3} \gamma\phi^2 V_m^2 (t - \tau_0)^3 \ll 1 \quad (3.44)$$

En faisant ce calcul pour les six monocristaux (tableau 3.5), nous pouvons conclure que l'hypothèse de prendre comme surface libre de germination la surface initiale du grain est justifiée pour notre modèle aux faibles degrés d'avancement.

<i>Monocristal</i>	$\frac{\pi}{3} \gamma\phi^2 V_m^2 (t - \tau_0)^3$
75	0,010
76	0,016
86	0,013
128	0,014
131	0,015
142	0,011

**Tableau 3.5 : Vérification de l'hypothèse sur la surface libre de germination.**

Les deux hypothèses faites pour le calcul de la vitesse de réaction pour des petits degrés d'avancement sont donc justifiées, ce qui valide la relation (3.29).



### *3.3 Conclusions sur la modélisation macroscopique de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté*

---

---

Les observations de monocristaux de sulfate de lithium monohydraté en cours de déshydratation, en surface ou dans le volume de ceux-ci, nous ont permis de mettre en évidence que la réaction se déroulait par germination-croissance. La germination a lieu aléatoirement à la surface du solide initial, puis la croissance se fait de manière isotrope et est dirigée vers l'intérieur du solide initial.

Ces observations nous ont permis de choisir un modèle, basé sur les mêmes hypothèses que celles du modèle de Mampel. Les courbes cinétiques ont été calculées numériquement par la méthode de Monte-Carlo, en prenant en compte la géométrie en plaquette hexagonale spécifique de  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Pour chaque simulation, les dimensions du monocristal étudié sont prises en compte. Ces courbes sont paramétrées à l'aide d'un seul paramètre du modèle, dont la détermination permet d'obtenir deux grandeurs cinétiques pour chaque monocristal : la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  (nombre de germes. $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et la réactivité surfacique de croissance  $\phi$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Les résultats obtenus sur poudre pour différentes pressions de vapeur d'eau mettent en évidence la présence d'un effet analogue à l'effet Smith-Topley : lorsque la pression de vapeur d'eau augmente, la réactivité surfacique de croissance diminue, augmente puis diminue à nouveau, alors la fréquence surfacique de germination diminue, marque un palier puis diminue à nouveau.

Les résultats obtenus pour six monocristaux différents montrent que les valeurs de la réactivité de croissance  $\phi$  sont du même ordre de grandeur pour tous les monocristaux. En revanche la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  peut varier d'un facteur supérieur à 2 d'un monocristal à l'autre.

Dans le modèle de Mampel (et dans le modèle de germination et croissance anisotrope), les grandeurs cinétiques  $\phi$  et  $\gamma$  sont considérées comme étant dépendantes uniquement de la température et de la pression.

Les expériences menées ici étant réalisées en condition isotherme et isobare, ces deux grandeurs devraient alors être constantes pour tous les monocristaux. Si cela semble être le cas pour la réactivité de croissance, il n'en est pas de même pour la fréquence surfacique de germination. En effet, celle-ci semble également dépendre du cristal lui-même.

Néanmoins, le bon accord entre les courbes cinétiques calculées et expérimentales laisse penser que la fréquence surfacique de germination reste constante durant toute la transformation d'un monocristal.

Cela signifierait donc que le processus de germination est très dépendant de l'état de surface des monocristaux, c'est-à-dire les orientations cristallographiques, les arêtes entre faces cristallines et les défauts de surface.

Nous avons vu que les incertitudes dues à la simulation par la méthode Monte-Carlo sont du même ordre de grandeur pour la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  et la réactivité surfacique de croissance  $\phi$ .

Néanmoins, des travaux précédents sur poudre [Bou98, Per02] ont montré les difficultés de quantifier précisément le processus de germination, et ont notamment mis en évidence l'incertitude élevée existant lors de la détermination de la fréquence surfacique de germination à l'aide des modèles de transformation, en tenant compte de la reproductibilité expérimentale. Le fait qu'il existe une forte dispersion des valeurs de la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  obtenues pour les monocristaux déshydratés isolément (dans les mêmes conditions de température et de pression) peut être l'explication des fortes incertitudes relevées sur poudre [Bou98, Per02].

Finalement, un modèle de germination-croissance isotrope a été développé pour des degrés d'avancement faibles, c'est-à-dire pour lesquels la surface libre de germination peut être considérée comme la surface initiale du monocristal et pour lesquels il n'y a pas de recouvrement de germes. Ce modèle permet donc de décrire le début de la réaction et conduit à une relation entre la fréquence surfacique de germination  $\gamma$ , le temps de latence mesuré expérimentalement et la date d'apparition du premier germe pour chaque monocristal. Cette relation peut être adaptée à une forme quelconque de monocristal, et pourrait être utilisée pour déterminer la valeur de la fréquence surfacique de germination à partir des temps de latence expérimentaux.

Dans un dernier chapitre, nous allons nous intéresser plus particulièrement à la germination, en utilisant une approche microscopique de ce processus.

# **CHAPITRE 4**

-

## **APPROCHE MICROSCOPIQUE DE LA GERMINATION**

Nous allons maintenant aborder la germination du point de vue microscopique, d'une part à travers la théorie classique de germination et d'autre part à l'aide d'un modèle de germination. Certains paramètres nécessaires à ce dernier modèle seront déterminés au moyen de simulations atomiques du sulfate de lithium monohydraté. Enfin, nous comparerons les résultats du modèle de germination avec les temps de latence expérimentaux obtenus lors de la déshydratation des monocristaux de sulfate de lithium monohydraté.

### ***4.1 Aspects théoriques***

---

L'aspect microscopique de la germination peut être traité de différentes manières : nous allons tout d'abord adapter la théorie classique de la germination à notre système de décomposition thermique d'un solide. Nous verrons ensuite un modèle de germination, développé en collaboration avec le département 3MI de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, dont le but est de déterminer la date d'apparition du premier germe dans des conditions données.

#### ***4.1.1 La théorie classique de germination***

---

Nous avons vu dans le premier chapitre (paragraphe 1.2) que la théorie classique de la germination (connue sous le nom de CNT d'après « Classical Nucleation Theory ») est fréquemment employée pour modéliser des réactions hétérogènes comme les précipitations à partir de solutions (liquides pour les cristallisations et solides pour les matériaux). Elle permet notamment de déterminer le flux de germination  $J^{\text{ST}}$  et le temps de latence  $\tau$ .

Nous allons l'adapter à notre réaction de déshydratation du sulfate de lithium monohydraté, c'est-à-dire à une transformation d'une phase solide en une autre phase solide.

Nous aurons besoin de considérer des défauts en solution dans le solide initial. Ces défauts (des lacunes d'eau dans le cas de la déshydratation) peuvent se regrouper afin de former des agrégats (un agrégat est alors un domaine de sulfate de lithium monohydraté comportant des lacunes d'eau). Lorsqu'un de ces agrégats atteint la taille critique, la phase anhydre précipitera, le réarrangement des atomes étant considéré comme instantané.

Afin d'utiliser la théorie classique de germination, il faut commencer par calculer l'enthalpie libre de formation d'un agrégat contenant  $n$  lacunes d'eau.

#### ***4.1.1.a Enthalpie libre de formation des agrégats***

Nous considérons un agrégat à deux dimensions. Dans notre cas, le système est constitué du solide réactif (le sulfate de lithium monohydraté), d'un agrégat solide (le sulfate de lithium anhydre) et d'une phase fluide (la vapeur d'eau).

Nous avons vu au premier chapitre que l'enthalpie libre de formation d'un agrégat s'écrit comme la somme d'un terme de volume et d'un terme de surface. Le terme volumique est proportionnel à la sursaturation et au nombre de constituants présents dans l'agrégat, le terme surfacique dépend du nombre de constituants en périphérie de l'agrégat et de l'énergie libre d'interaction entre deux constituants. L'enthalpie libre de formation d'un agrégat contenant  $n$  défauts s'écrit alors :

$$\Delta G_n = -n \frac{RT \ln S}{N_A} - L_n \sigma \quad (4.1)$$

où  $S$  est la sursaturation,  $n$  le nombre de lacunes de l'agrégat,  $L_n$  est le nombre de lacunes en périphérie d'un agrégat contenant  $n$  lacunes, et  $\sigma$  est l'énergie libre d'interaction entre deux lacunes voisines.

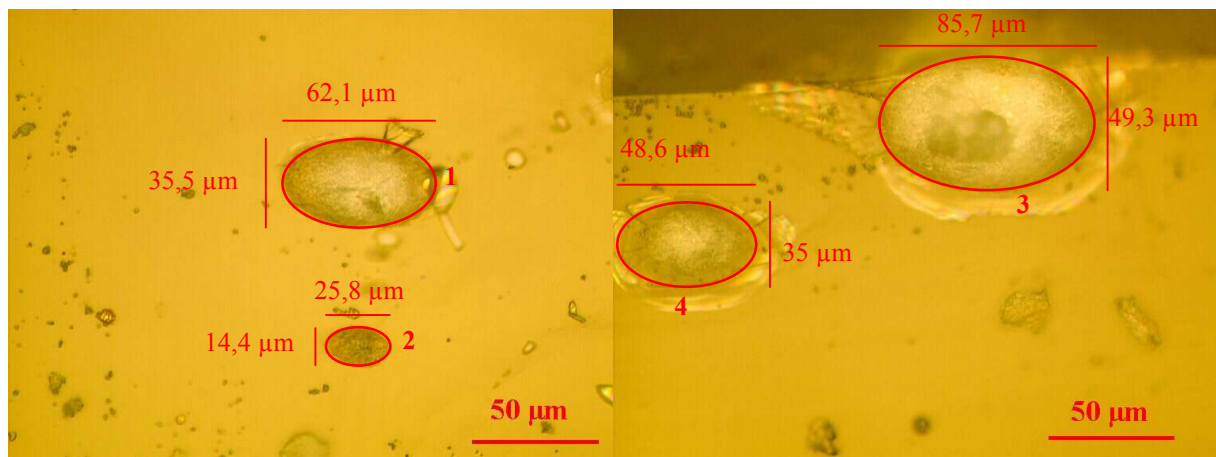
Comme nous l'avons vu au chapitre 2, paragraphe 1.1.2, le sulfate de lithium monohydraté appartient au système monoclinique, ce qui implique un faible degré de symétrie et une certaine anisotropie dans ce solide. L'interaction entre proches lacunes dépend donc du plan cristallographique considéré ainsi que de la direction considérée. Un calcul rigoureux conduirait à examiner toutes les directions sur toutes les faces cristallines du monocristal pour le calcul du terme surfacique  $L_n \sigma$ , tout en séparant les différents sites selon leur place à la périphérie de l'agrégat. Un tel calcul demande de connaître de nombreux paramètres, non

seulement l'environnement d'une lacune sur chacune des faces cristallines et le potentiel d'interaction de chacune de ces lacunes avec leurs plus proches voisins dans toutes les directions, mais également la forme exacte d'un agrégat et l'environnement d'une lacune en périphérie de cet agrégat selon son emplacement.

La forme de l'agrégat peut être déterminée de deux manières : la première est mathématique et consiste à dénombrer les configurations possibles que peuvent adopter les agrégats à partir de l'énergie d'un agrégat de taille  $n$  et de l'entropie de configuration ; la deuxième est probabiliste à partir d'un algorithme de Monte-Carlo thermodynamique qui permet d'obtenir les états d'énergie minimale et les probabilités de configuration.

Nous avons choisi de simplifier le calcul en utilisant une énergie d'interaction moyenne, en considérant que tous les sites ont le même environnement et en considérant que l'agrégat n'a pas une forme prédéfinie.

Afin de connaître la variation du périmètre d'un agrégat  $L_n$  en fonction du nombre  $n$  de lacunes d'eau, nous utilisons des images en microscopie optique d'un monocristal de sulfate de lithium monohydraté, déshydraté à  $\alpha = 0,05$ . La Figure 4.1 représente quatre domaines de sulfate de lithium anhydre. Ces quatre domaines sont de forme elliptique, les dimensions des axes principaux sont reportées sur la Figure 4.1 et dans le tableau 4.1.



**Figure 4.1 : Images de quatre domaines de sulfate de lithium anhydre sur un monocristal.**

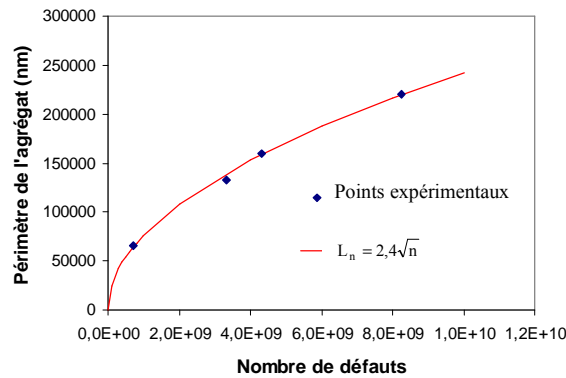
A l'aide de ces données expérimentales, nous pouvons calculer l'aire et le périmètre de chacune des ellipses. Une approximation est nécessaire ici : nous considérons que ces ellipses de sulfate de lithium anhydre sont des domaines de sulfate de lithium monohydraté comportant des lacunes d'eau.

Nous verrons au paragraphe 4.2.4 de ce chapitre qu'une lacune d'eau dans le sulfate de lithium monohydraté représente une surface  $40,36 \text{ \AA}^2$  ; nous en déduisons donc le nombre de lacunes présentes dans chacune des ellipses. Le tableau 4.1 rassemble ces valeurs.

<i>Ellipse</i>	<i>Grand axe a (nm)</i>	<i>Petit axe b (nm)</i>	<i>Aire (<math>\mu\text{m}^2</math>)</i>	<i>Nombre de lacunes</i>	<i>Périmètre (nm)</i>
1	62100	35500	1736	$4,31 \cdot 10^9$	159000
2	25800	14400	291	$7,23 \cdot 10^8$	65000
3	85700	49300	3318	$8,23 \cdot 10^9$	219000
4	48600	35000	1336	$3,31 \cdot 10^9$	133000

**Tableau 4.1 : Aire et périmètre des quatre ellipses de la Figure 4.1.**

Il est ainsi possible de tracer le périmètre d'un agrégat et la longueur du grand axe  $a$  en fonction du nombre de défauts qui composent cet agrégat (Figure 4.2).



**Figure 4.2 : Périmètre  $Z_n$  de l'agrégat (nm) en fonction du nombre de lacunes  $n$ .**

Afin d'obtenir une expression analytique de la fonction  $Z_n$  (en nm), les points expérimentaux ont été ajustés par une fonction de type  $Z_n = a\sqrt{n}$ . La fonction  $Z_n = 2,4\sqrt{n}$  est en très bon accord avec l'expérience. Le nombre  $L_n$  de lacunes en périphérie de l'agrégat s'écrit comme le rapport entre le périmètre  $Z_n$  de l'agrégat et la contribution linéaire d'une lacune d'eau à ce périmètre. Pour calculer cette contribution, nous considérons un carré de surface équivalente à celle du rectangle représentant une lacune d'eau. La contribution linéaire d'un site vaut alors  $\sqrt{0,4036}$  soit 0,63 nm.  $L_n$  est donc égal à  $3,8\sqrt{n}$ .

L'expression (4.1) de l'enthalpie libre de formation d'un agrégat contenant  $n$  lacunes devient donc :

$$\Delta G_n = -n \frac{RT \ln S}{N_A} - 3,8\sqrt{n}\sigma \quad (4.2)$$

où l'énergie libre d'interaction entre lacunes voisines  $\sigma$  est négative.

La fonction  $\Delta G_n = f(n)$  admet un maximum égal à :

$$\Delta G^* = \frac{(1,9\sigma)^2}{kT \ln S} \quad (4.3)$$

pour la taille critique :

$$n^* = \left( \frac{1,9\sigma}{kT \ln S} \right)^2 \quad (4.4)$$

#### 4.1.1.b Flux stationnaire de germination

Le flux stationnaire de germination est donné par :

$$J^{st} = \frac{Z\beta^* N^{eq}(n^*)}{N_{site}} \quad (4.5)$$

où  $Z$  est le facteur de Zeldovitch,  $N^{eq}(n^*)$  est le nombre d'agrégats de taille  $n = n^*$  et  $\beta^*$  est la fréquence d'attachement d'un défaut à un agrégat de taille  $n = n^*$ .

Le facteur de Zeldovitch  $Z$ , qui permet de tenir compte des fluctuations de taille au voisinage de la taille critique, défini par l'expression (1.19) est égal à :

$$Z = \left[ \frac{1}{2\pi kT} \frac{(RT \ln S)^3}{2N_A^3 (1,9\sigma)^2} \right]^{1/2} \quad (4.6)$$

La distribution d'agrégats de taille critique à l'équilibre est donnée par l'expression (1.28), soit dans notre cas :

$$N^{eq}(n^*) = N_{site} \exp\left(-\frac{(1,9\sigma)^2 N_A}{RT \ln S}\right) = N_{site} \exp\left(-\frac{(1,9\sigma)^2}{(kT)^2 \ln S}\right) \quad (4.7)$$

La fréquence d'attachement d'un défaut à un agrégat contenant  $n$  défauts est égale à :

$$\beta_n^{ads} = L_n t_0^{-1} \exp\left(\frac{\Delta G_n - \Delta G_{n+1}}{2kT}\right) \quad (4.8)$$

où  $L_n$  est le nombre de sites disponibles à la périphérie d'un agrégat de taille  $n$ .

Pour la taille critique, cette fréquence d'attachement s'écrit d'après (4.4) et (4.8):

$$\beta^* = \beta_{n=n^*}^{ads} = 3,8t_0^{-1} \sqrt{n^*} = 3,8t_0^{-1} \frac{1,9\sigma N_A}{RT \ln S} \quad (4.9)$$

A l'aide des relations (4.5), (4.6), (4.7) et (4.9), le flux de germination peut être exprimé par :

$$J^{st} = 1,9t_0^{-1} \left(\frac{\ln S}{\pi}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{(1,9\sigma)^2}{(kT)^2 \ln S}\right) \quad (4.10)$$



### 4.1.1.c Détermination de l'interaction moyenne entre lacunes

Dans l'expression (4.10), nous ne connaissons ni la fréquence  $t_0^{-1}$ , ni l'énergie libre d'interaction  $\sigma$  entre deux lacunes voisines. Nous allons donc utiliser les valeurs de la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  que nous connaissons afin de déterminer l'énergie libre d'interaction moyenne entre lacunes.

L'expression (4.10) devient :

$$\sigma = -\frac{1}{1,9} \sqrt{-(kT)^2 \ln S \ln \left( \frac{J^{st}}{1,9t_0^{-1}} \sqrt{\frac{\pi}{\ln S}} \right)} \quad (4.11)$$

$J^{ST}$  est un flux de germination, c'est-à-dire un nombre de germes par unité de temps. Pour six monocristaux, nous connaissons la valeur de la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  (déterminée au chapitre 3, paragraphe 3.1.4.b) qui représente un nombre de germes par unité de temps et par unité de surface. Afin d'être homogène avec le flux de germination utilisé avec la CNT, nous prendrons le produit de la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  par la surface initiale  $s_0$  de chaque monocristal :  $J^{ST} = \gamma s_0$ .

Nous ne connaissons pas de valeur pour la fréquence de saut  $t_0^{-1}$  dans le cas de la molécule d'eau à la surface du sulfate de lithium monohydraté. En première approximation et en l'absence d'autres données numériques, nous utiliserons la valeur utilisée par Berthier et al. dans le cas d'un atome d'argent sur une surface de cuivre [Ber04a], soit  $t_0^{-1} = 2,7 \cdot 10^6$  Hz.

Dans le cas d'une décomposition de solide, la sursaturation est égale au rapport entre la pression de vapeur d'équilibre  $P^0(T)$  et de la pression d'expérience  $P(T)$ , soit :

$$S = S(P, T) = \frac{P^0(T)}{P(T)} \quad (4.12)$$

Nos expériences de déshydratation ont été réalisées à 80°C (353 K). A cette température, la pression d'équilibre de la réaction est 93,3 hPa. Nos expériences ayant été réalisées sous une pression de vapeur d'eau de 2,6 hPa, la sursaturation  $S$  vaut 35,88.

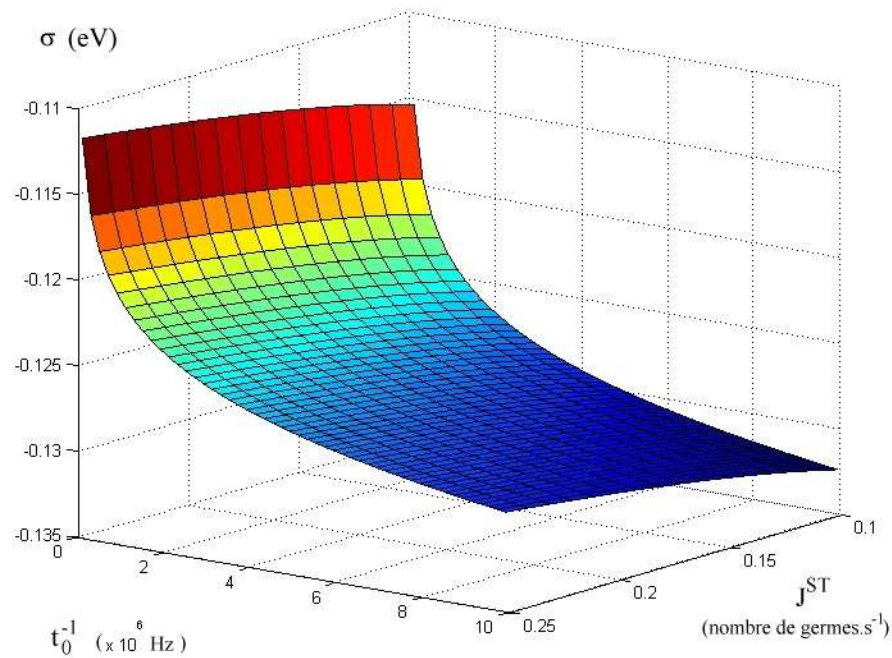
En utilisant les valeurs de la fréquence surfacique de germination déterminées pour six monocristaux, il est possible de calculer  $\sigma$ . Le tableau 4.2 rassemble ces six valeurs de  $\sigma$  ainsi que celles de la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  et de la surface initiale des monocristaux.

Grain	$\gamma$ (nombre de germe. $s^{-1}.m^{-2}$ )	Surface initiale du monocristal $s_0$ ( $m^2$ )	$\sigma$ (eV)
75	1374	$8,76.10^{-5}$	-0.127
76	2975	$6,17.10^{-5}$	-0.126
86	2634	$7,06.10^{-5}$	-0.126
128	2629	$7,11.10^{-5}$	-0.126
131	2401	$8,48.10^{-5}$	-0.125
142	1688	$9,99.10^{-5}$	-0.126

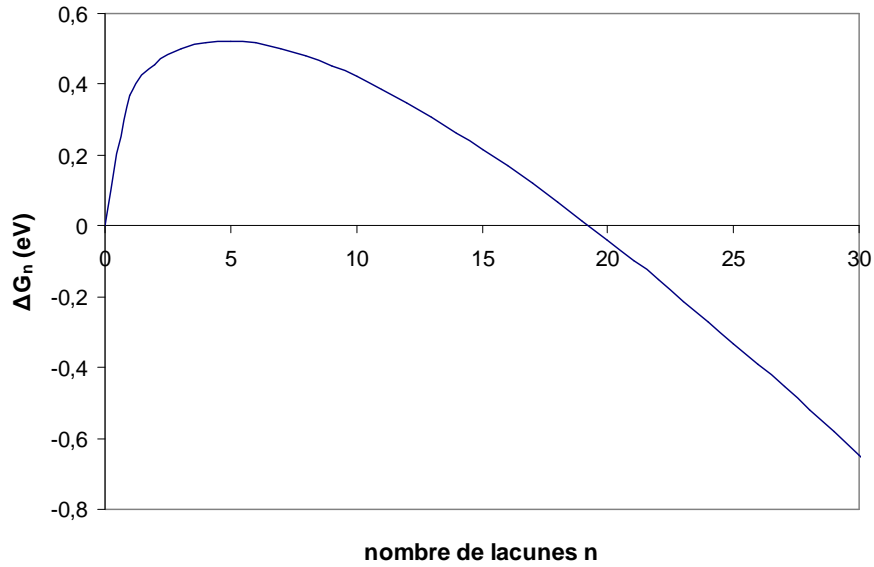
Tableau 4.2 : Valeurs de l'énergie libre  $\sigma$  pour six monocristaux.

Les différentes valeurs de  $\sigma$  obtenues étant très proches, nous retenons la valeur moyenne de  $-0,126$  eV.

La Figure 4.3 représente l'énergie  $\sigma$  en fonction du flux de germination et de la fréquence  $t_0^{-1}$ . Cette nappe met en évidence une sensibilité de  $\sigma$  à  $t_0^{-1}$  d'autant plus importante que  $t_0^{-1}$  est faible (variation de 18% quand  $t_0^{-1}$  varie de  $10^5$  à  $10^7$  Hz). En revanche, la valeur de  $\sigma$  dépend peu de  $J^{ST}$  (variation de 3% quand  $J^{ST}$  varie de 0,1 à 0,25 germes. $s^{-1}$ ).

Figure 4.3 : L'énergie libre d'interaction  $\sigma$  en fonction du flux de germination  $J^{st}$  et de la fréquence  $t_0^{-1}$ .

Connaissant  $\sigma$ , nous pouvons tracer (Figure 4.4) l'enthalpie libre de formation d'un agrégat de taille  $n$  en fonction du nombre de lacunes  $n$ , d'après l'équation (4.2).



**Figure 4.4 : Représentation de l'enthalpie libre de formation d'un agrégat contenant n lacunes en fonction de nombre de lacunes.**

L'équation (4.4) permet de calculer la taille critique pour les conditions expérimentales  $P(\text{H}_2\text{O})=2,6 \text{ hPa}$  et  $T=80^\circ\text{C}$  :  $n^* = 4,8$ . Comme ce nombre doit être entier, alors la taille critique est de 5 lacunes.

#### 4.1.1.d Le temps de latence

Le temps de latence, défini comme étant le temps nécessaire pour atteindre une concentration stationnaire d'agrégats de taille critique, est donné par [Soi00] :

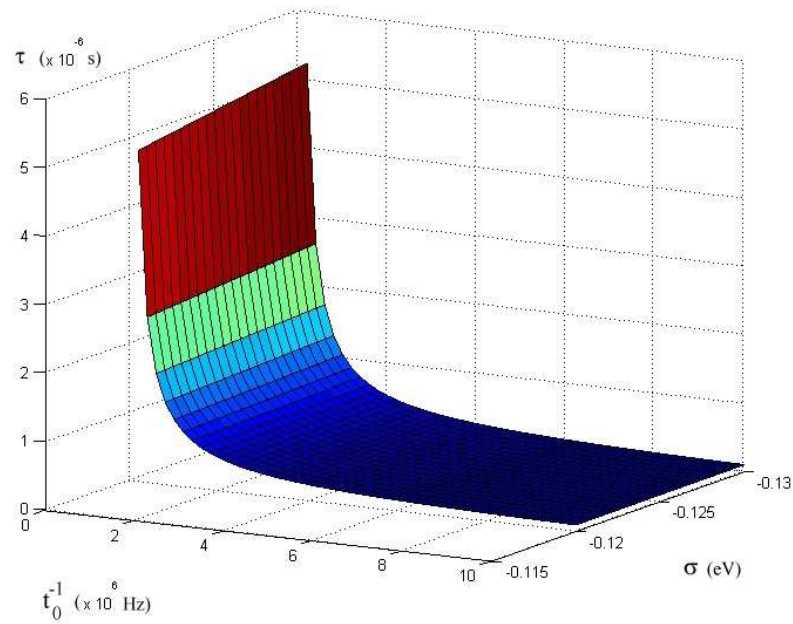
$$\tau = \frac{1}{\theta \beta^* Z^2} \quad (4.13)$$

où  $\theta$  est un facteur variant de 2 pour Feder [Fed66] à  $4\pi$  pour Wakeshina [Wak54].

Dans notre cas, à l'aide des relations (4.6) et (4.9), ce temps de latence s'écrit :

$$\tau = -\frac{2\pi\sigma}{\theta_0^{-1} kT (\ln S)^2} \quad (4.14)$$

Avec les valeurs  $\sigma = -0,126 \text{ eV}$  ( $= -2,01 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ ) et  $t_0^{-1} = 2,7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ , le temps de latence  $\tau$  varie entre  $0,6 \cdot 10^{-7} \text{ s}$  et  $3,7 \cdot 10^{-7} \text{ s}$  selon les valeurs de  $\theta$ . La Figure 4.5 (avec la valeur  $\theta=2$ ) montre que ce temps de latence est très sensible à la valeur de  $t_0^{-1}$ . Néanmoins, quelle que soit cette valeur de  $t_0^{-1}$ , la valeur de  $\tau$  calculée est très proche de 0 à l'échelle de la seconde.



**Figure 4.5 :** Le temps de latence  $\tau$  en fonction de la fréquence  $t_0^{-1}$  et de l'énergie libre d'interaction  $\sigma$ .

Ce temps de latence étant le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire, c'est-à-dire pour que la concentration d'agrégats de taille critique (donc de germes) soit constante, cela signifie que l'hypothèse de la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  supposée constante dans le modèle de Mampel est valable dès  $10^{-7}$  s après le début de l'expérience.

#### ***4.1.1.e Conclusions sur la théorie classique de germination***

Notre solide appartenant au système monoclinique, un calcul exact de la variation d'enthalpie libre de formation d'un agrégat demanderait de prendre en compte séparément chaque face cristalline d'un monocristal et chaque direction d'interaction sur chacune de ces faces dans l'expression de l'énergie d'interaction entre deux lacunes d'eau. Nous avons choisi de simplifier ce calcul en ne considérant qu'une valeur moyenne de l'interaction entre lacunes.

Nous avons ainsi obtenu l'expression du flux de germination en fonction de la fréquence de saut, de la sursaturation (et donc de la température et de la pression de vapeur d'eau) et de l'énergie d'interaction entre lacunes d'eau.

Le flux de germination étant relié à la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  déterminée au chapitre précédent, nous avons pu déterminer la valeur moyenne de l'énergie d'interaction, en faisant une approximation sur la fréquence de saut.

La théorie classique de germination permet également de déterminer un temps de latence pour atteindre l'état stationnaire, qui est de l'ordre de  $10^{-7}$  secondes, ce qui nous permet de justifier l'hypothèse selon laquelle la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  est constante dans le modèle de Mampel utilisé au chapitre précédent.

Nous allons maintenant exploiter un autre type de modèle de germination basé sur une approche probabiliste, qui permet de déterminer la date d'apparition du premier germe sur une surface monocristalline.

### *4.1.2 Le modèle de germination*

---

Un modèle de germination a été développé en collaboration avec Céline Helbert du département 3MI de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne. Ce modèle consiste à déterminer la date d'apparition du premier germe sur un monocristal dans des conditions de température et de pression données. Les détails mathématiques de ce modèle sont donnés dans la thèse de Céline Helbert [Hel05], nous ne présenterons ici que les principes généraux, ainsi que les paramètres nécessaires à son exploitation.

#### *4.1.2.a Le principe*

Le but de ce modèle est de déterminer la date d'apparition du premier germe sur une surface dans des conditions données. La création du germe se fait en plusieurs étapes : l'apparition de défauts (les précurseurs) puis la migration de ces défauts jusqu'à leur agrégation. Dans le cas de la déshydratation, les défauts sont les lacunes d'eau.

Le modèle de germination est donc basé sur une approche probabiliste microscopique et à deux dimensions. Il nécessite une discrétisation à la fois de l'espace et du temps. L'espace est discrétisé grâce à la structure cristallographique du sulfate de lithium monohydraté. Le temps est discrétisé arbitrairement. Néanmoins, le choix du pas de temps est tel que les processus d'apparition et de migration des défauts soient des processus élémentaires entre deux instants successifs.

La première étape du modèle est l'apparition des défauts (lacunes d'eau) à la surface du solide, ce qui correspond au départ de molécules d'eau dans la phase gazeuse. Cette création de défauts se fait de manière aléatoire dans l'espace et dans le temps.

Une fois apparu, le défaut a la possibilité de se déplacer sur la surface. Il peut changer de site par saut de proche en proche sur les sites voisins.

En plus de ce paramètre de migration, un paramètre  $\beta$  caractérise l'attraction des défauts entre eux. Cette attraction favorise l'agglomération des défauts jusqu'à ce qu'ils forment un germe.

La taille du germe (le nombre de défauts qui le constituent) et sa forme sont définies arbitrairement.

#### ***4.1.2.b Les paramètres du modèle***

Plusieurs paramètres interviennent dans ce modèle. Ainsi la discrétisation de la surface du monocristal sera déterminée à partir des données cristallographiques du solide : le choix d'un plan cristallographique nous permet de donner la forme et la taille d'un maillage capable de recouvrir toute la surface. Ainsi, la surface sera divisée en  $N=n*n$  sites d'aire  $s_0$ .

L'apparition des défauts se fait sur un site cristallographique, elle est régie par un paramètre  $\chi$  qui représente une fréquence surfacique d'apparition des défauts et qui s'exprime en nombre de défauts par unité de temps et par unité de surface. La probabilité pour qu'un défaut apparaisse sur un site entre deux instants séparés de  $\Delta t$  est :

$$p = 1 - \exp(-\chi s_0 \Delta t) \quad (4.15)$$

Plusieurs paramètres sont utilisés pour la migration des défauts sur la surface. Chaque défaut présent a la possibilité de migrer sur un site voisin (ou de rester sur place). Son déplacement va dépendre à la fois de la mobilité intrinsèque du défaut dans la structure et de l'attraction des défauts entre eux. La mobilité des défauts est à rapprocher du coefficient de diffusion d'une lacune d'eau à la surface du sulfate de lithium monohydraté ; dans le modèle, elle est caractérisée par la probabilité qu'a un défaut d'aller sur un site voisin ou de rester sur place. L'attraction des défauts entre eux est caractérisée par un paramètre  $\beta$ , qui représente le pouvoir attracteur d'un défaut.

Afin d'estimer certains de ces paramètres, des simulations atomiques ont été effectuées. Les résultats obtenus sont présentés dans le paragraphe suivant, puis nous verrons au paragraphe 4.3 les valeurs retenues pour le modèle de germination, ainsi que les résultats de ce modèle.

## 4.2 Simulations atomiques

Afin d'acquérir des données sur les énergies de création et d'interaction des lacunes d'eau dans le sulfate de lithium monohydraté, des calculs ont été menés au département de chimie du centre « School of Biomedical and Molecular Sciences » de l'Université du Surrey à Guildford, Angleterre, sous la supervision de M.S ISLAM et C.A.J. FISHER.

Les simulations du volume ainsi que la détermination de certains potentiels ont été réalisées à l'aide du programme GULP (General Utility Lattice Program) développé par Julian Gale [Gal97]. Les surfaces ont été modélisées grâce à un autre code : MARVIN (Minimisation And Relaxation of Vacancies and Interstitials for Neutral surfaces), développé par D.H. Gay et A.L. Rohl [Gay95].

Tous les calculs réalisés dans cette partie ont été faits à 0 K et sous vide, les programmes ne permettant pas de tenir compte d'une atmosphère gazeuse.

### 4.2.1 Le principe de la simulation

Il existe plusieurs revues détaillées des techniques de simulations, notamment celle donnée par Catlow [Cat87]. Ce paragraphe n'a donc pour but que de rappeler les principaux fondements de ces techniques afin de mieux comprendre les calculs réalisés dans ce travail.

Afin de calculer l'énergie d'un système à trois dimensions, il faudrait théoriquement tenir compte de toutes les interactions entre toutes les espèces présentes dans la cellule unitaire ainsi que ses répliques à l'infini.

L'expression la plus générale pour quantifier cette énergie pour un réseau statique est :

$$U_l = \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{ij} \Phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_{ijk} \Phi_{ijk}(r_{ijk}) + \dots \quad (4.16)$$

où les sommes font référence à toutes les paires d'ions  $i$  et  $j$ , ainsi qu'à tous les trios d'ions  $ijk$  dans le cristal. En principe, les termes comprenant un plus grand nombre d'ions peuvent être inclus, mais la pratique a montré qu'il est généralement inutile d'utiliser les sommes au-delà des termes à "trois éléments".

Il n'est évidemment pas possible de calculer les interactions à l'infini, il faut donc introduire des distances maximales auxquelles les interactions existeront. Ces interactions peuvent être divisées en deux catégories : les interactions à longue distance et les interactions à courte distance.

#### Interactions à longue distance :

L'énergie électrostatique est la somme des interactions coulombiennes entre les paires d'ions  $i$  et  $j$  séparés par la distance  $r_{ij}$  ( $\sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$ ). C'est le terme prépondérant de l'énergie totale, notamment pour les systèmes inorganiques. Il est donc important d'évaluer ce terme très précisément. Or cette somme présente une convergence lente. Afin de résoudre ce problème de convergence lente, le logiciel GULP utilise le principe de la sommation d'Ewald.

Ce principe revient à donner la transformée de Laplace de l'inverse de la distance, puis à séparer cette somme en deux séries rapidement convergentes, l'une dans l'espace direct, l'autre dans l'espace réciproque. D'un point de vue physique, cela revient à entourer chaque ion avec une distribution gaussienne de charge de signe opposé et de magnitude égale pour écranter les interactions (c'est la somme dans l'espace direct), et à ajouter une distribution de charge qui annule la précédente pour que le potentiel global soit identique à l'original (c'est la somme dans l'espace réciproque). Ces deux sommes convergent très rapidement. La distribution de la somme entre les deux espaces est contrôlée par un paramètre  $\eta$ , qui est choisi de manière à minimiser le nombre total de termes à évaluer dans les deux espaces.

#### Interactions à courte distance :

Les autres termes de l'équation font référence aux interactions à courte distance. Celles-ci incluent à la fois des forces répulsives dues au recouvrement des nuages électroniques des ions, ainsi que des forces attractives dues aux interactions dispersives (interactions des dipôles induits).

Les termes du type  $\Phi_{ij}(r_{ij})$  sont les contributions à "deux éléments" à l'énergie à courte distance. Ils varient uniquement avec la distance entre les paires d'ions et n'ont pas de composantes angulaires. Ils sont incontestablement les composants principaux de l'énergie à courte distance pour tous les systèmes ioniques et semi-ioniques.

Les termes à "trois éléments" du type  $\Phi_{ijk}(r_{ijk})$ , qui sont fonctions des coordonnées des trois atomes, sont connus pour avoir un effet significatif sur les propriétés vibrationnelles des



matériaux ioniques. Néanmoins leur contribution à l'énergie du réseau est faible (il faut tout de même noter que ces termes deviennent très importants quand les déviations des liaisons ioniques sont fortes).

Il existe différentes représentations des termes à « deux éléments »  $\Phi_{ij}(r_{ij})$ . Le programme GULP permet l'utilisation de cinq types de potentiel, qui sont regroupés dans le tableau 4.3.

Type de potentiel	Formules mathématiques	Unités
Buckingham	$A \exp\left(\frac{\rho}{r_{ij}}\right) - \frac{C}{r_{ij}^6}$	A en eV, $\rho$ en Å et C en eV.Å <sup>6</sup>
Lennard-Jones	$A r_{ij}^{-12} + B r_{ij}^{-6}$	A en eV.Å <sup>6</sup> et B en eV.Å <sup>6</sup>
Morse	$D \left\{ \left[ 1 - \exp(-a(r - r_0)) \right]^2 - 1 \right\}$	D en eV, a en Å <sup>-2</sup> et $r_0$ en Å
Harmonique	$\frac{1}{2} k (r - r_0)^2$	k en Å <sup>-2</sup> et $r_0$ en Å
Stillinger-Weber	$A \exp\left(\frac{\rho}{r - r_{\max}}\right) (B r^{-4} - 1)$	A en eV, $\rho$ en Å et B en Å <sup>4</sup>

**Tableau 4.3 : Fonctions représentant les interactions à « deux éléments » disponibles dans GULP.**

Le programme permet également de décrire les interactions à « trois éléments » (et les interactions de plus haut degré) à l'aide de différents types de potentiels. Nous ne retiendrons ici que celle qui est utilisée pour la modélisation du sulfate de lithium monohydraté, le potentiel harmonique pour trois éléments qui s'écrit :

$$V = \frac{1}{2} k (\theta - \theta_0)^2 \quad (4.17)$$

où k est une constante de ressort (en eV.rad<sup>-2</sup>),  $\theta_0$  est une constante angulaire (en °) et  $\theta$  est l'angle formé entre les trois éléments (en °).

Afin de modéliser le sulfate de lithium monohydraté à l'aide du programme GULP, les données cristallographiques (groupe, symétrie et positions des atomes) sont également nécessaires. Celles-ci proviennent des travaux de Smith, Peterson et Levy [Smi68] et ont été données dans le chapitre 2, paragraphe 2.1.2.

### 4.2.2 La modélisation du volume du sulfate de lithium monohydraté

Pour le calcul de l'énergie du réseau du sulfate de lithium monohydraté  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , la majorité des ions est traitée dans l'approximation de l'ion rigide, c'est-à-dire que la polarisation atomique n'est pas explicitement considérée. Seuls les ions oxygène des molécules d'eau (notées  $\text{O}_w$ ) sont traités selon le modèle des sphères (« shell model » – Figure 4.6), décrit par Dick et Overhauser [Dic58], où la charge est répartie entre le noyau et le nuage électronique (sans masse), les deux étant liés par un ressort harmonique de constante de raideur  $k$ . Le tableau 4.4 rassemble les valeurs des charges ainsi que les constantes de raideur utilisées pour chaque ion dans la modélisation du sulfate de lithium monohydraté.

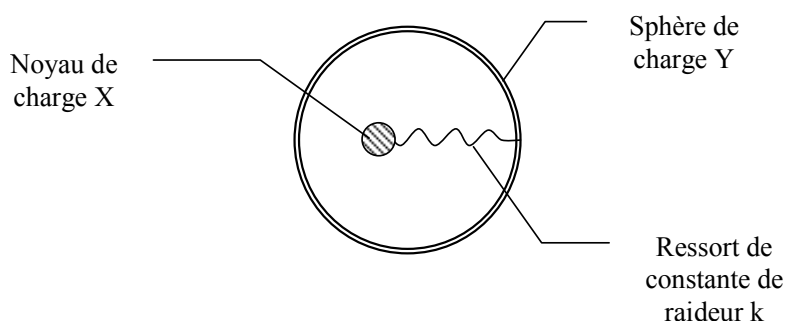


Figure 4.6 : Représentation schématique du modèle des sphères pour un ion.

<i>Atomes</i>	<i>Noyau</i>	<i>Nuage électronique</i>	<i>Constante de raideur k</i>
Li	+ 1.0	-	-
O	- 0.84	-	-
S	+ 1.36	-	-
$\text{O}_w$	+ 1.205	- 2.205	209.45 eV.Å <sup>-2</sup>
H	+ 0.4	-	-

Tableau 4.4 : Charge des ions dans le sulfate de lithium monohydraté ( $\text{O}_w$  représente l'oxygène dans les molécules d'eau, et O l'oxygène dans les groupes sulfates).

Le groupe sulfate est traité comme une molécule ionique, sans interactions coulombiennes intramoléculaires. Les interactions intramoléculaires (soufre-oxygène et oxygène-soufre-oxygène) sont décrites par un potentiel de Morse et un potentiel “trois éléments”. Un ensemble de potentiels adaptés à la modélisation du volume et de la surface de différents sulfates a été calculé par Allan et al. [All93] en ajustant avec les propriétés structurales et les constantes élastiques. Ces potentiels ont été transférés avec succès aux modélisations du

sulfate de baryum, du sulfate de strontium et du sulfate de calcium [Red98], ainsi qu'à la modélisation de l'hydratation du sulfate de calcium [Ada03]. D'autres valeurs de potentiels pour le groupe sulfate sont disponibles suite à un travail sur le sulfate de baryum [Wah02], mais le choix d'un potentiel harmonique pour les interactions S-O nous semble moins judicieux qu'un potentiel de Morse.

La molécule d'eau est traitée comme une molécule, sans interactions coulombiennes intramoléculaires. De même que pour le groupe sulfate, les interactions intramoléculaires (hydrogène-oxygène et hydrogène-oxygène-hydrogène) sont décrites par un potentiel de Morse et un potentiel "trois éléments". Les travaux sur l'hydratation du sulfate de calcium [Ada03] nous fournissent les valeurs de ces potentiels, ainsi que celles des interactions intermoléculaires, entre des atomes d'oxygène et d'hydrogène, entre des atomes d'oxygène de deux molécules d'eau, et entre un atome d'oxygène d'une molécule d'eau et un atome d'oxygène d'un groupe sulfate. Les valeurs des potentiels intramoléculaires de l'eau ( $O_w-H$ ,  $H-O_w-H$ ) ont été établies à partir d'une étude par dynamique moléculaire des interactions de l'eau avec les surfaces de MgO [deL98].

Les valeurs des potentiels pour les interactions Li-O et Li- $O_w$  ne sont pas disponibles, à notre connaissance, dans la littérature. En effet, celle-ci fournit notamment des valeurs de potentiels pour des interactions entre des ions lithium  $Li^{+1.0}$  et des ions oxygène  $O^{-2.0}$  [Amm99, Har98] ou  $O^{-1.2}$  [Sar04]. Dans notre cas, les ions oxygène des groupes sulfates ont une charge -0.84 et les ions oxygène des molécules d'eau ont une charge -0.8, les potentiels existant dans la bibliographie ne sont donc pas applicables. Les valeurs du tableau 4.5 pour les interactions Li-O et Li- $O_w$  proviennent d'ajustements effectués lors de cette étude à l'aide du programme GULP. Ces ajustements ont été réalisés à partir de valeurs de potentiels choisies arbitrairement qui ont été affinées afin d'obtenir des différences entre valeurs calculées et valeurs expérimentales les plus faibles possibles.

<i>Interaction</i>	<i>Potentiel</i>	<i>Valeurs</i>	<i>Distance d'interaction (Å)</i>	<i>Ref.</i>
O-O	Buckingham intermoléculaire	A = 103584.99 $\rho = 0.2000$ C = 25.93	0-20	[All93]
O-S	Morse intramoléculaire	D = 5.000 $\beta = 1.2000$ $r_0 = 1.5050$	0-1,8	[All93]
O-S-O	Potentiel harmonique	k = 15.000 $\theta_0 = 109.47^\circ$	1,8 1,8 3,2	[All93]
O <sub>w</sub> -H	Buckingham intermoléculaire	A = 396.27 $\rho = 0.2500$ C = 10.00	0-20	[Ada03]
O <sub>w</sub> -H	Morse intramoléculaire	D = 6.2037 $\beta = 2.2200$ $r_0 = 0.9240$	0-1,8	[Ada03]
O-O <sub>w</sub>	Buckingham	A = 57143.198491 $\rho = 0.22425$ C = 75.7018	0-20	[Ada03]
O <sub>w</sub> -O <sub>w</sub>	Lennard-Jones	A = 39344.98 B = 42.15	0-40	[Ada03]
O-H	Buckingham	A = 2481.27 $\rho = 0.05978$ C = 0	0-20	[Ada03]
H-O <sub>w</sub> -H	Potentiel harmonique	k = 4.1998 $\theta_0 = 108.69^\circ$	1,2 1,2 2,4	[Ada03]
Li-O <sub>w</sub>	Buckingham	A = 9258,30 $\rho = 0,19999$ C = 0	0-20	-
Li-O	Buckingham	A = 4787,60 $\rho = 0,19998$ C = 0	0-20	-

**Tableau 4.5 : Valeurs des potentiels utilisées pour chaque interaction dans le sulfate de lithium monohydraté (les unités sont celles du tableau 4.1).**

Dans le tableau 4.5, les distances d'interaction représentent l'intervalle dans lequel agissent les potentiels. Par exemple, pour les interactions O-O (1<sup>ère</sup> ligne du tableau), le programme tient compte de toutes les interactions entre atomes d'oxygène appartenant à différents groupes sulfate (les interactions au sein d'un groupe sulfate étant traitées par un potentiel intermoléculaire), et séparés d'une distance comprise entre 0 et 20 Å. La distance maximale d'interaction est ajustée de manière à ce que l'énergie totale du système ait convergé.

Dans les cas des potentiels "trois éléments", les trois nombres représentent les distances maximales d'interaction entre les trois atomes. Par exemple, pour les interactions O-S-O

(ligne 3 du tableau), le programme prend en compte les interactions qui ont lieu entre les atomes de soufre et d'oxygène séparés de moins de 1,8 Å, ainsi qu'entre les atomes d'oxygène séparés de moins de 3,2 Å (figure 4.7).

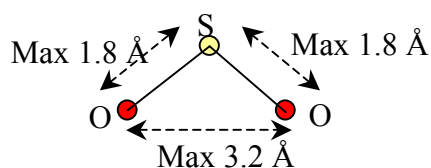


Figure 4.7 : Schéma des distances d'interactions pour un potentiel « trois éléments » O-S-O.

Le tableau 4.6 résume les paramètres structuraux obtenus lors de la modélisation du volume du sulfate de lithium monohydraté, ainsi que les valeurs comparatives par rapport aux valeurs expérimentales issues des travaux de Smith et al. [Smi68].

<i>Paramètres de mailles</i>	<i>Expérimentaux</i>	<i>Calculés</i>	<i>Différence (%)</i>
a (Å)	5,4537	5,4763	0,41
b (Å)	4,8570	4,8600	0,06
c (Å)	8,1714	8,1725	-0,01
$\beta$ (°)	107,37	108,10	0,68
V (Å <sup>3</sup> )	206,63	206,75	0,06

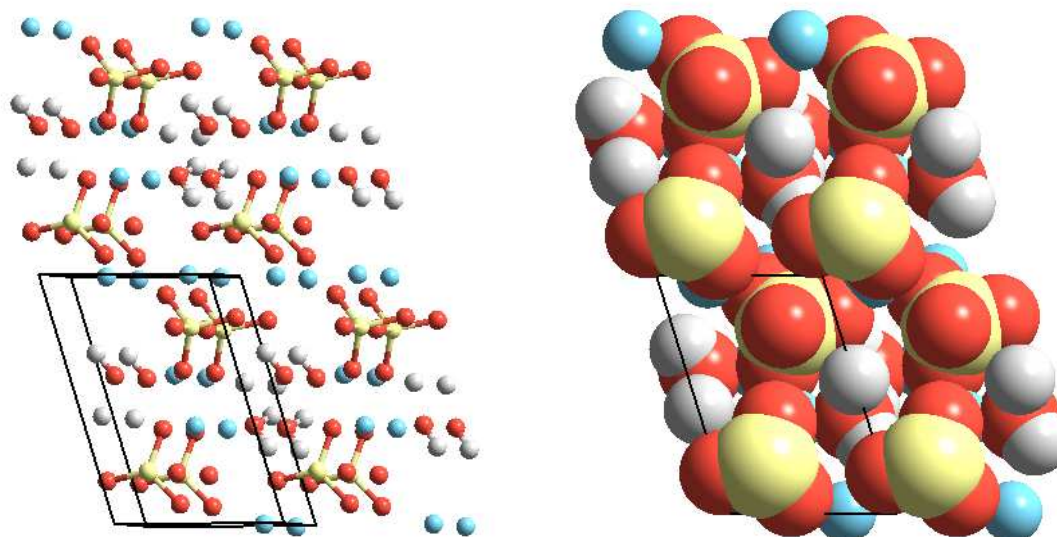
<i>Distances (Å)</i>	<i>Expérimentales</i>	<i>Calculées</i>	<i>Différence (%)</i>
Li-O	1,9118	1,9099	-0,10
	1,9582	1,9674	0,47
	1,9789	1,9708	-0,41
	1,9960	1,9833	-0,64
Li-Li	3,1537	3,1723	0,59
S-O	1,4552	1,4366	-1,28
	1,4647	1,4457	-1,30
	1,4797	1,4493	-2,05
O <sub>w</sub> -H	1,4836	1,4495	-2,30
	0,9190	0,9254	0,70
	0,9487	0,9300	-1,97

Tableau 4.6 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs obtenues par la simulation pour le sulfate de lithium monohydraté. Les distances sont les espacements interatomiques entre plus proches voisins.

Le faible écart entre les valeurs données par la simulation et les valeurs déterminées expérimentalement [Smi68] montrent un bon accord entre les structures expérimentale et simulée du volume du sulfate de lithium monohydraté. Les résultats des simulations valident le choix d'un potentiel de Morse pour décrire les interactions S-O. L'énergie de réseau du sulfate de lithium hydraté est -112 eV par maille cristallographique (soit deux unités de construction). Cette énergie correspond à l'énergie réticulaire qui est l'énergie de dissociation du cristal ionique en ses ions gazeux immobiles à l'infini les uns des autres. Elle permet de

déterminer la stabilité d'un solide ionique par rapport à ses constituants. Si elle ne peut pas être déterminée directement de manière expérimentale, elle peut être calculée à l'aide du cycle de Born-Haber [Sou90].

La Figure 4.8 représente le volume du sulfate de lithium modélisé par le programme GULP.



**Figure 4.8 : Représentation de la structure du sulfate de lithium monohydraté modélisé par le programme GULP (à gauche une structure écartée où tous les ions ont le même rayon, et à droite une structure compacte où les ions ont leur rayon de Van der Waals).**

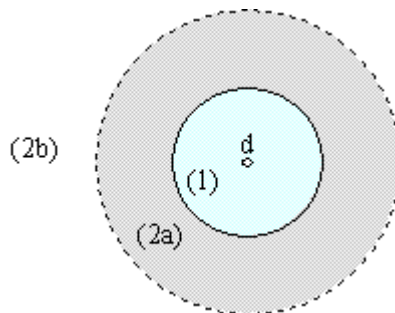
Nous avons également essayé de modéliser le sulfate de lithium anhydre. Mais les résultats obtenus sont loin d'être satisfaisants (les écarts entre valeurs expérimentales et valeurs calculées sont comprises entre 2 et 17%). Néanmoins, un examen attentif de la structure cristalline (à partir des données cristallographiques de Wyckoff [Wyc65]) a mis en évidence une distance entre des ions oxygène trop faible pour être physiquement acceptable. Cela nous laisse penser que les données cristallographiques sont peut-être erronées, ce qui expliquerait l'impossibilité de modéliser correctement le sulfate de lithium anhydre. Une étude complète par diffraction des rayons X du sulfate de lithium anhydre serait nécessaire afin de déterminer les positions exactes des atomes dans la structure, qui pourraient alors être entrées dans le programme GULP.

### 4.2.3 Les énergies de création des défauts dans le volume : défauts isolés et agrégats de défauts

Le volume du sulfate de lithium monohydraté étant correctement modélisé (les potentiels interatomiques choisis donnant des résultats satisfaisants), nous pouvons maintenant déterminer l'énergie de création d'un défaut dans ce volume. Le défaut qui nous intéresse dans le cadre du modèle de germination est la lacune d'eau.

La création d'une lacune d'eau revient à enlever une lacune d'eau du réseau et à la placer à l'infini. Les atomes autour de la lacune sont alors relaxés. L'énergie de création de la lacune d'eau est égale à la différence entre l'énergie du cristal avec le défaut et l'énergie du cristal parfait.

Afin de déterminer la relaxation des atomes du réseau autour du défaut, GULP utilise l'approche de Mott-Littleton [Mot38, Cat89], fondée sur la stratégie à deux régions. Le principe est le suivant : le volume est centré sur le défaut et divisé en deux régions sphériques, comme le montre la Figure 4.9. La région la plus proche du défaut (région 1) contient généralement entre 100 et 400 atomes, et chacun de ces atomes est simulé de façon atomique, c'est-à-dire de manière détaillée en considérant tous les potentiels interatomiques. Chaque coordonnée est ajustée jusqu'à ce que la configuration énergétique soit minimale (les procédures Newton-Raphson sont à nouveau utilisées). Une simulation atomique précise est nécessaire pour cette région 1 car les forces exercées par le défaut sur son entourage sont fortes. En revanche, les espèces plus éloignées du défaut, c'est-à-dire dans la région 2, subissent des forces plus faibles et sont traitées par des méthodes quasi-continues plus approximatives.



**Figure 4.9 : L'approche de Mott-Littleton pour le calcul de défauts**

« d » représente le défaut, (1) la région 1, (2a) la région 2 servant aux calculs et (2b) la région 2 suffisamment loin du défaut pour ne pas être considérée dans les calculs.

Afin de calculer l'énergie de création d'un défaut à l'aide de GULP, il faut donc ajuster les tailles des régions 1 et 2a de manière à ce que l'énergie ait convergé et soit stable.

Pour la création d'une lacune d'eau dans le volume du sulfate de lithium monohydraté, la région 1 a un rayon de 10 Å et la région 2a un rayon de 30 Å, ce qui correspond à 456 ions (qui seront donc relaxés précisément) dans la région 1 et 11553 ions dans la région 2a.

Dans le cristal de sulfate de lithium monohydraté, toutes les molécules d'eau n'ont pas le même environnement. Néanmoins, quel que soit le site choisi pour créer un lacune d'eau, l'énergie de création est comprise entre 13,796 et 13,802 eV. Nous ne retiendrons donc que la création d'une lacune d'eau dans le volume du sulfate de lithium monohydraté nécessite 13,80 eV.

A l'aide de l'option « *supercell* », le programme GULP permet d'étudier des cellules plus grandes, ce qui autorise à calculer les énergies d'agrégat de lacunes. Afin de déterminer la relaxation des espèces lors de la création de défaut, l'approche de Mott-Littleton est encore utilisée, le centre des régions étant cette fois le milieu géométrique des défauts formant l'agrégat.

Remarque : Pour des « *supercell* » de différentes tailles (2x2x2 et 3x3x3), l'énergie de création d'une lacune d'eau a été calculée et est égale à 13,80 eV, comme pour une cellule normale (1x1x1).

Plusieurs types de lacunes doivent donc être considérés. Il existe donc 5 agrégats différents comportant chacun 2 lacunes d'eau, selon la direction considérée.

Il est également possible d'envisager d'autres agrégats contenant un plus grand nombre de lacunes d'eau. Ont ainsi été considérés des agrégats de 3 lacunes d'eau, 4 lacunes d'eau (disposées soit en ligne soit en carré) et 6 lacunes d'eau (disposées en rectangle).

Nous avons donc étudié 9 agrégats différents constitués de lacunes d'eau. Pour déterminer l'interaction entre lacunes pour tous ces agrégats, nous choisissons la méthode employée notamment par l'équipe du professeur Saiful Islam [Kha98, Isl01] : l'énergie de liaison relative à l'ensemble des défauts dans l'agrégat est calculée à l'aide de la relation suivante :

$$E_{\text{liaison}} = E_{\text{agrégat}} - \sum_i E_{\text{défautseul}} \quad (4.18)$$

où  $E_{\text{agrégat}}$  est l'énergie de l'agrégat considéré et  $\sum_i E_{\text{défautseul}}$  est la somme de toutes les énergies des défauts considérés isolément.



Les résultats obtenus pour les agrégats de lacunes d'eau dans le volume du sulfate de lithium monohydraté sont rassemblés dans le tableau 4.7.

<i>Nombre de lacunes</i>	<i>Forme de l'agrégat</i>	<i>Energie de liaison <math>E_{\text{liaison}}</math> (eV)</i>
2	Ligne 1	0,01
2	Ligne 2	0,00
2	Ligne 3	0,00
2	Ligne 4	0,01
2	Ligne 5	-0,03
3	Ligne	-0,04
4	Ligne	-0,04
4	Carré	-0,05
6	Rectangle	-0,05

**Tableau 4.7 : Energie de liaison pour différents agrégats de lacunes d'eau dans le volume du sulfate de lithium monohydraté**

Pour les agrégats à deux lacunes d'eau, les formes « ligne 1 » à « ligne 5 » représentent des agrégats où la distance entre les deux lacunes est égale à 2,95Å, 4,86Å, 5,45Å, 8,17Å et 11,10Å respectivement. Pour les « lignes » de trois ou quatre lacunes d'eau, ces lacunes forment une ligne en zigzag, la distance entre ces lacunes étant 2,95 Å.

Ces résultats montrent des énergies de liaison très faibles quelle que soit la configuration considérée (nombre de lacunes et/ou forme de l'agrégat). Dans le cas de défauts chargés, il est assez fréquent que l'énergie de liaison soit comprise entre -1 et -2 eV, comme par exemple le cas de la paire  $Hg'_{Ca}V''_O$  dans le matériau orthorhombique  $LaGaO_3$  où l'énergie de liaison est -1,90 eV [Kha98]. Contrairement à une interaction entre des défauts chargés comme  $Hg'_{Ca}$  ou  $V''_O$ , l'interaction entre deux défauts neutres (deux lacunes d'eau dans notre cas) ne présente pas de caractère ionique. Les faibles valeurs obtenues ne conduisent pas à une conclusion affirmative quant à la stabilité relative des agrégats, néanmoins nous pouvons suggérer à la vue des résultats que les agrégats de deux lacunes sont les moins stables (l'énergie de liaison diminuant quand la distance entre les deux lacunes augmente). Puis quand l'agrégat possède trois lacunes ou plus, celui-ci va avoir une très faible tendance à s'agrandir (l'énergie de liaison diminuant quand la taille de l'agrégat augmente), les valeurs les plus fortes étant obtenues pour 4 et 6 lacunes. Ce résultat est à rapprocher de celui de la théorie classique de germination où la taille du germe critique était voisine de cinq lacunes.

#### 4.2.4 Modélisation des surfaces

---

Plusieurs programmes permettent de déterminer les énergies des surfaces d'un cristal. Chacun de ces programmes possède certaines caractéristiques propres et est donc adapté à différents types de calculs, les plus utilisés étant sans doute les codes MARVIN et METADISE (la dernière version de GULP – version 3.0 – prend en compte les systèmes à deux dimensions tels que les surfaces et les interfaces, mais cette nouvelle version n'est pas encore disponible au laboratoire de l'Université du Surrey). Le programme METADISE permet de calculer directement des énergies de création de défauts sur une surface. Néanmoins, il ne peut être utilisé pour la modélisation des surfaces du sulfate de lithium monohydraté. En effet, le code METADISE ne prend pas en compte les potentiels à « trois éléments », nécessaires à la modélisation des groupes sulfates et des molécules d'eau, comme nous l'avons vu au paragraphe 4.4.2. En revanche, le code MARVIN permet d'utiliser ces potentiels à « trois éléments », mais le calcul des énergies de création de défauts n'est pas direct (une solution a tout de même été envisagée, et elle sera expliquée au paragraphe 4.4.5). Nous avons donc choisi le code MARVIN (Minimisation And Relaxation of Vacancies and Interstitials for Neutral surface) pour déterminer la structure de différentes surfaces ainsi que les énergies de création de défauts.

Le programme MARVIN permet de calculer les énergies des différentes surfaces d'un cristal en considérant la relaxation des ions à proximité de cette surface. Les surfaces sont générées en clivant le volume du cristal selon le plan désiré.

Ce clivage de la surface dans un cristal ionique conduit à différents types de surface. Ces types ont été classés en trois catégories par Tasker [Tas79]. Les surfaces de type 1 sont des faces neutres avec une alternance de cations et d'anions. Les surfaces de type 2 sont constituées de plans chargés disposés symétriquement de manière à ce qu'il n'y ait pas de moment dipolaire perpendiculaire à la surface. Dans ces deux cas, les surfaces n'affectent pas les ions dans le volume et leur énergie reste finie. Les surfaces de type 3 sont chargées et il existe un moment dipolaire perpendiculaire à la surface. Bertaut [Ber58] a démontré que si ce moment dipolaire existe, alors l'énergie de surface est théoriquement infinie, ces surfaces ne peuvent donc pas exister sans la formation de défauts ou l'adsorption d'espèces étrangères. La figure 4.10 représente les trois types de surfaces de la classification de Tasker.

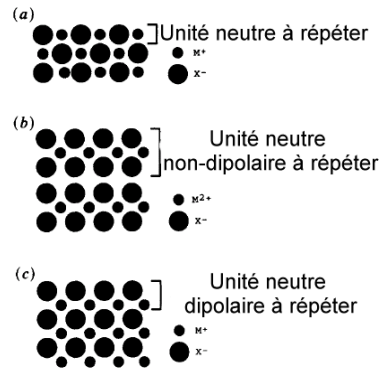


Figure 4.10 : Les trois types de surfaces selon Tasker.

a) type 1, b) type 2 et c) type 3 (schéma provenant de l'article [Par93]).

MARVIN utilise l'approche à deux zones (Figure 4.11), avec une limite planaire parallèle à la surface souhaitée, afin de calculer la relaxation de la surface : la région 1 contient les ions et les molécules les plus proches de la surface, ces éléments étant relaxés explicitement jusqu'à ce que leur énergie soit minimale, alors que les éléments de la région 2 sont fixés afin de représenter le réseau du volume. Lors de la simulation d'une surface, il faut donc augmenter la taille de la région 1 jusqu'à ce que l'énergie de surface obtenue soit stable.

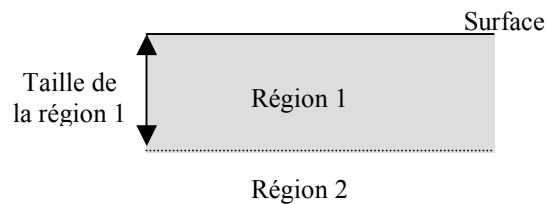


Figure 4.11 : Schéma de l'approche à deux zones utilisée par MARVIN.

Les valeurs des potentiels interatomiques utilisées dans MARVIN sont celles utilisées par GULP pour la modélisation du volume. Leur application à la modélisation des surfaces signifie que la charge et la polarisation des ions à la surface sont considérées comme étant les mêmes que dans le volume.

Nous avons choisi d'étudier certaines faces dont les indices de Miller sont petits (de  $-2$  à  $2$ ). Le choix a été fait à l'aide du diagramme DRX du sulfate de lithium monohydraté. Nous avons opté pour les faces présentant les raies de plus forte intensité. L'étude porte donc sur les faces (100), (001), (101), (-101), (102), (201), (20-1), (10-2), (012), (011), (110) et (111).

Deux paramètres sont importants lors de la modélisation d'une surface : la hauteur à laquelle le cristal est clivé (c'est-à-dire à laquelle les liaisons interatomiques sont coupées) et la taille des zones considérées. Pour chacune de ces surfaces, MARVIN permet de faire varier

la hauteur du clivage de manière à obtenir la surface la plus stable (et sans moment dipolaire perpendiculaire). L'influence de ce paramètre est donnée dans l'annexe H.

Les trois types de surface de la classification de Tasker sont obtenus. Nous pouvons ranger les surfaces du sulfate de lithium monohydraté en deux catégories :

- les surfaces dont l'indice de Miller  $k$  est égal à zéro : ces surfaces ne présentent pas de moment dipolaire perpendiculaire pour certaines valeurs de la hauteur de clivage,
- les surfaces dont l'indice de Miller  $k$  est différent de zéro : ces surfaces présentent un moment dipolaire perpendiculaire quel que soit la hauteur de clivage considérée.

Les surfaces (100), (001), (-101), (102), (201), (-102), (20-1), (10-2) et (101) ne présentent donc pas de moment dipolaire perpendiculaire à la surface (elles appartiennent toutes soit au type 1 soit au type 2 de la classification de Tasker), il est ainsi possible de calculer leurs énergies de surface avant et après relaxation.

La taille des régions est importante, principalement celle de la région 1. En effet, il faut qu'elle soit suffisamment grande pour que la surface n'ait plus d'influence sur les ions de la région 2. L'annexe H, paragraphe H.2 regroupe les valeurs de l'énergie selon la taille de la zone 1 pour différentes surfaces.

Au regard des énergies des surfaces relaxées, la surface (-101) possède la plus faible énergie, prédisant donc qu'elle est la surface la plus stable du cristal.

Les résultats des simulations ainsi que ceux obtenus par diffraction des rayons X pour des monocristaux seuls (chapitre 2, paragraphe 2.1.4) nous permettent de choisir la face (-101) comme étant la plus fréquente pour des monocristaux du sulfate de lithium. De plus, les études sur la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté selon une face cristallographique [Okh83, Okh89, Mod01] portent sur la face (-101).

La Figure 4.12 montre la face (-101) relaxée, qui nous intéresse plus particulièrement pour le modèle de germination. Ce résultat nous permet de choisir un pavage rectangulaire afin de recouvrir toute la surface (-101) du sulfate de lithium monohydraté, chaque rectangle ayant les dimensions  $4,860 \times 8,305 \text{ \AA}^2$ , et contenant une seule molécule d'eau, ainsi que deux atomes de lithium et un groupement sulfate comme le montre la figure 4.12.

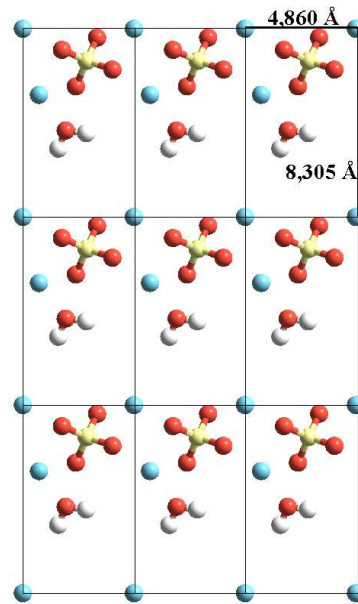


Figure 4.12 : Représentation de la face (-1 0 1) du sulfate de lithium monohydraté.

La relaxation des atomes à proximité de la surface varie de manière importante d'une surface à l'autre. L'annexe H, tableau H.1 regroupe les déplacements dans les trois directions des atomes les plus proches de la surface, pour les surfaces (100), (001), (-101) et (101).

Les surfaces ayant un indice de Miller  $k$  différent de zéro, à savoir les surfaces (111), (011), (110) et (012), présentent toutes un moment dipolaire perpendiculaire à la surface, et ce quelle que soit la valeur de la hauteur de clivage, ce qui rend leur énergie infinie.

Les surfaces de type 3 ne peuvent pas exister à l'état naturel car leur énergie est infinie. Dans un solide réel ces surfaces ne peuvent exister que si il y a adsorption de molécules ou création de défauts. Lors des simulations, il est possible dans certain cas de « reconstruire » la surface, c'est-à-dire de recréer ces molécules adsorbées ou ces défauts, afin d'annuler ce moment dipolaire perpendiculaire. Ce n'est malheureusement pas possible avec les surfaces ayant un indice  $k$  différent de 0 du sulfate de lithium monohydraté.

Toutefois, afin d'obtenir une morphologie approchée du cristal, nous avons choisi la hauteur de clivage qui permet de réduire le moment dipolaire à une valeur minimale pour toutes ces surfaces. Le tableau 4.8 présente les valeurs obtenues pour les énergies de surface non relaxée et relaxée, ainsi que la valeur du moment dipolaire perpendiculaire.

Surface	Hauteur de clivage	Dipôle	$E_{non-relaxée} (J.m^{-2})$	$E_{relaxée} (J.m^{-2})$
(0 1 0)	0	-3,39	1,0907	0,8933
(1 1 0)	0,2	-3,01	1,5516	0,8487
(0 1 1)	0,6	-3,28	0,7459	0,6199
(1 1 1)	0	-2,84	0,7970	0,6245
(0 1 2)	0	-2,87	0,9179	0,6465

Tableau 4.8 : Hauteur de clivage, moment dipolaire perpendiculaire et énergie de surface non relaxée et relaxée pour les surfaces ayant un indice de Miller  $k$  différent de 0.

Toutes les énergies de surface ainsi obtenues sont rassemblées dans le tableau 4.9.

<i>h</i>	<i>Face k</i>	<i>l</i>	<i>Energie non relaxée (J.m<sup>-2</sup>)</i>	<i>Energie relaxée (J.m<sup>-2</sup>)</i>
1	0	0	0,8737	0,5353
0	0	1	0,5094	0,4948
-1	0	1	0,5705	0,4238
1	0	2	1,4310	0,7430
1	0	1	0,9596	0,6840
2	0	1	0,9929	0,6026
-1	0	2	0,6974	0,5250
1	0	-2	0,6974	0,5250
2	0	-1	0,7414	0,5150
0	1	0	1,0907	0,8933
0	1	1	0,7459	0,6199
1	1	0	1,5516	0,8487
1	1	1	0,7970	0,6245
0	1	2	0,9179	0,6465

**Tableau 4.9 : Energies de différentes surfaces non relaxées et relaxées de Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O.**

Des relaxations importantes ont lieu, l'énergie de surface diminuant jusqu'à 62 % de sa valeur initiale. Comme attendu, la relaxation des atomes proches de la surface augmente donc significativement la stabilité de la surface.

Une comparaison directe des énergies de surface calculées avec des données expérimentales n'est pas possible, étant donné que ces données expérimentales n'existent pas à notre connaissance (dans le cas du sulfate de lithium monohydraté). Néanmoins, il existe un moyen indirect de comparaison : la morphologie du cristal. D'après le théorème de Wulff [Wul01], celle-ci peut être prédite à partir des énergies de surfaces. Wulff, s'inspirant des travaux de Gibbs [Gib28], a suggéré que la forme à l'équilibre d'un cristal doit posséder une énergie de surface totale minimale pour un volume donné, ce qui peut s'écrire :

$$\eta = \sum_i \eta_i A_i = \text{minimum pour un volume constant} \quad (4.19)$$

où  $\eta_i$  et  $A_i$  sont l'énergie de surface et l'aire de la  $i^{\text{ème}}$  face cristallographique. Wulff a suggéré que la forme ainsi définie soit telle que  $h_i$ , le vecteur normal à la surface soit proportionnel à l'énergie de surface de la face :

$$h_i = \lambda \eta_i \quad (4.20)$$

où  $\lambda$  est une constante dépendante de la taille du cristal. Ainsi, la stabilité relative d'une surface spécifique du cristal peut être jugée par son importance morphologique.

Cette approche a été appliquée avec succès à la prédiction de morphologies de cristaux de solides inorganiques tels que CaCO<sub>3</sub> [Tit91], NiO [Oli93], Na<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>(AlSiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> [Loa94],  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO [Sca96] ou La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> [Rea01].

Connaissant un nombre suffisant d'énergies de surface, nous pouvons obtenir une morphologie à l'équilibre du cristal de sulfate de lithium monohydraté. Celle-ci est obtenue à l'aide du logiciel WinXMorph [Kam05]. Les résultats de ces calculs (pour lesquels la constante  $\lambda$  est choisie arbitrairement égale à 1) sont présentés sur la Figure 4.13.

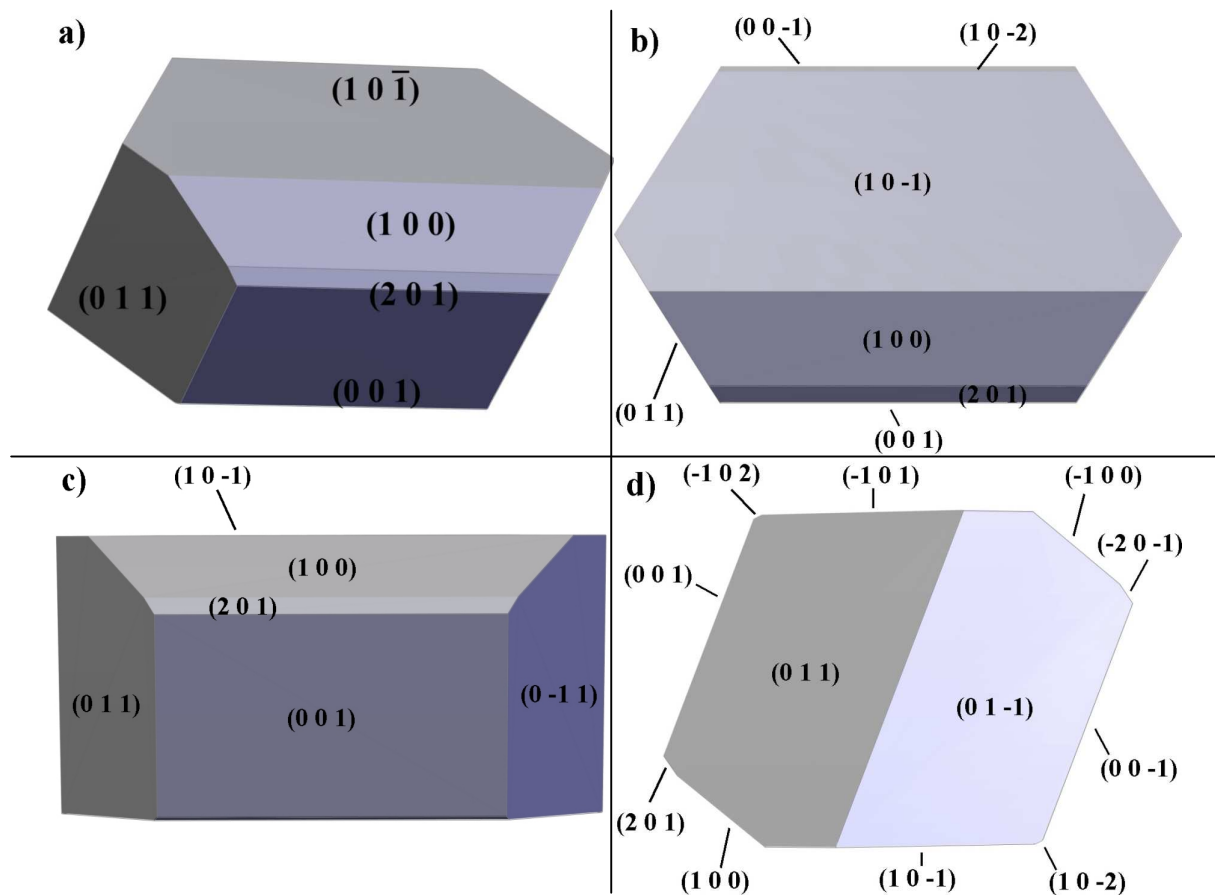


Figure 4.13 : Morphologie relaxée du cristal à l'équilibre

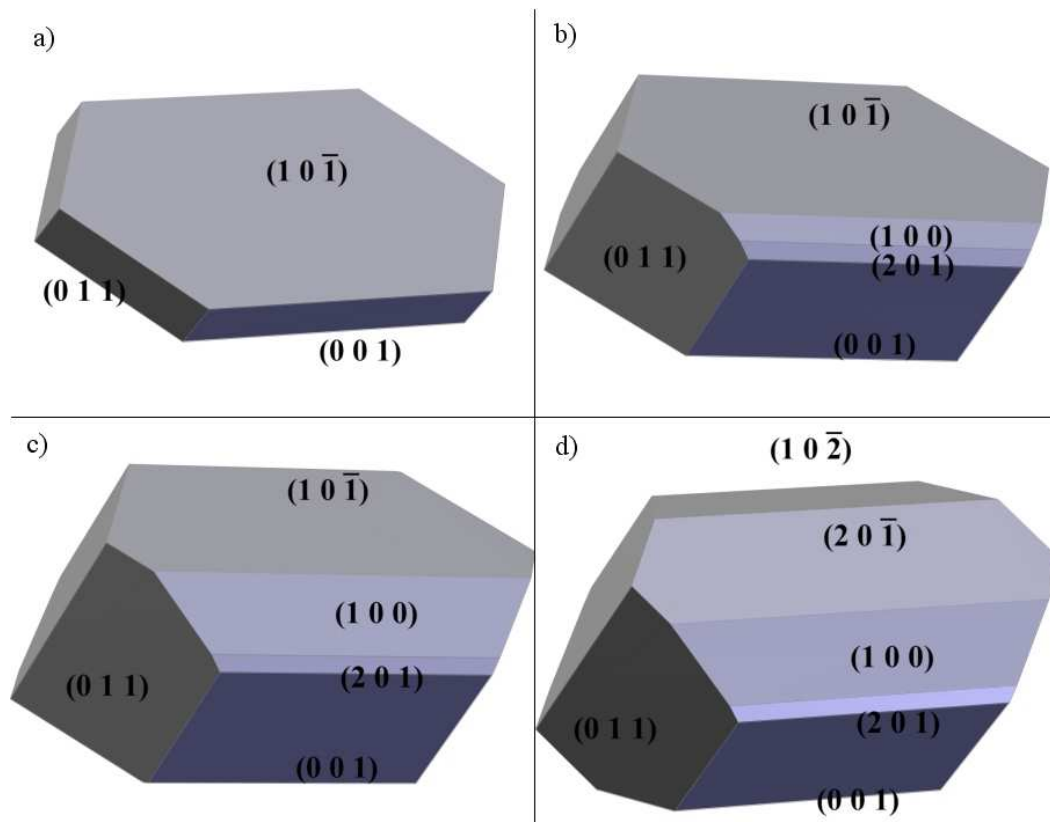
a) vue en 3 dimensions, b) vue de dessus, c) vue de coté et d) vue de « la pointe ».

La morphologie ainsi obtenue représente un cristal qui aurait grandi avec toutes ses faces à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire que ce calcul ne tient compte d'aucun facteur cinétique. De tels cristaux sont très difficiles à réaliser en pratique et seulement quelques-unes de ces formes à l'équilibre ont été obtenues [Ker90]. Cependant, pour de petits monocristaux où le réarrangement du cristal à chaque étape de sa croissance est possible, une morphologie proche de la forme à l'équilibre peut être obtenue.

Ces résultats de simulation peuvent également être comparés à la morphologie des monocristaux réels représentés sur la Figure 2.12 au chapitre 2, paragraphe 2.1.6 : la morphologie calculée à l'aide du logiciel WinXMorph [Kam05] est très proche de celle des

monocristaux réels. Les différences peuvent être dues à des facteurs cinétiques pendant la croissance des monocristaux réels, non pris en compte par le logiciel.

A l'aide du logiciel WinXMorph, nous pouvons faire varier l'énergie d'une surface afin d'augmenter ou de diminuer la prépondérance d'une face, et simuler ainsi qualitativement l'influence de vitesses de croissance variables selon les faces. D'après les monocristaux obtenus par recristallisation, il semble que la face  $(-101)$  soit celle dont l'étendue varie le plus d'un monocristal à l'autre. La Figure 4.14 présente l'influence de la face  $(-101)$  sur la morphologie du cristal. La Figure 4.14c représente le cristal simulé avec les valeurs calculées des énergies de surface. Quand la valeur de l'énergie de la surface  $(-101)$  augmente, cette surface est nettement moins représentée sur le cristal (Figure 4.14d). En revanche, plus cette énergie diminue, plus la surface  $(-101)$  croît (Figure 4.14b). Finalement quand l'énergie est très faible, le cristal devient plat et la surface  $(-101)$  reste la seule présente sur la partie hexagonale du cristal (Figure 4.14a).



**Figure 4.14 : Influence de la face  $(-101)$  sur la morphologie du cristal  
a → d : augmentation de l'énergie de la face  $(-101)$ .**



### 4.2.5 Les énergies de défauts en surface

Contrairement au programme GULP, MARVIN ne calcule pas directement des énergies de création de défauts. En effet, ce programme ne détermine que l'énergie de surface, quelle que soit cette surface (sauf évidemment les surfaces de type 3), et l'énergie totale du bloc considéré (c'est-à-dire la dimension de la zone de surface fois l'épaisseur des régions 1 et 2). Donc, si un défaut est introduit sur cette surface (qu'il s'agisse d'une lacune, d'un atome en position interstitielle ou d'une espèce adsorbée), le programme MARVIN calculera simplement l'énergie de cette surface modifiée et l'énergie totale du bloc.

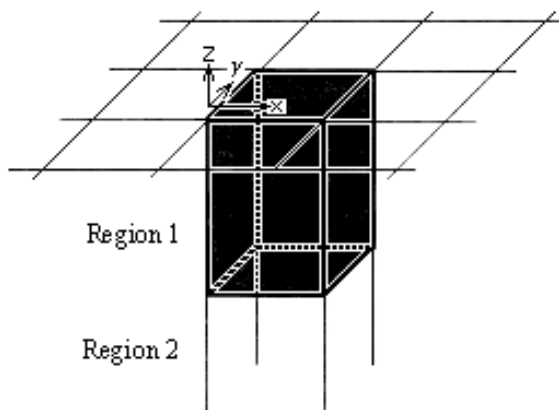
L'énergie de création du défaut est égale à la différence entre l'énergie totale du bloc dont la surface contient le défaut, et l'énergie totale du bloc dont la surface est « parfaite », soit

$$E_{\text{défaut}} = E_{\text{bloc}}^{\text{défaut}} - E_{\text{bloc}}^{\text{parfait}} \quad (4.21)$$

où  $E_{\text{bloc}}^{\text{défaut}}$  est l'énergie du bloc dont la surface contient le défaut et  $E_{\text{bloc}}^{\text{parfait}}$  est l'énergie du bloc dont la surface ne contient aucun défaut, toutes ces énergies étant considérées après la relaxation de la surface.

A notre connaissance, personne n'a encore calculé d'énergie de création de défaut en surface à l'aide du code MARVIN. Donc, n'ayant pas de données expérimentales afin de valider les résultats obtenus par cette méthode, il est évident que ceux-ci sont à prendre avec précaution.

Il existe une deuxième restriction concernant le calcul d'énergie de défaut à l'aide de MARVIN. Cette restriction est encore plus limitante lors de la détermination des énergies d'agrégation de défauts, ce que nous verrons ultérieurement. Afin de calculer l'énergie de la surface, le programme considère des conditions limites périodiques, c'est-à-dire une zone d'une certaine dimension sur la surface considérée, dimension définie par l'utilisateur, et translate cette zone afin de recouvrir toute la surface, comme le montre la figure 4.15.



**Figure 4.15 : Représentation schématique du principe des régions utilisé par MARVIN (schéma provenant de la référence [Gay95]).**

Dans le cas de la face (-101) du sulfate de lithium monohydraté, une zone 1x1 a une surface de  $40,36 \text{ \AA}^2$  (cette zone est rectangulaire), et contient une molécule d'eau comme le montre la figure 4.12. Si une lacune d'eau est créée dans cette zone 1x1, elle est en réalité créée sur chaque translation de la zone, ce qui revient à enlever toutes les molécules d'eau de la surface. Le programme ne tiendrait donc pas compte d'une lacune sur la surface, et l'énergie obtenue contiendrait toutes les interactions entre lacunes. Cela est prouvé par deux simulations : la première prend en compte une lacune d'eau sur une zone 1x1, et la deuxième considère 9 lacunes d'eau sur une zone 3x3 ; et pour ces deux simulations, l'énergie trouvée est la même, c'est-à-dire qu'elle correspond à l'énergie nécessaire pour enlever toutes les molécules d'eau de la surface.

La solution idéale serait alors de créer une lacune d'eau sur une très grande zone. Mais il est impossible de créer une zone aussi grande qu'on pourrait le souhaiter, une telle zone contiendrait trop d'atomes pour être gérée correctement par le programme. Il faut donc trouver le meilleur compromis entre « l'indépendance » de la lacune et le temps de calcul du programme. Pour le sulfate de lithium monohydraté, les calculs d'énergie de création des lacunes d'eau sont tous réalisés à partir de zones 3x3 (et ce quelle que soit la surface considérée).

Nous avons cherché à connaître l'énergie de création d'une lacune d'eau pour différentes surfaces du sulfate de lithium monohydraté. Les calculs ont été menés sur trois surfaces, et les résultats obtenus se trouvent dans le tableau 4.10.

<i>Surface</i>			<i>E (eV)</i>
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	
-1	0	1	0,14
1	0	0	0,01
0	0	1	-0,14

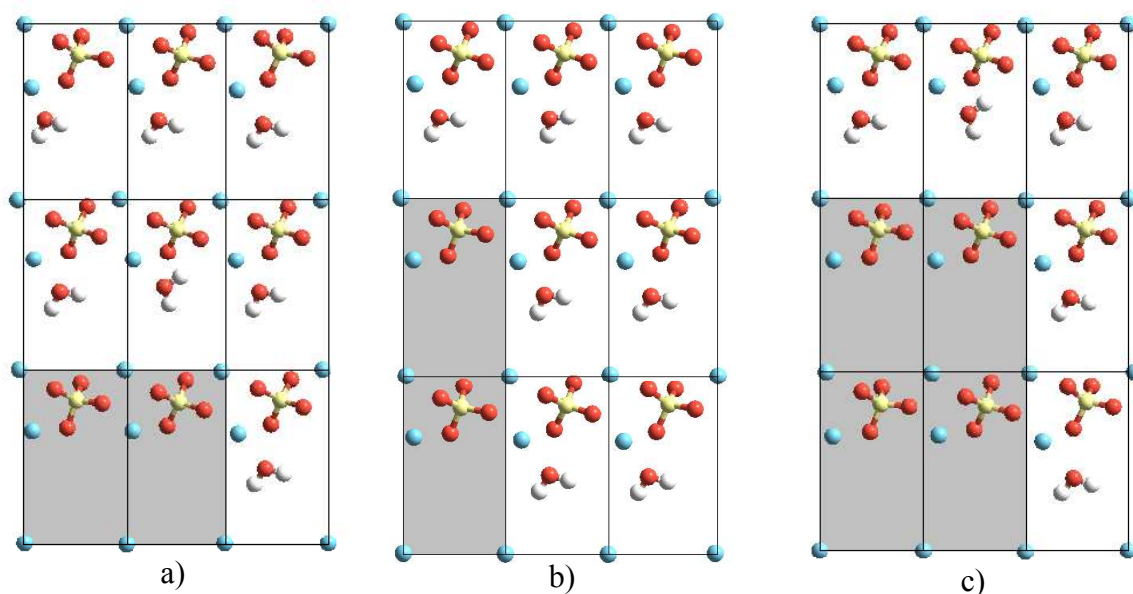
**Tableau 4.10 : Energies de création d'une lacune d'eau pour différentes surfaces du sulfate de lithium monohydraté.**

L'énergie de création d'une lacune d'eau sur la surface (001) est négative ce qui signifierait que

La création d'une lacune d'eau semble plus facile sur une surface (001). L'énergie de création d'une lacune d'eau sur cette surface étant négative, les lacunes d'eau sur la surface (001) seraient des défauts intrinsèques du matériau. Néanmoins, ceci est une prévision thermodynamique. Il se peut qu'intervienne un facteur cinétique, c'est-à-dire que le départ d'une molécule d'eau nécessite une énergie d'activation pour que le départ d'une molécule d'eau se produise réellement. Pour les autres surfaces, l'énergie est positive mais reste faible, ce qui signifie que la création de lacune d'eau se fait assez aisément, sans apport important d'énergie.

De même que pour la relaxation d'une surface, il est possible de déterminer le déplacement des atomes autour d'une lacune d'eau créée sur une surface. Pour les trois faces considérées ((100), (001) et (-101)), les déplacements des atomes les plus proches de la lacune d'eau suite à la relaxation sont rassemblés dans l'annexe H.

Le sulfate de lithium monohydraté appartenant au système monoclinique, le degré de symétrie du cristal est assez faible. Cela signifie entre autres que les distances entre molécules d'eau sont différentes selon la direction considérée. Plusieurs agrégats de lacunes d'eau peuvent donc être considérés, différant par le nombre de lacunes ou par la forme de l'agrégat (ou bien par la distance entre les lacunes). Néanmoins, étant donné que d'une part la plus grande zone modélisable de la surface (-101) est une zone de dimension 3x3 contenant 9 molécules d'eau, et d'autre part qu'une lacune d'eau ne doit interagir qu'avec les autres lacunes d'eau de l'agrégat choisi, nous ne pouvons considérer que 3 configurations d'agrégats. En effet, seules les configurations avec deux lacunes ou bien avec quatre lacunes disposées en carré sont envisageables. Ces trois configurations sont représentées sur la figure 4.16. Dans le cas d'une ligne verticale (figure 4.16b), la distance entre deux lacunes d'eau est 8,305 Å, et dans le cas d'une ligne horizontale (figure 4.16a) cette distance est 4,860 Å.



**Figure 4.16 :** Représentation des trois configurations d'agrégats prises en compte. Les rectangles grisés représentent les endroits où se trouvent les lacunes.

Le tableau 4.11 rassemble les énergies des différents agrégats, obtenues en faisant la différence entre l'énergie totale de la configuration avec les défauts et l'énergie totale de la configuration sans aucun défaut. L'énergie de liaison est calculée de la même manière que dans le tableau 4.7.

<i>Nombre de lacune</i>	<i>Forme de l'agrégat</i>	<i>Energie de l'agrégat (eV)</i>	<i>Energie de liaison (eV)</i>
2	Ligne horizontale	0,28	0,00
2	Ligne verticale	0,31	0,03
4	Carré	0,56	-0,01

**Tableau 4.11 :** Energie de liaison des agrégats de lacunes d'eau à la surface (-101) du sulfate de lithium monohydraté.

#### 4.2.6 Conclusions sur les simulations atomiques

A l'aide du programme GULP, nous avons pu modéliser le cristal de sulfate de lithium monohydraté de manière satisfaisante (les valeurs de paramètres de maille ainsi que les distances interatomiques étant comparables aux données de la littérature). Ce programme nous a aussi permis de déterminer l'énergie de création d'une lacune d'eau dans le volume du sulfate de lithium monohydraté (13,8 eV), ainsi que les énergies d'agrégation de lacunes d'eau entre elles. Celles-ci sont faibles, suggérant que l'attraction des lacunes d'eau entre elles est faible mais existe tout de même. Les calculs effectués montrent que les agrégats de 4 ou 6 lacunes sont favorisés par rapport à ceux de taille inférieure.

Les énergies de surface d'un cristal de sulfate de lithium monohydraté ont été déterminées avec le programme MARVIN, en clivant le cristal selon la surface désirée et en considérant la relaxation des atomes au voisinage de cette surface. Il s'avère alors que la surface (-101) présente la plus faible énergie après relaxation ce qui signifie que thermodynamiquement elle est la plus stable. Cela confirme les résultats expérimentaux obtenus par diffraction des rayons X sur des monocristaux, indiquant que la surface (-101) est la plus représentée sur un monocristal de sulfate de lithium monohydraté.

Les valeurs des énergies de surface nous ont également permis de déterminer la morphologie à l'équilibre d'un cristal de sulfate de lithium monohydraté, morphologie proche de celle obtenue par recristallisation d'une poudre commerciale. Cela nous permet de conclure favorablement quant aux valeurs des énergies de surface déterminées à l'aide du programme MARVIN.

Enfin, nous avons pu déterminer l'énergie de création d'une lacune d'eau sur différentes surfaces, ainsi que l'énergie d'agrégation de lacunes d'eau entre elles pour la surface (-101). Les temps de calculs nous ont contraints à nous limiter à de petits agrégats (avec 4 lacunes d'eau au maximum). Les résultats obtenus laissent envisager une très faible attraction des lacunes d'eau entre elles, un agrégat carré de 4 lacunes étant plus favorable que ceux à 2 lacunes.

Toutes les énergies déterminées dans ce travail sont des valeurs d'enthalpie. Toutefois à 0 K, elles peuvent toutefois être considérées comme des valeurs d'enthalpie libre.

Il aurait été intéressant de pouvoir comparer nos résultats avec des valeurs issues d'autres méthodes de calcul, comme les calculs ab-initio par exemple. Mais à notre connaissance, il n'existe pas dans la littérature de données de ce type sur le sulfate de lithium monohydraté.

## 4.3 Exploitations

---

---

### 4.3.1 Choix des paramètres pour le modèle de germination

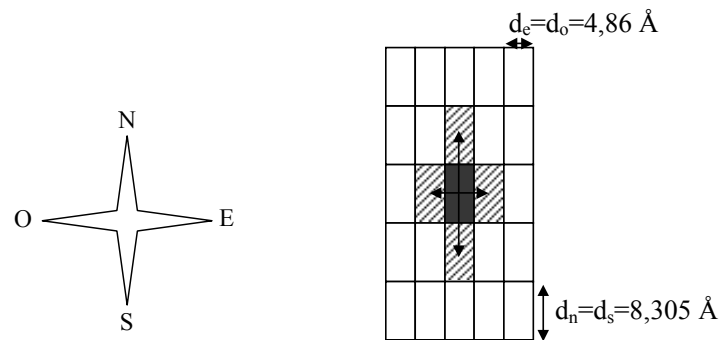
---

---

Les paramètres à déterminer pour le modèle de germination sont :

- la taille et la forme du pavage de la surface,
- la fréquence d'apparition des lacunes d'eau  $\chi$ ,
- le paramètre d'attraction des lacunes entre elles  $\beta$ ,
- le coefficient de diffusion des lacunes  $D$ .

Les simulations atomiques ont montré que la surface la plus stable d'un monocristal de sulfate de lithium monohydraté est le plan (-101), c'est donc cette face qui est choisie pour déterminer la forme et la taille du pavage représentatif de la surface du sulfate de lithium monohydraté. La face (-101) est représentée sur la Figure 4.12. Sur cette figure, nous pouvons voir qu'un pavage rectangulaire, de dimensions  $4,860 \times 8,305 \text{ \AA}^2$  et contenant 2 atomes de lithium, 1 groupement sulfate et une molécule d'eau, permet de recouvrir toute la surface. Pour le modèle de germination, nous retiendrons donc que le site élémentaire a une surface  $s_0 = 40,362 \text{ \AA}^2$  et que les distances entre lacunes voisines sont  $d_e=d_o = 4,860 \text{ \AA}$  dans la direction est-ouest et  $d_n=d_s=8,305 \text{ \AA}$  dans la direction nord-sud, comme le montre la Figure 4.17.



**Figure 4.17 : Pavage utilisé pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté : le site initial d'un défaut est représenté en gris, les cases hachurées symbolisent les 4 possibilités de migrer.**

Les autres paramètres n'ont pas pu être déterminés par les simulations atomistiques dans les conditions expérimentales de l'étude (une température de  $80^\circ\text{C}$  et une pression de vapeur d'eau comprise entre 2,6 et 4,6 hPa). En effet, l'énergie de création de défaut n'ayant été calculée que sous vide et à 0 K, elle ne peut pas être utilisée. Pour nos simulations, nous utiliserons des valeurs de la fréquence d'apparition des défauts comprises entre  $10^{14}$  et  $10^{15}$  lacunes d'eau par unité de temps.

Pour la migration des défauts à la surface, nous avons choisi comme ordre de grandeur du coefficient de diffusion la valeur déterminée par Okhotnikov et al [Okh89], seule étude à notre connaissance consacrée à la diffusion de l'eau dans le sulfate de lithium monohydraté. Lors de leur étude de la déshydratation de  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dans la direction  $[0\ 1\ 0]$ , les auteurs ont montré que le départ des molécules d'eau du réseau initial peut être décrit par la deuxième loi de Fick pour une diffusion unidirectionnelle :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.22)$$

avec la condition initiale

$$C(x,0) = C_0 \quad (4.23)$$

et la condition aux limites :

$$D \frac{\partial C}{\partial x}(x=0) = kC(x=0) - k_1 C_1 \quad (4.24)$$

où  $k$  est la constante de vitesse de désorption,  $k_1$  est la constante de vitesse du processus inverse et  $C_1$  est la concentration de molécule d'eau dans la phase gazeuse.

L'expérience étant réalisée dans le vide, les auteurs supposent que la concentration d'eau dans la phase gazeuse est nulle, l'équation (4.23) devient :

$$D \frac{\partial C}{\partial x}(x=0) = kC(x=0) = j(x=0) \quad (4.25)$$

où  $j(x=0)$  est le flux de molécules d'eau à l'interface solide-gaz.

La résolution de cette équation permet, avec un développement limité d'ordre 4, d'aboutir à l'équation de perte de masse lors de la déshydratation :

$$m(t) = At - Bt^{3/2} \quad (4.26)$$

Avec  $A = \rho S k$  et  $B = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{\rho S k^2}{\sqrt{D}}$

où  $\rho$  est la masse volumique de l'eau dans le solide initial ( $\rho = 0,289 \text{ g.cm}^{-3}$ ), et  $S$  est la surface de la face à travers laquelle l'eau est éliminée.

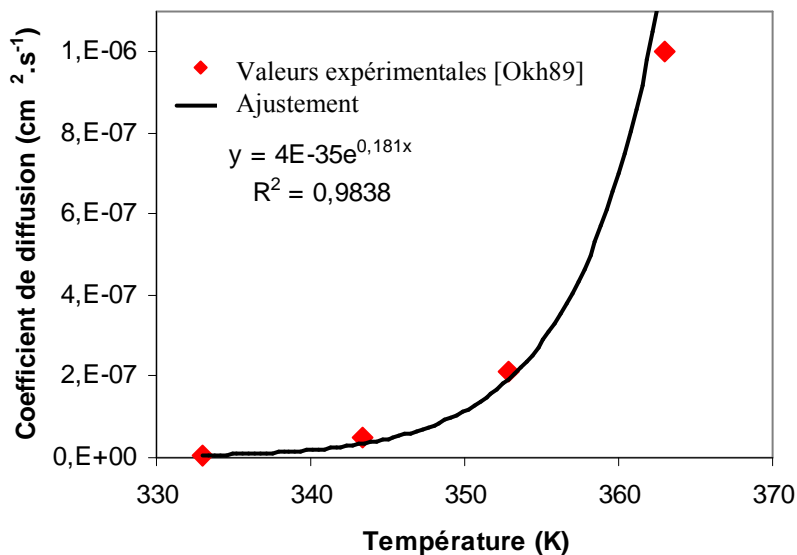
Le tracé des courbes  $\frac{dm(t)}{dt} = f(t)$  permet de déterminer les coefficients  $A$  et  $B$ , et donc de calculer la constante de vitesse  $k$  et le coefficient de diffusion  $D$ .

Les auteurs ont donc déterminé le coefficient de diffusion de l'eau dans la direction  $[0 1 0]$  à différentes températures (tableau 4.12).

Température (K)	D ( $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
333	0,4
343,4	5,1
352,9	51
363	100

Tableau 4.12 : Valeurs du coefficient de diffusion de l'eau dans la direction  $[0 1 0]$  de  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en fonction de la température.

La Figure 4.18 représente les valeurs de  $D$  en fonction de  $T$  déterminées par Okhotnikov et al., ainsi qu'un ajustement par une fonction exponentielle.



**Figure 4.18 : Coefficient de diffusion de l'eau dans la direction [0 1 0] du sulfate de lithium monohydraté en fonction de la température.**

Les auteurs ont aussi appliqué cette méthode à la déshydratation de monocristaux de vermiculite [Okh88], les résultats obtenus étant en accord avec des données issues d'expériences de diffraction quasi-élastique de neutrons [Tuc85]. Cette méthode a également été utilisée par Galwey et al. [Gal94] pour la déshydratation du d-tartrate de lithium potassium monohydraté.

Le coefficient de diffusion déterminé par Okhotnikov et al. correspond à la diffusion de l'eau dans le volume du sulfate de lithium monohydraté dans la direction [010]. Cependant, ce coefficient n'est pas celui nous recherchons, puisque nous nous intéressons à la diffusion de l'eau dans la direction [010] à la surface du solide. Il est probable que le coefficient de diffusion en surface soit supérieur à celui dans le volume.

Le coefficient de diffusion de surface pourrait vraisemblablement être déterminé par la dynamique moléculaire, et notamment la « nudged elastic band method », couramment utilisée pour trouver les chemins d'énergie minimale et les énergies de col [Hen00, Jon98]. Nous n'avons pas disposé du temps nécessaire pour mettre en œuvre des calculs de dynamique moléculaire.



Pour nos simulations, nous avons choisi des valeurs comprises entre  $10^{-21}$  et  $10^{-19}$  m<sup>2</sup> par unité de temps.

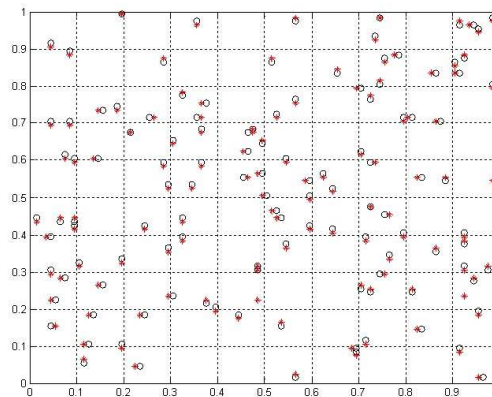
De plus, étant donné les distances entre lacunes d'eau dans les deux directions est-ouest et nord-sud, nous considérons que la probabilité d'un saut dans la direction est-ouest est deux fois plus importante que dans la direction nord-sud.

Le coefficient d'attraction des lacunes entre elles est un nombre relatif compris entre 0 et 1, 0 représentant une attraction nulle et 1 représentant une attraction totale.

### 4.3.2 Application du modèle

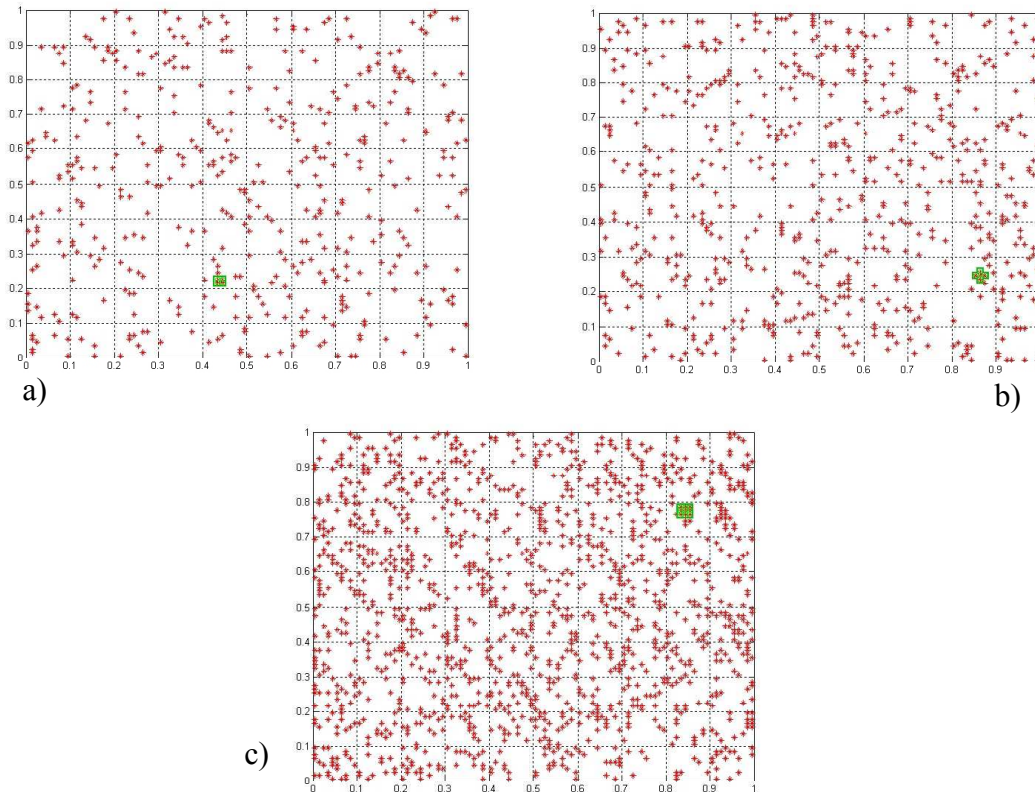
#### 4.3.2.a L'apparition du premier germe

A chaque instant  $t$ , des défauts peuvent apparaître. Entre deux instants  $t$  et  $t+\Delta t$ , les défauts peuvent migrer dans les 4 directions ou bien rester sur place. La Figure 4.19 représente l'image d'une surface à deux instants  $t$  et  $t+\Delta t$ . Pour cette figure, les paramètres de la simulation sont les : 100x100 sites  $\Delta t=1$ ,  $\chi=10^{15}$ ,  $D=10^{-19}$  et  $\beta=0,4$ .



**Figure 4.19 : Représentation d'une surface à deux instants  $t$  et  $t+\Delta t$ . Les cercles noirs représentent les positions des défauts à l'instant  $t$  et les croix rouges les défauts à l'instant  $t+\Delta t$ .**

La forme et la taille d'un germe (c'est-à-dire le nombre de défauts qui le constituent) sont choisis arbitrairement. La Figure 4.20 montre la surface à l'instant d'apparition du premier germe pour trois configurations différentes du germe (4 défauts en forme de carré, 5 défauts en forme de croix et 9 défauts en forme de carré). Le germe est repéré avec des cercles verts. Pour ces simulations, les paramètres sont les suivants : 100x100 sites  $\Delta t=1$ ,  $\chi=10^{15}$ ,  $D=10^{-19}$  et  $\beta=0,4$ .



**Figure 4.20 : Représentation d’une surface à l’instant d’apparition du germe pour trois configurations différentes du germe : a) germe de 4 défauts en forme de carré, b) germe de 5 défauts en forme de croix et c) germe de 9 défauts en forme de carré.**

Le modèle permet également de considérer un défaut initial à la surface du solide. Actuellement, un seul défaut peut être positionné, soit 0,1‰ des sites de la surface (pour 100x100 sites). Ce défaut est fixe sur la surface durant tout le temps de la simulation. Il peut représenter aussi bien une lacune d’eau existant avant le début de la réaction qu’un défaut de surface ou même une arête du monocristal. La Figure 4.21 représente deux surfaces avec un défaut fixé aux coordonnées (3,3) - l’origine des indices étant le coin inférieur gauche du carré - à l’instant d’apparition du germe composé de 9 défauts en forme de carré. Le défaut initial est repéré par une croix bleue. Le germe ne se forme pas nécessairement à l’endroit où se trouve le défaut initial (Figure 4.21.b). Néanmoins, il faut constater que même si le premier germe ne se forme pas dans la zone du défaut initial (Figure 4.21b), cette zone regroupe tout de même de nombreux défauts. Pour ces figures, les paramètres de simulation sont les suivants : 100x100 sites  $\Delta t=1$ ,  $\chi=10^{15}$ ,  $D=10^{-19}$  et  $\beta=0,4$ .

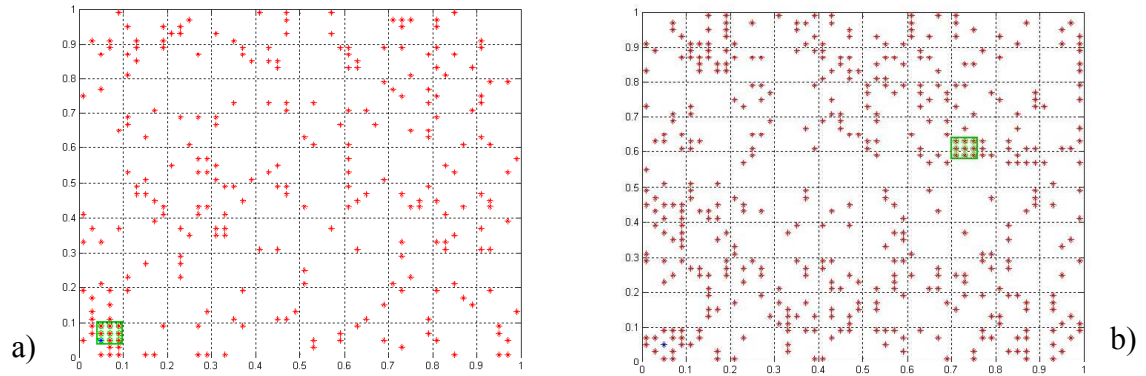


Figure 4.21 : Représentation d’une surface à l’instant d’apparition du germe avec un défaut initial en coordonnées (3,3) : a) le germe s’est formé vers ce défaut et b) le germe s’est formé ailleurs.

#### 4.3.2.b Distributions simulées des dates d’apparition du premier germe

Pour un jeu de paramètres donné, nous effectuons un grand nombre de simulations afin d’obtenir autant de dates d’apparition du premier germe. Nous obtenons ainsi des distributions de date d’apparition du premier germe.

Les résultats ci-dessous ont été obtenus à l’aide de 50 simulations (nous avons vérifié que les distributions sont identiques lorsqu’elles sont obtenues avec 200 simulations).

En faisant varier l’un des paramètres (les autres étant constants), nous pourrions voir l’influence de chacun d’eux sur ces distributions.

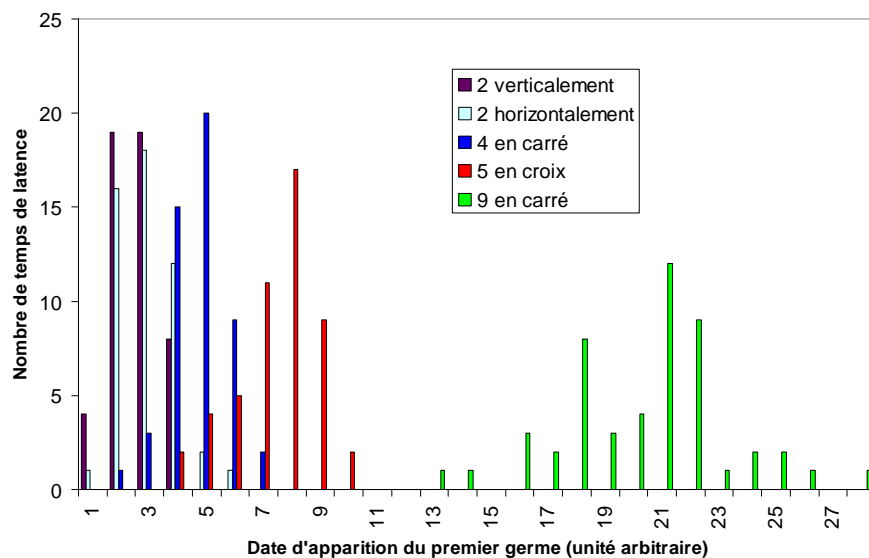
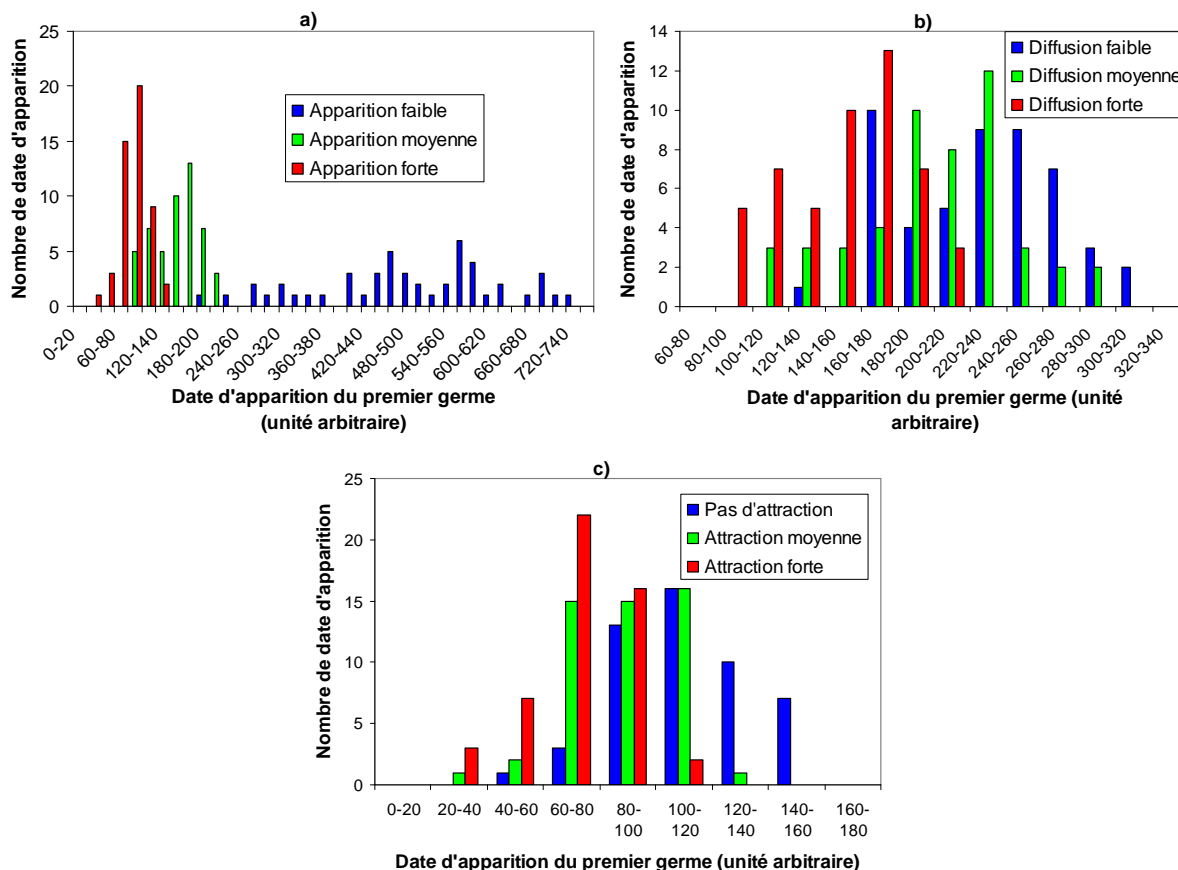


Figure 4.22 : Distributions de 50 dates d’apparition du premier germe : influence du nombre de défauts et de la forme du germe, les autres paramètres étant :  $100 \times 100$  sites,  $\Delta t=1$ ,  $\chi=10^{15}$ ,  $D=10^{-19}$  et  $\beta=0,4$ .



**Figure 4.23 : Distributions de 50 dates d'apparition du premier germe : influence a) de la fréquence d'apparition des défauts, b) de la mobilité des défauts et c) du paramètre d'attraction.**

Ces distributions (Figure 4.22) montrent que plus le nombre de défauts qui forment le germe est grand, plus le temps nécessaire pour former le germe est long, ce qui paraît normal.

La Figure 4.23 montre que la fréquence d'apparition des défauts est le paramètre le plus influent sur la date d'apparition du premier germe, le coefficient d'attraction des défauts et la mobilité des défauts ayant un impact moindre. La Figure 4.23a, en particulier, suggère que, pour un monocristal donné, si il existait deux fréquences d'apparition des défauts distinctes, la distribution serait alors bimodale. Ce résultat est à rapprocher des résultats du chapitre 3, où nous avons interprété les distributions bimodales par une contribution différente des arêtes et des faces à la germination.

Dans le cas de la présence d'un défaut initial présent à la surface (ce défaut se situant aux coordonnées (3,3)), les résultats sont représentés sur la Figure 4.24 pour l'influence de la taille et de la forme du germe, et sur la Figure 4.25 pour l'influence des autres paramètres (fréquence d'apparition des défauts, mobilité des défauts et attraction des défauts).

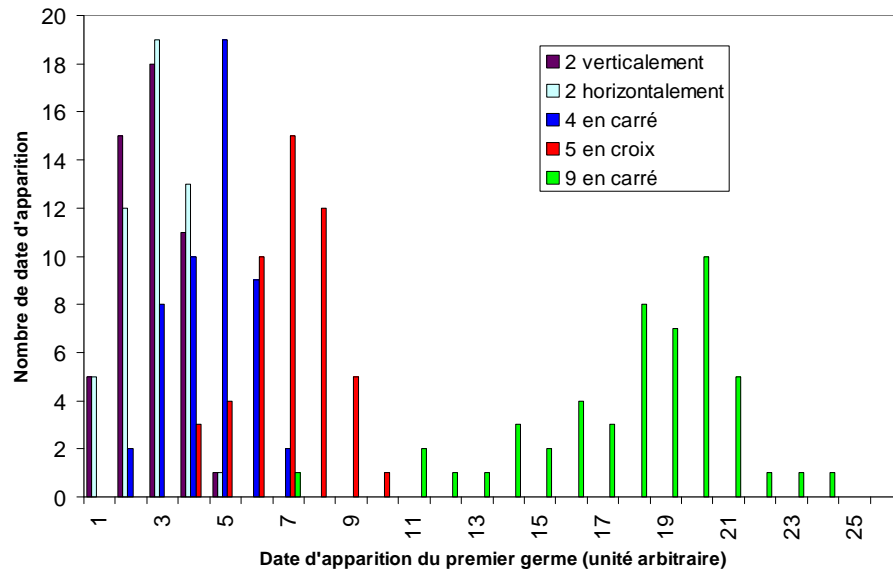


Figure 4.24 : Distributions de 50 dates d'apparition du premier germe en présence d'un défaut initial : influence du nombre de défauts et de la forme du germe.

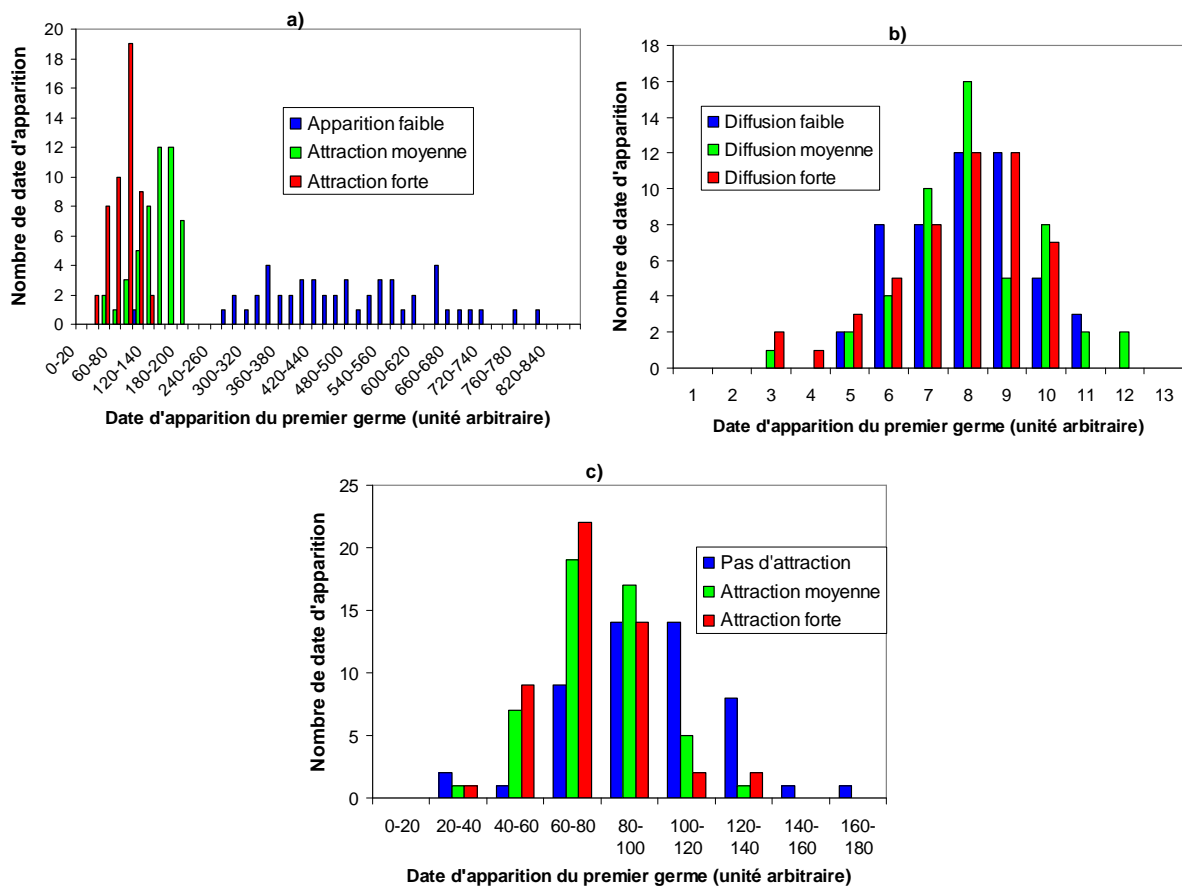
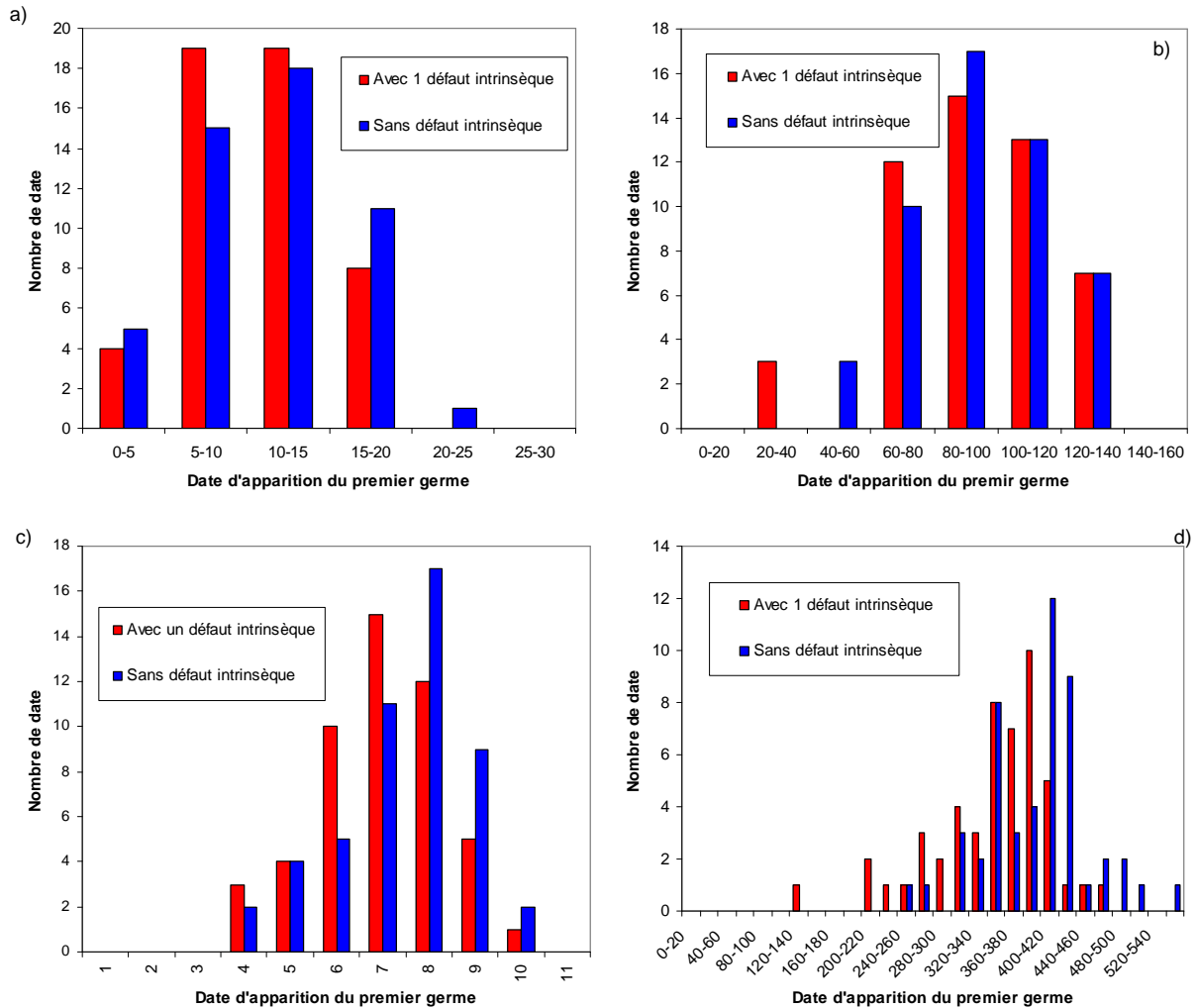


Figure 4.25 : Distributions de 50 dates d'apparition du premier germe avec un défaut initial : influence a) de la fréquence d'apparition des défauts, b) de la mobilité des défauts et c) du paramètre d'attraction.

La présence d'un défaut initial ne change pas l'influence des paramètres sur la date d'apparition du premier germe, un carré de 9 défauts se formant toujours plus lentement qu'un carré de 4 lacunes, et la fréquence d'apparition des défauts restant le paramètre le plus influent.

Il est également possible de comparer les distributions obtenues avec les mêmes paramètres, avec et sans défaut initial. La Figure 4.26 rassemble ces comparaisons.



**Figure 4.26 : Distributions de 50 dates d'apparition du premier germe avec et sans défaut initial :**

- a) germe vertical avec 2 défauts,**
- b) germe carré avec 4 défauts,**
- c) germe en forme de croix avec 5 défauts,**
- d) germe carré avec 9 défauts.**

Cette figure montre que la présence d'un défaut initial diminue sensiblement la date d'apparition du premier germe, et ce quelle que soit la forme de ce dernier. Il est très probable qu'en augmentant le nombre de ces défauts, les dates seraient encore réduites (pour les simulations présentées ici, il y a un défaut initial pour 10000 sites).

### 4.3.3 Lien entre simulation et expérience

---

---

Nous allons maintenant comparer les distributions expérimentales des temps de latence obtenues au chapitre 2, paragraphe 2.4.2 et les distributions simulées.

Etant donné l'aire d'un élément de surface ( $s_0 = 40,362 \text{ \AA}^2$ ) et la surface d'un monocristal de sulfate de lithium monohydraté (comprise entre  $5 \cdot 10^{-5}$  et  $10 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ ), une représentation complète de la surface d'un monocristal nécessite environ  $10^{14}$  sites, ce qui est un nombre beaucoup trop grand pour la simulation actuelle. Nous nous limiterons donc à des simulations sur une surface  $100 \times 100$  sites et à des interprétations qualitatives des résultats. De plus, tous les paramètres du modèle n'ont pas pu être déterminés dans les conditions des expériences (c'est-à-dire  $80^\circ\text{C}$  une pression de vapeur d'eau comprise entre 2,6 hPa et 4,6 hPa).

Les distributions expérimentales des dates  $\tau_0$  montrent d'une part que les temps de latence sont plus grands, et d'autre part que les distributions sont plus étalées, quand la pression de vapeur d'eau augmente. Pour les distributions simulées, une diminution de la fréquence d'apparition des défauts a exactement le même impact.

De plus, nous avons vu que le fait d'augmenter la pression de vapeur d'eau fait tendre l'allure de la distribution des temps de latence vers une distribution bimodale. Aucun paramètre du modèle ne fait évoluer nettement les distributions de cette manière. Néanmoins, on peut penser que l'existence de deux fréquences d'apparition de défauts différentes entraînerait une distribution bimodale. Etant donné les résultats exposés au chapitre 3, nous pouvons attribuer une de ces deux fréquences d'apparition des défauts aux arêtes des monocristaux et l'autre aux faces des monocristaux.

## 4.4 Conclusions sur l'approche microscopique de la germination

---

Nous avons présenté dans ce chapitre deux approches microscopiques de la germination.

Tout d'abord, nous avons adapté la théorie classique de germination à la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté. Un calcul rigoureux de l'enthalpie libre de formation d'un agrégat n'a pas pu être réalisé, notamment à cause de l'asymétrie du réseau cristallin de notre solide. Néanmoins, nous avons obtenu une valeur moyenne approchée de l'énergie libre de lisière d'un agrégat de l'anhydre en surface de la phase hydrate.

La théorie classique de germination nous a également permis de déterminer la taille du germe critique (en considérant que la taille critique correspond à une valeur maximale de l'enthalpie libre de formation de l'agrégat). Cette taille est de 5 lacunes d'eau.

Des simulations atomiques du volume et des faces du sulfate de lithium monohydraté ont été réalisées à l'aide de programmes tenant compte de la relaxation des atomes à la surface du solide. Ces simulations ont permis d'obtenir les énergies de surfaces des différentes faces cristallographiques du solide et ainsi déterminer que la face (1 0 -1) est la plus stable thermodynamiquement. Les résultats obtenus sont en accord avec l'étude par diffraction des rayons X réalisée sur une série de monocristaux (chapitre 2). En utilisant ces données, il a été possible de discrétiser la surface d'un monocristal de sulfate de lithium monohydraté.

Cette discrétisation est nécessaire au modèle de germination développé en collaboration avec Céline Helbert. Malheureusement, les simulations atomiques étant réalisées sous vide et à 0 K, il n'est pas possible d'obtenir des valeurs pour les énergies de création et d'agglomération des lacunes d'eau dans les conditions expérimentales dans lesquelles ont été réalisées l'étude thermogravimétrique. De ce fait, il n'est pas possible de comparer quantitativement les résultats du modèle avec les distributions expérimentales de temps de latence. Néanmoins il est possible de comparer de manière qualitative ces résultats : la pression de vapeur d'eau semble avoir un rôle prépondérant sur la fréquence d'apparition des lacunes d'eau.

Afin de mieux comprendre l'apparition du premier germe, il est nécessaire de comparer quantitativement les simulations de la date d'apparition du premier germe avec les résultats expérimentaux et donc d'acquérir une meilleure connaissance des valeurs de la fréquence



d'apparition des défauts, de la mobilité des défauts à la surface et l'attraction de ces défauts entre eux. Cela semble difficile dans le cas du sulfate de lithium monohydraté, les simulations étant rendues complexes par l'asymétrie du réseau cristallin.

Un solide ayant un degré de symétrie plus élevé, notamment s'il appartient au système cubique, serait sans doute plus facile à modéliser, ce qui rendrait l'évaluation de la fréquence d'apparition des défauts et de l'attraction des défauts plus aisée.

Pour la migration des défauts à la surface, la dynamique moléculaire semble être une solution envisageable.

# **CONCLUSION GÉNÉRALE**

La modélisation des transformations chimiques de solides nous a amenés à étudier de manière approfondie le processus de germination en surface lors des décompositions thermiques des solides en se basant sur une approche expérimentale et théorique. Dans ce but, une réaction « modèle » a été choisie : la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté, et l'étude expérimentale a été effectuée sur monocristaux et sur poudre.

Une étude bibliographique préalable a mis en évidence l'absence de données quantitatives à propos de la cinétique de germination lors des décompositions thermiques des solides, certains auteurs négligeant le plus souvent ce processus.

La théorie classique de germination, généralement utilisée en cinétique homogène, a été adaptée à de nombreux systèmes hétérogènes, mais pas à celui des décompositions de solides. Le seul modèle microscopique dans ce domaine est celui de Korobov, mais reste incomplet et insatisfaisant.

L'étude expérimentale en thermogravimétrie sur des monocristaux de sulfate de lithium monohydraté a montré que, dans les mêmes conditions de température et de pression, chaque monocristal présente un temps de latence et une courbe de vitesse qui lui sont propres.

Les observations microscopiques du sulfate de lithium monohydraté en cours de déshydratation nous ont permis de choisir un modèle de germination en surface suivie d'une croissance isotrope des germes, à développement interne, l'étape limitante étant une réaction d'interface interne. Afin de prendre en compte la géométrie en plaquette hexagonale des monocristaux de sulfate de lithium monohydraté, une simulation par la méthode Monte-Carlo adaptée a été utilisée.

La modélisation des courbes de vitesse obtenue pour une poudre nous a permis de connaître l'évolution de la fréquence surfacique de germination et de la réactivité surfacique de croissance avec la pression et de mettre en évidence un effet analogue à l'effet Smith-Topley.

A l'aide de l'ajustement des courbes calculées aux courbes expérimentales obtenues pour des monocristaux, nous avons également pu montrer que si la réactivité surfacique de croissance ne dépend que des conditions de température et de pression, la fréquence surfacique de germination semble également dépendre de l'état de surface du monocristal considéré (faces cristallines, arêtes, défauts de surface,...).

En considérant un modèle de germination-croissance isotrope pour les faibles degrés d'avancement des courbes de thermogravimétrie, il a également été possible de déterminer la date d'apparition du premier germe puis d'établir la relation existant entre cette date d'apparition du premier germe et la fréquence surfacique de germination.

Les distributions expérimentales de temps de latence obtenues pour différentes pressions de vapeur d'eau montrent qu'il apparaît une deuxième contribution à des temps plus longs quand la pression augmente. Cette distribution bimodale peut s'expliquer par le fait que les germes n'apparaissent pas dans les mêmes zones selon la pression de vapeur d'eau, comme le montre une étude en microscopie in situ : pour une pression faible, les germes se forment uniquement sur les arêtes du monocristal, alors que pour des pressions plus fortes, les germes naissent sur les arêtes et au milieu des faces. Ceci rejoint les conclusions de la modélisation des courbes thermogravimétriques montrant la dépendance de la germination avec l'état de surface du solide.

Afin d'étudier la germination de manière microscopique, deux approches ont été utilisées :

- la théorie classique de germination est délicate à adapter à la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté. En effet, ce solide possède une cristallographie de faible symétrie, ce qui rend difficile la détermination de nombreux paramètres comme l'énergie libre d'interaction entre deux lacunes d'eau. Néanmoins, elle a permis de préciser que la taille critique des germes correspond à cinq lacunes d'eau, et que l'état stationnaire pour la formation des germes est atteint de manière quasi-instantanée ;

- un modèle de germination permettant de déterminer la date d'apparition du premier germe a été développé et appliqué à la déshydratation. Les calculs effectués conduisent aux distributions des dates d'apparition du premier germe. En faisant varier les paramètres du modèle (fréquence d'apparition des lacunes d'eau, diffusion des lacunes d'eau, agrégation des lacunes d'eau entre elles), il s'avère que l'impact de la fréquence d'apparition des lacunes

d'eau sur les distributions est analogue à celui de la pression de vapeur d'eau sur les distributions expérimentales des temps de latence.

De plus, les simulations montrent que la présence d'un défaut initial (qui peut représenter un défaut ponctuel à la surface du solide ou bien une arête ou un angle du monocristal) induit une diminution de la date d'apparition du premier germe.

Enfin, il s'avère que l'existence de deux fréquences d'apparition des lacunes d'eau permet d'obtenir une distribution bimodale, ce qui est cohérent avec l'effet de la pression de vapeur d'eau sur les distributions expérimentales.

Comme pour la théorie classique de germination, les paramètres du modèle sont difficiles à déterminer pour le sulfate de lithium monohydraté.

De manière plus générale, l'apport de ce travail à caractère fondamental a été de préciser différents aspects du processus de germination, en particulier :

- le lien entre le temps de latence et la fréquence surfacique de germination,
- l'impact de l'état de surface (faces cristallographiques, arêtes, défauts de surface) sur la fréquence surfacique de germination,
- l'effet de la pression de vapeur d'eau sur l'apparition préférentielle des germes sur les arêtes ou sur les faces des monocristaux,
- le nombre de défauts représentant la taille critique d'un germe.

Nous avons mis en évidence que la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  dépend non seulement de la température et la pression partielle des gaz, mais également de l'état de surface du solide. Une poudre étant constituée d'un ensemble de grains, il faudrait en toute rigueur connaître les propriétés de chacun des grains vis-à-vis de la germination (des états de surface différents engendreront un ensemble de valeurs de  $\gamma$  différentes). La valeur de la fréquence surfacique de germination que l'on peut déterminer pour une poudre (dans des conditions de température et de pression données) apparaît donc comme une valeur moyennée sur l'ensemble des grains de cette poudre. Cette dispersion des valeurs de  $\gamma$  autour d'une valeur moyenne suffit à expliquer les fortes incertitudes déterminées lors d'études précédentes.

Il semble donc illusoire de chercher à déterminer précisément la valeur de la fréquence surfacique de germination pour une poudre. Dans l'optique d'une application industrielle, ceci constitue un inconvénient majeur pour le développement de modèles de réacteurs hétérogènes

puisque'il est nécessaire de posséder les lois de vitesse paramétrées, dans lesquelles intervient la fréquence surfacique de germination et ses variations en fonction de P et T. Il sera donc important de bien estimer les erreurs qui en découlent ors de la modélisation des fours industriels.

Pour une compréhension plus complète du processus de germination en surface, il faudrait aborder l'étude du mécanisme et des étapes élémentaires mises en jeu, en prenant en compte l'aspect chimique de la transformation, comme cela a déjà été fait dans le cas de la croissance des germes. Ceci permettrait d'établir les lois de variation de la fréquence surfacique de germination avec la température et la pression.

Enfin, nous avons pu constater que pour développer de manière quantitative la théorie classique de germination et le modèle de germination, et déterminer un mécanisme de germination, la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté n'est sans doute pas la transformation la plus adaptée. En effet, nous avons montré la difficulté de modéliser un solide avec un degré de symétrie faible, comme le sulfate de lithium monohydraté. Pour poursuivre dans cette voie de recherches, il faudrait choisir une réaction mettant en jeu une phase solide de symétrie cristalline supérieure (un système cubique par exemple), tout en gardant des conditions expérimentales abordables.

# **ANNEXE A**

—

## **LES LOIS DE SHARP ET LE MODÈLE DE MAMPEL**

Sharp et al. [Sha66] ont regroupé 9 lois cinétiques correspondant à différentes hypothèses sur la forme des grains et sur le déroulement de la germination et de la croissance. Cette annexe reprend ces lois et leurs explications. Le paragraphe B.5 traite du modèle de Mampel.

### *A.1 Germination en volume, croissance isotrope $A_n$*

---

Ce modèle est appelé  $A_n$  ( $n$  dépend de la forme des germes et de la loi de germination) ou KJMA (en référence à ses auteurs Kolmogorov [Kol37], Johnson et Mehl [Joh39], et Avrami [Avr39]). La germination a lieu dans le volume du solide initial et la croissance des germes est isotrope. Les auteurs tiennent compte du recouvrement des sites potentiels et du recouvrement des germes au cours de la croissance. La loi cinétique est de la forme :

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n} = kt \quad (\text{A.1})$$

### *A.2 Germination aléatoire, croissance instantanée $F_1$*

---

Pour cette loi appelée d'ordre 1, Sharp et al. [Sha66] ne donnent pas de signification physique. Or, si nous supposons qu'une germination aléatoire est suivie d'une croissance instantanée sur chaque grain, il est possible de démontrer que c'est précisément cette loi qui en résulte :

$$\ln(1 - \alpha) = -kt \quad (\text{A.2})$$

Remarque : on retrouve cette loi en considérant le modèle KJMA pour des plaquettes et une germination supposée instantanée c'est-à-dire l'équation (A.1) avec  $n=1$ .

### *A.3 Germination instantanée, croissance limitée par une étape d'interface interne avec un développement interne de la nouvelle phase $R_n$*

---

La germination a lieu sur tous les grains en même temps et chaque germe recouvre la surface d'un grain. La croissance tangentielle est considérée comme très rapide par rapport à la croissance radiale. L'étape qui limite la croissance est située au niveau de l'interface réactionnelle entre la phase initiale et la nouvelle phase formée. La loi cinétique est de la forme :

$$1 - (1 - \alpha)^{1/n} = kt \quad (\text{A.3})$$

où  $n$  dépend de la géométrie de l'interface réactionnelle. Pour une plaquette,  $n = 1$ , la loi est appelée  $R_1$ . Pour une interface de forme cylindrique,  $n = 2$ , la loi est notée  $R_2$ , alors que pour une interface de forme sphérique,  $n = 3$ , la loi est notée  $R_3$  et appelée couramment « cœur rétrécissant ». On trouve la même expression dans le cas du cube rétrécissant.

### *A.4 Germination instantanée, croissance limitée par une étape de diffusion avec un développement interne de la nouvelle phase $D_n$*

---

Comme pour le cas précédent, la germination est instantanée sur tous les grains et chaque germe occupe toute la surface d'un grain. La diffusion d'intermédiaires réactionnels dans la couche de produit formé est l'étape limitante. Le rapport des volumes molaires des deux phases solides, noté  $Z$  (coefficient de Pilling-Bedworth ou coefficient d'expansion volumique), est supposé égal à 1.

La loi cinétique dépend de la géométrie du système. Pour une géométrie où la diffusion a lieu selon une seule dimension (grain en plaquette), la loi, notée  $D_1$  et appelée loi parabolique, s'écrit sous la forme :

$$\alpha^2 = kt \quad (\text{A.4})$$

Pour une diffusion se déroulant dans des grains cylindriques, l'équation cinétique notée  $D_2$  a été obtenue par Holt et al. [Hol62]:

$$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha = kt \quad (\text{A.5})$$

*Remarque :* Cette expression pourrait également être calculée dans le cas où le coefficient de Pilling-Bedworth,  $Z$ , est différent de 1.

Enfin pour une diffusion à l'intérieur de grains sphériques, la loi cinétique déterminée par Ginstling et al. [Gin50] est notée  $D_4$  et s'exprime sous la forme :

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = kt \quad (\text{A.6})$$

L'expression de la loi de diffusion dans des grains sphériques a également été calculée par Valensi [Val36] et Carter [Car61] dans le cas où le volume molaire de la phase finale est différent du volume molaire de la phase initiale ( $Z \neq 1$ ). Ceci conduit à une variation du volume des grains. L'équation cinétique s'écrit alors :

$$\frac{Z - [1 + (Z-1)\alpha]^{2/3} - (Z-1)(1-\alpha)^{2/3}}{2(Z-1)} = kt \quad (\text{A.7})$$

Une dernière loi de diffusion est fréquemment utilisée dans la littérature. Il s'agit du modèle de Jander [Jan27], notée  $D_3$ , qui s'exprime par l'équation :

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2 = kt \quad (\text{B.8})$$

Cependant cette loi n'a aucune signification physique, comme le montrent différents auteurs ([McI73] et [Sch76]). Elle est l'application directe de la loi parabolique (qui est uniquement valable en symétrie plane) à une géométrie sphérique. Elle ne peut être envisagée que pour des couches de faible épaisseur car en début de réaction, les expressions des flux de diffusion en coordonnées planes et sphériques sont sensiblement les mêmes.

Excepté les lois du modèle KJMA ( $A_n$ ), les lois que nous venons de voir correspondent à des modèles dans lesquels, soit la germination ( $R_n$ ,  $D_n$ ), soit la croissance ( $F_1$ ) est supposée instantanée.



## A.5 Le modèle de Mampel : germination en surface, croissance isotrope

Mampel [Mam40] a développé un modèle adapté à une germination aléatoire en surface suivie d'une croissance isotrope des germes. Ce modèle avait déjà été abordé par Johnson et Mehl [Joh39].

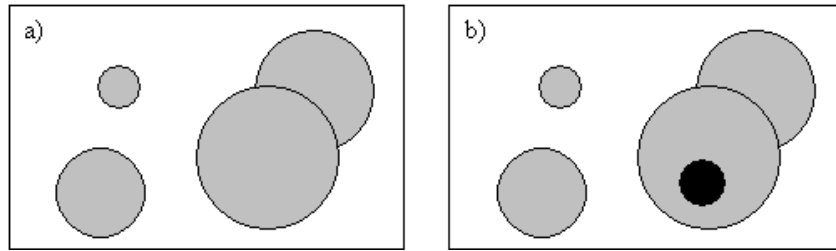
Ce modèle suppose que la germination a lieu en surface, de manière aléatoire, que les grains sont sphériques, de rayon  $r_0$ , qu'ils se comportent tous de la même façon, que les germes sont eux aussi sphériques, que la croissance de ces germes est isotrope, que le développement de la nouvelle phase est interne, et que la croissance est limitée par une réaction d'interface interne.

Les surfaces libre  $S_L$  (entre la phase solide initiale A et la phase gazeuse G) et interfaciale  $S_I$  (entre les deux phases solides A et B) sont difficilement calculables. En effet, le calcul nécessite de tenir compte notamment du recouvrement possible des germes pendant la croissance. Les auteurs du modèle ont donc développé une méthode probabiliste qui ne sollicite pas le calcul de ces surfaces  $S_L$  et  $S_I$ . Le grain (de rayon  $a_0$ ) est découpé en couches sphériques concentriques, de rayon  $a_0-x$  (et d'épaisseur  $dx$ ). La méthode probabiliste consiste à déterminer la fraction non-transformée de chaque couche, à l'instant  $t$ . Cette grandeur est notée  $w(x,t)$ . Le degré d'avancement total du grain  $\alpha(t)$  se calcule alors en faisant la somme des quantités transformées dans toutes les couches :

$$\alpha(t) = \int_0^{a_0} \frac{3(a_0-x)^2}{a_0^3} (1-w(x,t)) dx \quad (\text{A.9})$$

La détermination de la grandeur  $w(x,t)$  requiert l'utilisation du concept de germe fictif (ou germe fantôme). Ces germes fictifs peuvent apparaître sur toute la surface du grain. Dans la réalité, un germe ne peut apparaître sur un germe plus vieux, puisque la germination ne peut avoir lieu que sur un point de la surface non encore transformée (c'est-à-dire la surface libre). D'un point de vue statistique, les germes peuvent être répartis de manière aléatoire sur la totalité de la surface, partie déjà transformée comprise. Afin de faire coïncider la vision statistique à la réalité, il suffit donc de rajouter des germes fictifs répartis au hasard sur les zones déjà transformées (avec la même densité par unité de surface que les germes réels nés au même instant). Cette introduction des germes fictifs ne change pas la fraction non

transformée du grain comme le montre la Figure A.1. En effet, un germe fictif né à l'intérieur d'un germe réel restera toujours inclus à l'intérieur de celui-ci puisque la vitesse de croissance est constante et identique pour tous les germes.



**Figure A.1 : Représentation planaire de la surface de la sphère à l'instant t**

**a) Image réelle**

**b) image statistique**

La probabilité pour qu'un point de la surface de la sphère de rayon  $a_0-x$  ne soit pas transformé lorsqu'on jette aléatoirement un nombre  $\gamma S_0$  ( $S_0$  étant la surface initiale du grain) de disques de surface constante  $S$ , peut être calculée. Ces disques représentent les germes nés à l'instant  $\tau$ , qui découpent une calotte sphérique de surface  $S$  sur la sphère de rayon  $a_0-x$ . La fraction non transformée  $w(x,t)$  est alors le produit des probabilités calculées lorsque l'instant  $\tau$  varie de 0 à  $t$ .



# **ANNEXE B**

## **—**

# **LE MODÈLE DE KOROBOV**

Korobov s'intéresse aux réactions de cinétique hétérogène entre un solide monocristallin et un gaz. La volonté de Korobov est de rapprocher la modélisation de ce qu'il appelle la « réalité chimique et structurale ».

Pour cela, il suggère une approche discrète, considérant le réactif comme un individu chimique et non plus comme un échantillon « abstrait » dont seule la géométrie entre en considération pour la modélisation. Dans cette optique, Korobov utilise deux outils mathématiques : le concept de planigon et celui de mosaïque aléatoire de Voronoï, ainsi que les mailles de Wigner-Seitz afin de tenir compte de la structure cristallographique du solide réactant.

Les travaux qui vont être présentés dans cette annexe proviennent des 12 publications auxquelles nous avons eu accès : [Kor93a, Kor93b, Kor93c, Kor95a, Kor95b, Kor95c, Kor96a, Kor96b, Kor99a, Kor99b, Kor00, Kor03].

## ***B.1 Les outils du modèle de Korobov***

---

### ***B.1.1 Les planigons***

---

Le concept de planigon repose sur le théorème de Subnikov-Laves [Sub16, Lav31], qui stipule que le nombre  $k$  de cotés d'une maille d'un réseau  $K$  est égal à 6, 5, 4 ou 3, et qu'il existe 11 cycles (Figure B.1) de multiplicité des sommets (la multiplicité d'un sommet étant le nombre de mailles qui se rencontrent à ce sommet) :

Pour  $k=6$  : (3 3 3 3 3 3)

Pour  $k=5$  : (3 3 3 4 4) (3 3 4 3 4) (3 3 3 3 6)

Pour  $k=4$  : (4 4 4 4) (6 4 3 4) (3 6 3 6)

Pour  $k=3$  : (6 6 6) (4 8 8) (3 12 12) (4 6 12)

Pour chacun de ces cycles, il y a un pavage régulier du plan euclidien par des tuiles identiques.

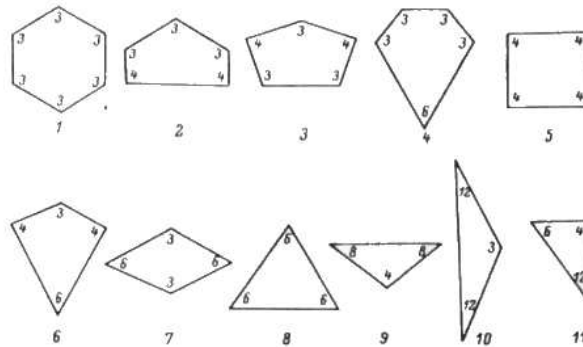


Figure B.1 : Les 11 cycles de Subnikov-Laves.

La démonstration de ce théorème a été donnée par Delone et al. [Del78]. Delone aboutit à la conclusion qu'il existe 47 classes (Figure B.2) qui forment une classification de tous les pavages réguliers d'un plan par des planigons.

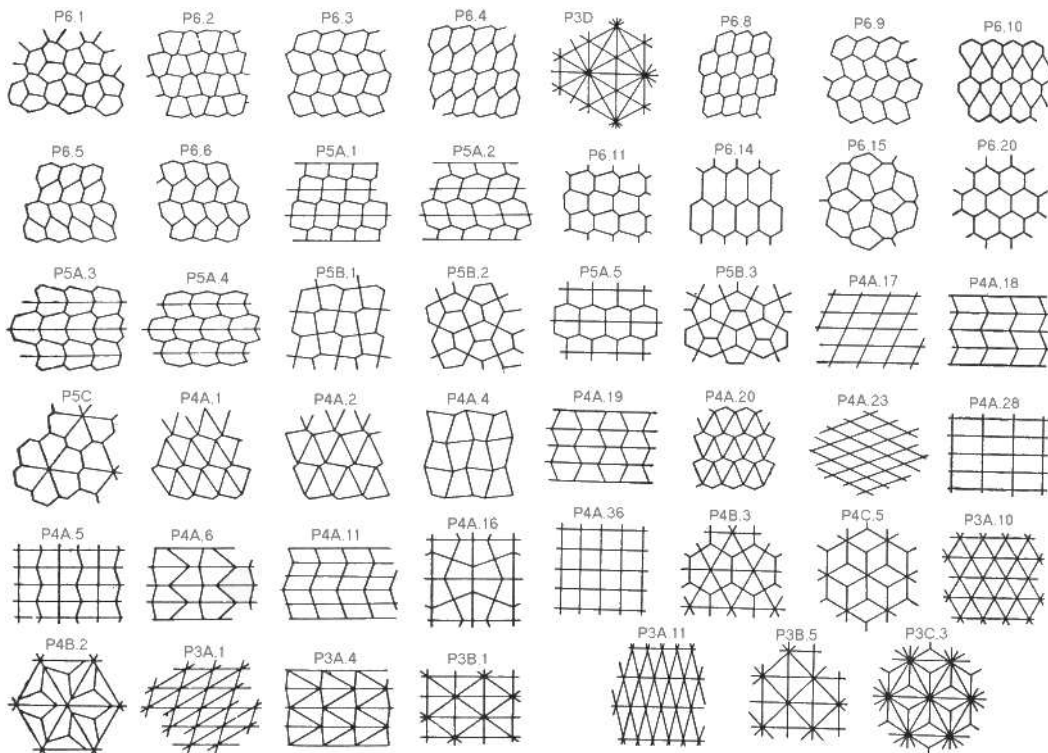


Figure B.2 : les 47 classes de planigons.

Un planigon est donc un polygone convexe, dont l'association permet de paver tout le plan sans recouvrement. Dans ce pavage, deux planigons adjacents ne peuvent avoir qu'un coté en commun.

### B.1.2 La maille de Wigner-Seitz

Dans le but de représenter la symétrie de translation de l'échantillon, Korobov utilise les mailles de Wigner-Seitz, deuxième type de fragmentations de Dirichlet utilisées pour ce modèle.

Une maille de Wigner-Seitz [Ash02] est une maille primitive possédant la symétrie complète du réseau de Bravais (ensemble infini de points discrets avec un arrangement et une orientation qui apparaît exactement la même lorsqu'elle est vue d'un point quelconque). La maille de Wigner-Seitz autour d'un point du réseau est la région de l'espace qui est plus proche de ce point que tout autre point du réseau. A cause de la symétrie de translation d'un réseau de Bravais, la maille de Wigner-Seitz d'un point quelconque du réseau doit être transformée en la maille de Wigner-Seitz d'un autre point du réseau, après avoir été traduite par le vecteur du réseau qui joint les deux points. Une maille de Wigner-Seitz, traduite par tous les vecteurs du réseau, remplira l'espace sans se recouvrir, autrement dit la maille de Wigner-Seitz est une maille primitive.

A deux dimensions, la maille de Wigner-Seitz est toujours un hexagone à moins que le réseau ne soit rectangulaire (Figure B.3).

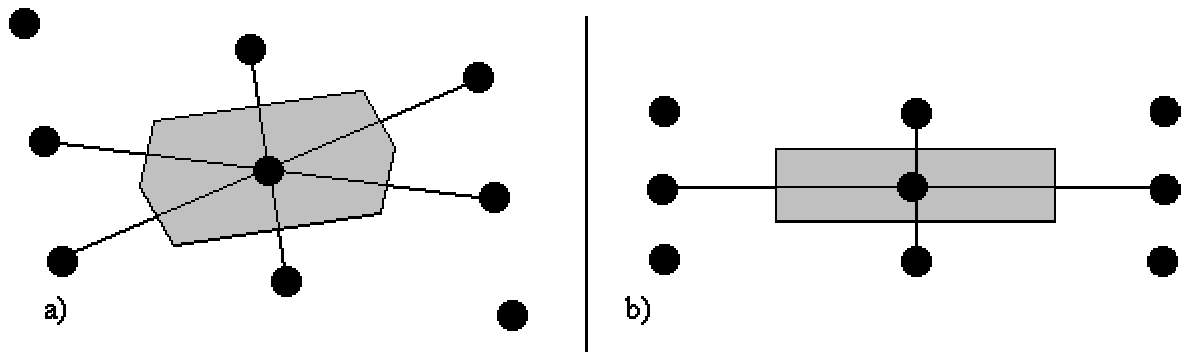


Figure B.3 : Maille de Wigner-Seitz d'un réseau de Bravais bidimensionnel

a) pour un réseau quelconque

b) pour un réseau rectangulaire.

La superposition des planigons et des mailles de Wigner-Seitz correspondantes permet de former un espace discret qui représente complètement la structure cristalline du solide réactant et qui peut être utilisé pour développer un modèle discret à 2 dimensions pour la cinétique de l'état solide.

### B.1.3 La mosaïque aléatoire de Voronoï

Pour tenir compte du recouvrement des germes croissants, Korobov discrétise la surface du solide à l'aide d'une mosaïque de Voronoï (Figure B.4).

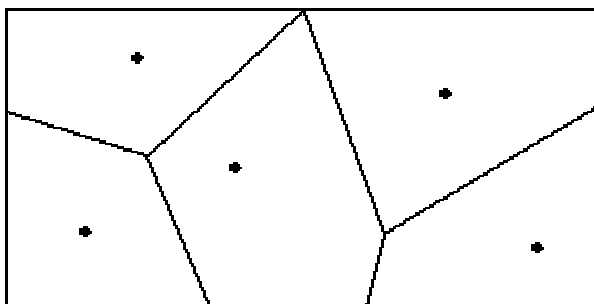


Figure B.4 : Un exemple de mosaïque de Voronoï.

La mosaïque est construite selon la règle suivante : chaque côté d'un polygone représente la médiatrice de deux centres d'action. (La maille de Wigner-Seitz n'est qu'un cas particulier de la mosaïque de Voronoï, appliqué à un réseau de Bravais).

D'après la définition de Chassery et al. [Cha91], pour chaque point P de la surface (que les auteurs nomment également germes), la région polygonale composée des points plus proches d'un germe que de tous les autres est appelée polygone de Voronoï. Le réseau formé des points équidistants à deux germes constitue le diagramme de Voronoï.

Les bords des polygones sont les lieux de rencontre de germes croissants. Ainsi, chaque polygone représente le domaine qu'aura recouvert le germe à la fin de la réaction.

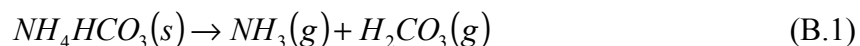
A chaque apparition d'un nouveau germe, les polygones existants rétrécissent, et la mosaïque change à chaque instant.

Korobov a donc discrétisé la surface du solide réactant à l'aide de deux fragmentations de Dirichlet : les planigons (associés aux mailles de Wigner-Seitz) et la mosaïque de Voronoï. En superposant ces deux pavages, il obtient ainsi une surface discrétisée, reflétant la structure cristalline du solide réactant, et lui permettant une approche microscopique et discrète de la réaction.

## B.2 Un exemple : la décomposition de $NH_4HCO_3$

Pour valider son modèle, Korobov a choisi l'étude de la décomposition de l'hydrogencarbonate d'ammonium  $NH_4HCO_3$  [Kor03]. Son choix s'est porté sur ce solide car il souhaitait un réactif se décomposant sans formation d'intermédiaires réactionnels. L'hydrogencarbonate d'ammonium présente l'avantage d'être déjà connu sous forme de monocristal (étude par DRX) : seule la face (001) est présente sur ces cristaux plats. La réaction a lieu à une température supérieure à  $60^\circ C$  (en dessous, le mécanisme est différent car la réaction a lieu dans un régime de diffusion).

Etant donné que  $H_2CO_3$  est stable et que  $NH_3$  est le gaz qui ralentit le plus la cinétique de la réaction, certains auteurs prédisent que la décomposition doit se dérouler comme suit :



Néanmoins, aucune preuve n'a été apportée à cette hypothèse.

D'après Korobov, cette décomposition est connue comme se déroulant selon un processus de germination-croissance, sans intermédiaire, avec un seul produit gazeux. Le solide réactant se présente sous la forme de monocristaux avec une seule face cristallographique présente.

### B.2.1 La structure cristalline

$NH_4HCO_3$  cristallise dans le système orthorhombique, le groupe d'espace est  $P_{ccn}$  avec les paramètres de maille suivants :  $a = 7.255 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.709 \text{ \AA}$  et  $c = 8.746 \text{ \AA}$ . La structure cristalline est représentée par des tétraèdres  $NH_4$  et des chaînes  $(HCO_3)_n$  (Figure B.5).

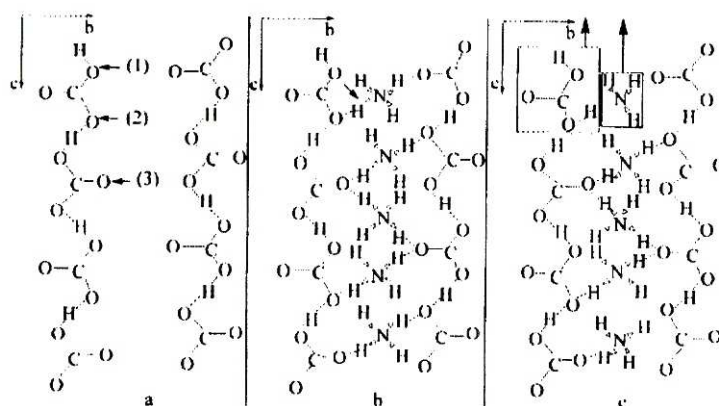


Figure B.5 : La structure cristalline de  $NH_4HCO_3$  selon l'axe a.



La projection (Figure B.6) de la structure cristalline selon le plan (001) appartient au groupe cristallographique à 2 dimensions  $c2mm$ , auquel correspondent 8 types de planignons.

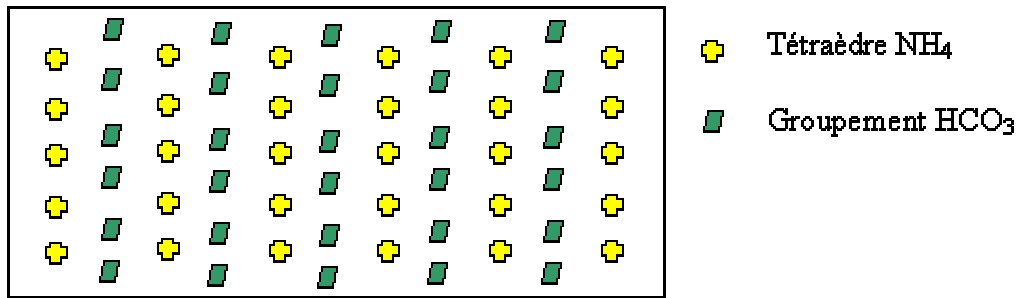


Figure B.6 : Un schéma du plan (001) de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .

### B.2.2 La germination

Korobov considère la germination dans le choix du type de planignon pour un solide réactant donné. Dans le cas de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  et en considérant une surface sans défauts, ses hypothèses sont les suivantes : un proton passe d'un tétraèdre  $\text{NH}_4$  à un atome d'oxygène d'un groupe  $\text{HCO}_3$ , créant ainsi une molécule  $\text{NH}_3$  gazeuse et déstabilisant un autre groupe  $\text{HCO}_3$  qui capte un proton d'un deuxième tétraèdre  $\text{NH}_4$ . Ainsi deux paires  $\text{NH}_4\text{-HCO}_3$  sont considérées simultanément pour donner naissance à un germe du cristal négatif.

Le choix du type de planignon dépend des paramètres de maille et de la position des atomes et groupes d'atomes. Etant donné ses hypothèses sur le solide, Korobov choisit le planignon de type  $P_{4A,23}$  (Figure B.7).

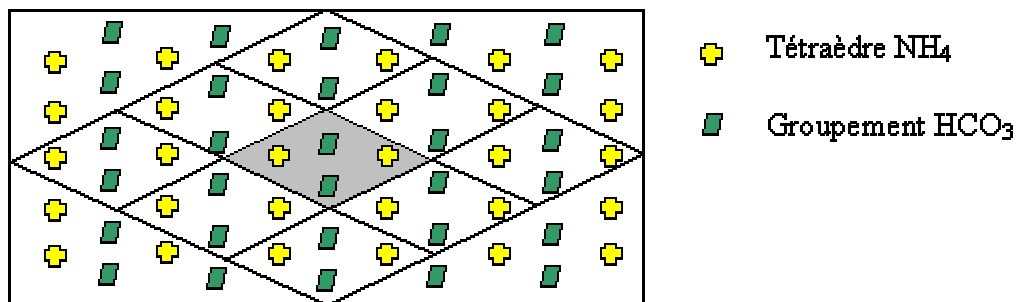
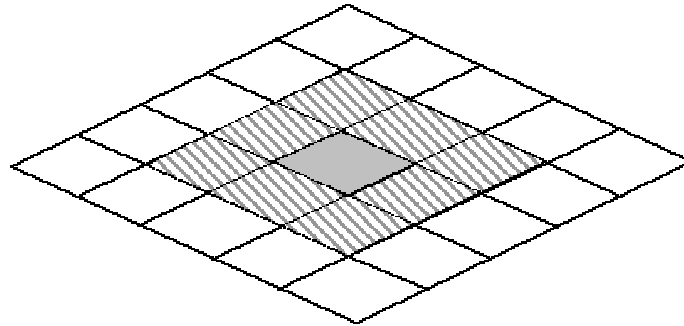


Figure B.7 : Planignon  $P_{4A,23}$  choisi sur la face (001).

Chaque planignon contient donc deux paires conjuguées  $\text{NH}_4\text{-HCO}_3$

Un planignon est considéré comme transformé lorsque les atomes qui le composent ont subi la transformation.

Pour définir l'interface réactionnelle, Korobov considère les 8 planignons voisins (figure B.8). Dès que le planignon central (en gris) est transformé, alors les 8 plus proches voisins (hachurés) sont « en condition de réaction », ils forment donc l'interface réactionnelle.



**Figure B.8 : Progression de l'interface réactionnelle.**

### *B.2.3 La croissance*

Tant qu'il n'y a pas de recouvrement avec un cristal négatif voisin, l'interface réactionnelle progresse sans restriction. La croissance à la surface est décrite en termes de planigon, la croissance dans le volume est décrite couche par couche.

La croissance se fait donc de proche en proche, le germe se propageant aux planigons adjacents. Ainsi, la cinétique de la réaction est représentée en fonction de la structure cristalline du solide réactant.

Dans le cas de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , le cristal est divisé en plans identiques, dans la direction perpendiculaire à la face (001). Dans un premier temps, un planigon entre en réaction sur le plan du dessus. Dans une deuxième étape, les 8 voisins de ce planigon sur le même plan deviennent en condition de réaction. Dans une troisième étape, les 8 planigons sont transformés et les 16 planigons entourant ceux-ci deviennent en condition de réaction. Lors des deux premières étapes, le plan en dessous ne subit aucune transformation, mais au cours de la troisième étape, le planigon placé juste en dessous du premier planigon transformé devient en condition de réaction.

La figure de décomposition est donc un rhomboèdre. D'après des études antérieures [Pro74], la vitesse de progression de l'interface à  $80^\circ\text{C}$  et sous une pression de 100 Pa est de  $81.10^5 \text{ mm.min}^{-1}$  dans la direction de la grande diagonale et de  $120.10^5 \text{ mm.min}^{-1}$  dans celle de la petite diagonale. Le rapport des diagonales obtenu par Korobov est 1.467, ce qui est en accord avec 1.482 qui est le rapport des vitesses obtenu par Prodan [Pro74].

Pour cet exemple, le nombre de planigons dans l'interface réactionnelle est égal à :

$$n(s) = 8s + 1 \quad (\text{B.2})$$

où  $s$  est le nombre d'étape qui ont eu lieu ( $s=0$  correspond à la formation du germe, c'est-à-dire à l'apparition du premier planigon transformé).

A chaque étape, l'interface réactionnelle se déplace de  $10,7 \cdot 10^{-8}$  cm selon la grande diagonale et  $7,3 \cdot 10^{-8}$  cm selon la petite diagonale (d'après les dimensions de la maille). En comparant ces valeurs avec les vitesses données par Prodan [Pro74], Korobov en déduit que chaque étape dure environ  $10^{-2}$ s.

Quand les germes croissent, ils se recouvrent. Cela stoppe leur croissance dans la direction du contact, sans changer la croissance dans les autres directions. Pour tenir compte de ces recouvrements, Korobov utilise une mosaïque de Voronoï où les centres d'actions de chaque polygone de Voronoï sont les germes (c'est-à-dire un planignon transformé). La mosaïque de Voronoï évolue donc à chaque apparition d'un germe.

Le degré d'avancement de la réaction sur une face est égal au rapport du nombre  $N(s)$  de planignons transformés à l'étape  $s$  et du nombre total  $N_0$  de planignons sur la face :

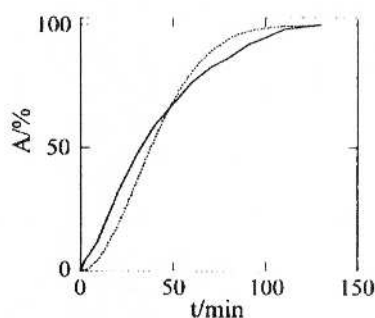
$$\alpha(s) = \frac{N(s)}{N_0} \quad (\text{B.3})$$

Le degré d'avancement total de la réaction est :

$$A(t) = \sum_{i=1}^P \alpha(t - i\zeta) \quad (\text{B.4})$$

où  $P$  est le nombre de plans dans le cristal et  $\zeta$  est le temps nécessaire à la propagation de l'interface réactionnelle d'un plan donné au plan suivant (dans le cas de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , 3 étapes sont nécessaires au passage d'un plan à un autre, donc  $\zeta \sim 10^{-2}$  s). Le nombre  $P$  est estimé en fonction de l'épaisseur du cristal ( $\sim 10^5$  pour l'exemple de Korobov).

La courbe simulée  $A=f(t)$  est une sigmoïde (Figure B.9), mais elle ne correspond pas à la courbe expérimentale obtenue par Prodan [Pro74]. Korobov conclut que plusieurs paramètres doivent être ajustés pour que la simulation se rapproche de l'expérience.



**Figure B.9 : Courbes du degré d'avancement en fonction du temps pour la décomposition de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (à  $80^\circ\text{C}$  sous un vide de  $10^{-2}$  Pa). En pointillé, la courbe calculée, en ligne pleine, le courbe expérimentale.**

Les détails des calculs utilisés afin d'obtenir le courbe simulée sont données dans la publication suivante : A Korobov, Bull. Kharkhov Nation. Univ. 26 (1999) 44.

Malheureusement, il n'a pas été possible d'obtenir cet article, nous ne pouvons donc pas conclure sur les détails de la méthode utilisée par Korobov pour réaliser ses simulations.

### *B.3 Conclusions sur le modèle de Korobov*

---

Le modèle de Korobov est le seul modèle microscopique de germination croissance adapté aux réactions de décompositions de solide que nous ayons trouvé dans la littérature. Korobov prend en compte la structure cristallographique du solide initial, puis à l'aide d'outils mathématiques, considère les processus de germination et de croissance de manière consécutive.

Dans ce modèle microscopique, le processus de germination n'est pas réellement détaillé. En effet, Korobov considère qu'un germe est apparu quand tout un planigon est transformé. Or un planigon peut contenir, selon la structure cristalline du solide réactant, un unique groupe d'atome ou bien plusieurs de ces groupes. La taille d'un germe n'est donc définie que dans chaque cas particulier. De plus, il stipule que l'apparition d'un germe doit suivre une loi de Poisson, or il ne donne aucune valeur à l'intensité de cette loi de Poisson.

Afin de valider son modèle, Korobov prend pour exemple la décomposition de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  en  $\text{NH}_3$  gazeux et  $\text{H}_2\text{CO}_3$  gazeux. Cette décomposition ne correspond donc pas au schéma  $AB(s) \rightarrow A(s) + B(g)$  que nous considérons. De plus, cette réaction n'est pas habituelle, la stabilité de l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$  à l'état gazeux n'étant pas reconnue.

Ce modèle ne peut donc pas être considéré comme valable. En effet, de nombreux paramètres restent inexplicables et très peu de valeurs sont données. Il faut également noter que les détails de la simulation ne sont pas accessibles. De plus, l'unique exemple de réaction donné afin de valider le modèle n'est pas approprié, et l'accord entre la simulation et l'expérience n'est pas satisfaisant.



# ANNEXE C

## —

# CARACTÉRISTIQUES DES SOLIDES UTILISÉS

Le solide étudié est du sulfate de lithium monohydraté  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

### C.1 la poudre commerciale

Les expériences sur poudre sont réalisées à partir d'un produit commercial. Le sulfate de lithium monohydraté utilisé provient de la société Sigma, référence L8645, lot 23H0133. Ce produit est fourni avec une pureté égale à 99%. Le taux des impuretés est donné dans le tableau C.1.

<i>Composants</i>	<i>Taux d'impuretés pondéral</i>
Cl <sup>-</sup>	≤ 0.002 %
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	≤ 0.001 %
Fe	≤ 0.001 %
K	≤ 0.05 %
Na	≤ 0.05 %
Métaux lourds (notamment le plomb)	≤ 0.001 %

**Tableau C.1 : Impuretés contenues dans le sulfate de lithium monohydraté Sigma.**

Nous avons mesuré la surface BET de classe granulométrique 140-200  $\mu\text{m}$  (chapitre 2, paragraphe 2.1.5). La surface spécifique ainsi mesurée est égale à  $0,0264 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Les observations au microscope permettent de déterminer une taille moyenne des grains de cette classe, qui conduit à un volume moyen de  $7,2 \cdot 10^5 \mu\text{m}^3$  et une surface moyenne de  $40253 \mu\text{m}^2$  pour un grain. La masse volumique du sulfate de lithium monohydraté étant de  $2020 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 1 g de poudre correspond à un volume de  $0,495 \text{ cm}^3$ , soit 687500 grains de sulfate de lithium monohydraté. Ces 687500 grains représentent une surface totale de  $0,0277 \text{ m}^2$ .

Cela laisse supposer que la surface spécifique mesurée par la méthode BET ne représente que la surface extérieure des grains, et donc qu'il n'y a pas de porosité intragranulaire.

## C.2 Les monocristaux

Afin d'obtenir des monocristaux plus gros que ceux présents dans la poudre commerciale, celle-ci est dissoute puis recristallisée (Figure C.1). La solubilité du sulfate de lithium monohydraté dans l'eau est donnée par Friend [Fri29], et complétée par Applebey [App34]. Ces résultats sont présentés dans le tableau C.2.

Température (°C)	0	14	25	38	55	77	94,9	100	104
Solubilité (grammes de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pour 100g d'eau)	26,50	26,07	25,67	25,28	24,7	24,05	23,4	23,5	23,55

Tableau C.2 : Solubilité de  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dans l'eau en fonction de la température [Fri29, App34].

Les valeurs du tableau C.2 montrent que le sulfate de lithium monohydraté est plus soluble dans l'eau à 0°C. La poudre commerciale de sulfate de lithium monohydraté est donc dissoute dans l'eau distillée, le bêcher étant plongé dans la glace fondante. La solution ainsi obtenue est laissée à température ambiante jusqu'à évaporation complète de l'eau.

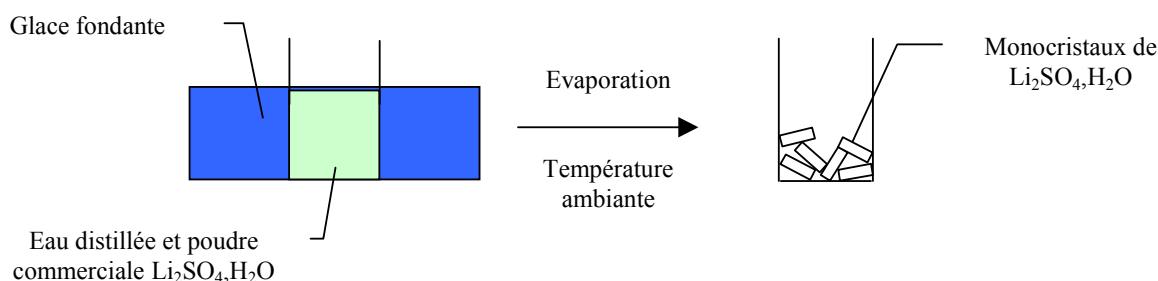


Figure C.1 : Schéma de principe de la recristallisation de  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Des monocristaux de sulfate de lithium monohydraté assez gros pour une étude thermogravimétrique sont ainsi obtenus.

## C.3 Données thermodynamiques

Ce paragraphe reprend les données thermodynamiques [Hod55] concernant le sulfate de lithium monohydraté et le sulfate de lithium anhydre. Le tableau C.3 rassemble l'enthalpie

standard de formation à 298 K ( $H_{298}^0$ ), l'entropie standard de formation à 298 K ( $S_{298}^0$ ) et la capacité calorifique  $C_p$  en fonction de la température T (en Kelvin).

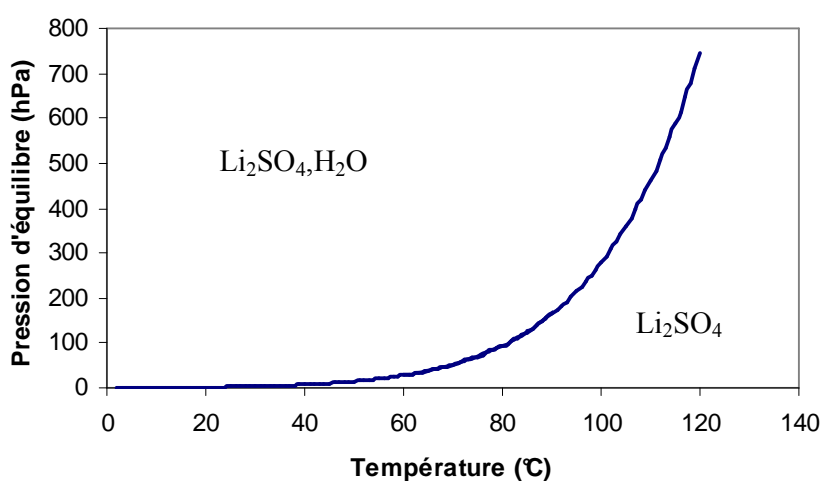
	$H_{298}^0$ ( $kJ.mol^{-1}$ )	$S_{298}^0$ ( $J.K^{-1}.mol^{-1}$ )	$C_p$ ( $J.K^{-1}.mol^{-1}$ )
$Li_2SO_4.H_2O$ (s)	-1734	163,44	150,94
$Li_2SO_4$ (s)	-1435	114,95	117,46
$H_2O$ (g)	-242	188,52	$34,38+7,84.10^{-3}*T-4,23.10^{-5}*T^2$

**Tableau C.3 : Données thermodynamiques pour chaque constituant considéré.**

A l'aide de ces données, nous pouvons calculer la variation d'enthalpie libre de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté en fonction de la température, ce qui nous permet de calculer la pression d'équilibre de la réaction en fonction de la température :

$$P_e = K = e^{\frac{-\Delta_r G^0}{RT}} \quad (C.1)$$

Il est ainsi possible de tracer la courbe d'équilibre thermodynamique représentant la pression d'équilibre en fonction de la température pour la réaction de déshydratation du sulfate de lithium monohydraté (Figure C.2).



**Figure C.2 : Courbe d'équilibre thermodynamique  $P(H_2O)=f(T)$  avec les domaines de stabilité de  $Li_2SO_4$  et  $Li_2SO_4.H_2O$ .**





# ANNEXE D

## — LES TECHNIQUES UTILISÉES

### D.1 La thermogravimétrie

La thermobalance utilisée pour l'étude cinétique est une Setaram MTB 10-8 dont le four a été remplacé par deux tubes à double-parois, chauffés par circulation d'huile thermorégulée, comme le montre la Figure D-1.

Les creusets ainsi que les tiges qui les supportent sont en quartz.

Un groupe de pompage constitué d'une pompe à palette et d'une pompe turbo-moléculaire permet de réaliser un vide primaire et secondaire jusqu'à environ  $10^{-3}$  hPa.

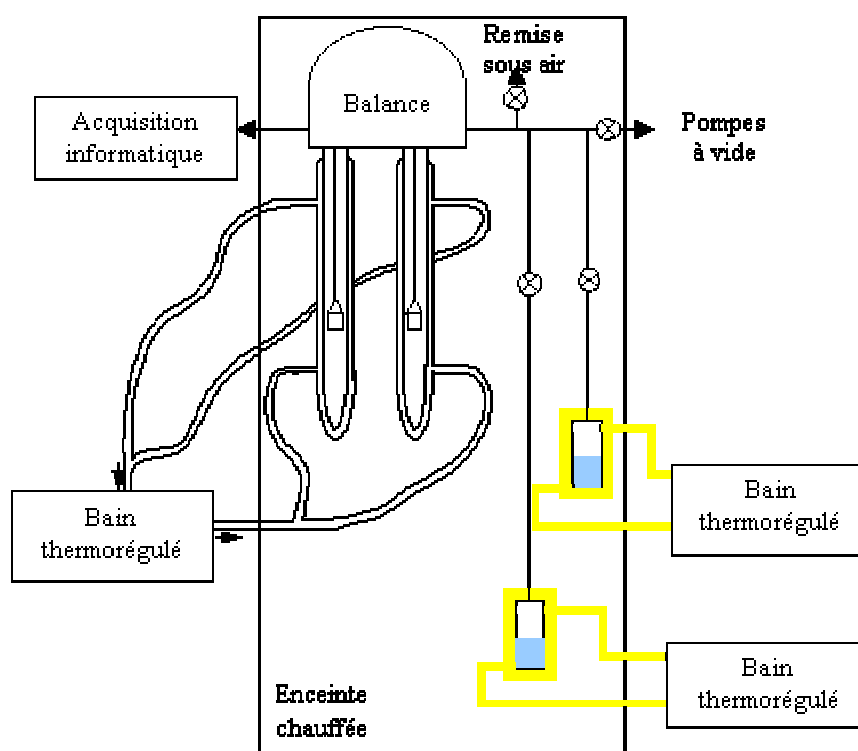


Figure D-1 : Schéma de la thermobalance utilisé pour l'étude cinétique.

La pression de vapeur d'eau est fixée grâce à un ballon d'eau chauffée : la température fixe la pression. Pratiquement, il est possible d'établir des pressions de vapeur d'eau entre 0,7 et 117 hPa, ce qui correspond au domaine de température  $-25^{\circ}\text{C}$  /  $50^{\circ}\text{C}$ . Afin d'éviter tout problème de condensation, l'appareil est placé dans une enceinte chauffée à  $52^{\circ}\text{C}$ .

Dans le cas du test du cas limite, un décrochement est effectué, la température monte de 80 à  $100^{\circ}\text{C}$  en 4 minutes.

## *D.2 Diffraction des rayons X*

---

---

L'étude sur poudre a été réalisée au moyen d'un diffractomètre Siemens D5000, dont le générateur est un tube à anticathode de cuivre dont la longueur d'onde est celle de la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre ( $\lambda_{\text{Cu}}(K_{\alpha}) = 1.5406 \text{ \AA}$ )

L'étude sur les monocristaux a été faite avec un diffractomètre D8 advance. Le générateur de cet appareil est un tube à anticathode de cuivre dont la longueur d'onde est celle de la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre ( $\lambda_{\text{Cu}}(K_{\alpha}) = 1.5406 \text{ \AA}$ ). L'utilisation de ce diffractomètre permet un meilleur positionnement de l'échantillon qu'avec le diffractomètre Siemens D5000 utilisé pour les poudres.

## *D.3 Enrobage et polissage*

---

---

Afin de déterminer l'évolution de la nouvelle phase au cours de la transformation, il a fallu étudier l'intérieur de monocristaux partiellement déshydratés.

Pour cela, un monocristal partiellement déshydraté est enrobé à froid dans une résine Buelher (100g de résine époxyde + 36 g de durcisseur). Une fois le mélange résine/durcisseur effectué, le monocristal est placé dans un creuset en plastique, lui-même déposé sur un plateau rotatif dans une cloche sous vide avec le récipient contenant le mélange (Figure D.2).

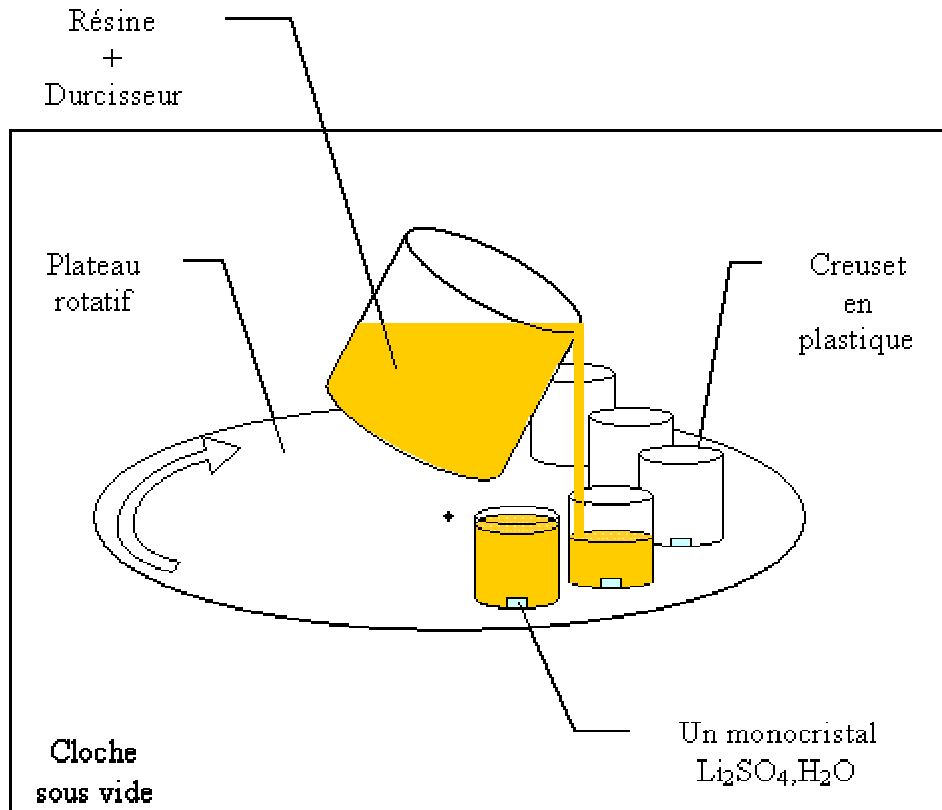


Figure D.2 : Schéma de l'enrobage à froid des monocristaux.

Quand le creuset est presque rempli, l'échantillon ainsi obtenu est sorti de l'enceinte sous vide. Le fait de travailler sous vide permet au monocristal de remonter un peu dans le mélange résine/durcisseur et ainsi d'être complètement enrobé.

Au bout de quelques jours, la résine est dure. Il faut alors démouler l'échantillon du creuset en plastique.

Il reste à polir l'échantillon ainsi obtenu jusqu'à ce que l'intérieur du monocristal de sulfate de lithium monohydraté soit accessible. Pour cela, une polisseuse à pression individuelle LAM PLAN MM8027 (Figure D.3) est utilisée. Cet appareil permet de polir l'échantillon sans que le monocristal soit totalement poli.



**Figure D.3 : Polisseuse LAM PLAN 8027.**

Cinq polissages successifs sont nécessaires :

- Le premier disque utilisé est un P600. Le polissage dure environ 30 secondes, sous une pression de 1,4 hPa et avec une vitesse de rotation de 150 RPM. En fait cette étape dure jusqu'à ce que le monocristal soit visible.
- Un deuxième disque (P1200) est ensuite utilisé durant 15 secondes, avec la même pression et la même vitesse.
- Puis deux nouveaux disques sont successivement utilisés : un P2500 puis un P4000, chacun durant 15 secondes, toujours à 150 RPM sous une pression de 1,4 hPa.
- Pour terminer et rendre la surface très lisse, un disque en toile tissée orangée recouvert à l'aide d'un stick diamanté polit l'échantillon durant 45 secondes, avec une vitesse de 250 RPM et sous une pression de 1,4 hPa.

Finalement, la surface obtenue est nettoyée à l'éthanol. Elle est ainsi prête à être observée avec un microscope fonctionnant en réflexion.

## ***D.4 La microscopie inversée***

---

Afin d'observer les échantillons enrobés puis polis, un microscope inversé Olympus PME3 est utilisé (Figure D.4). En effet, l'échantillon étant épais et peu transparent, il est nécessaire d'utiliser ce type de microscope.



Figure D.4 : Photographie d'un microscope Olympus PME3.

## *D.5 La microscopie électronique à balayage environnementale*

---

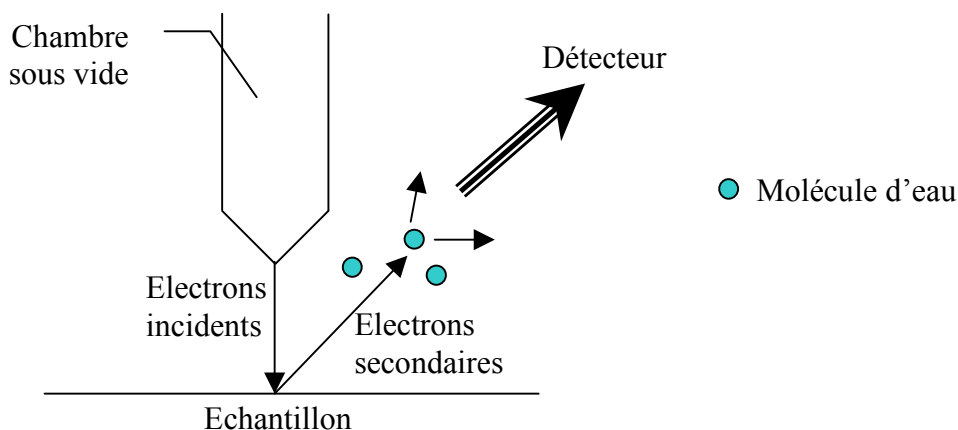
Afin d'observer in situ la réaction de déshydratation, un microscope électronique à balayage environnemental (ESEM) a été utilisé. Cette étude a été réalisée sur un appareil PHILIPS FEI XL30 ESEM FEG, au laboratoire de microscopie du Groupe d'Etudes de Métallurgie Physique et de Physique des Matériaux (GEMPPM) de l'INSA de Lyon, dans le cadre du consortium CLYME (Consortium Lyonnais de Microscopie Electronique).

Cet appareil permet d'imager des échantillons isolants sans les métalliser. Les observations peuvent se faire de la température ambiante jusqu'à 1500°C. L'humidité de la chambre d'observation peut atteindre 100% (pression maximale : 10 torr).

La source d'électrons est un canon à émission de champ, similaire à ceux des MEB classiques, c'est-à-dire fonctionnant sous ultra-vide ( $P \sim 10^{-10}$  Pa).

La différence entre les MEB conventionnels et cet appareil vient de la chambre objet : alors que dans un MEB conventionnel (ou un MEB haute résolution) les échantillons sont placés sous vide, dans l'ESEM ils sont placés dans une chambre sous pression de vapeur d'eau (la sortie du canon à électron étant à proximité de l'échantillon). Les molécules d'eau sur le trajet du faisceau d'électrons incidents diminuent un peu la résolution de l'image, mais en revanche, sur le trajet des électrons secondaires réémis par l'échantillon, les molécules d'eau jouent le rôle d'amplificateur. En effet, sous le choc d'un électron, une molécule d'eau

s'ionise et libérant un ou plusieurs autres électrons, et par effet d'avalanche, le signal est amplifié.



**Figure D-5 : Schéma simplifié du principe de fonctionnement du MEB environnemental.**

Les molécules d'eau ainsi ionisées sont alors attirées par l'échantillon (chargé négativement suite à l'arrivée des électrons incidents), ce qui permet de neutraliser les charges. C'est pourquoi le MEB environnemental permet d'observer des échantillons non conducteurs.

Le MEB environnemental du consortium CLYME possède trois porte-échantillons chauffants différents : une platine Peltier permettant de travailler de l'ambiante jusqu'à 55°C, une platine intermédiaire pour les études entre 40 et 1000°C, et enfin une platine haute température pour travailler jusqu'à 1500°C.

# **ANNEXE E**

—

## **RÉSULTATS EN THERMOGRAVIMETRIE**

Les études thermogravimétriques en conditions isothermes et isobares ont été réalisées à l'aide d'une balance symétrique SETARAM MTB10<sup>8</sup> qui a été décrite dans l'annexe D.

### *E.1 Résultats sur poudre*

---

Le tableau E.1 rassemble les résultats thermogravimétriques obtenus avec des échantillons de poudre sous différentes pressions de vapeur d'eau. Pour tous ces échantillons, le solide utilisé est du sulfate de lithium monohydraté L-8645 (lot 23H0133) de la société Sigma. Toutes les expériences présentées ici ont été réalisées à une température de 80°C, avec des nacelles en quartz à fonds pleins.



<i>Pression de vapeur d'eau (hPa)</i>	<i>Masse de l'échantillon (mg)</i>	<i>Perte de masse (mg)</i>	<i>Pourcentage de perte de masse</i>
1,03	18,4	2,5906	14,08 %
	16,9	2,3680	14,01 %
	20,4	2,8573	14,01 %
1,25	17,8	2,4766	13,91 %
	17,8	2,4891	13,98 %
	16,3	2,3861	14,64 %
	14,9	2,0886	14,02 %
1,6	19,8	2,7681	13,98 %
	20,7	2,8785	13,91 %
	19,8	2,8546	14,42 %
	19,6	2,7819	14,19 %
	19,9	2,8515	14,33 %
	19,7	2,7485	13,95 %
	20,4	2,9113	14,27 %
	20,7	3,0336	14,65 %
	19,1	2,6680	13,96 %
2,08	20,7	2,9915	14,45 %
	17,7	2,5020	14,14 %
2,6	21,6	3,0544	14,14 %
	37,4	5,3334	14,26 %
	19,2	2,6726	13,91 %
	17,4	2,4501	14,08 %
	15,4	2,1589	14,02 %
	16,9	2,3695	14,02 %
	22,3	3,1628	14,18 %
3,6	18,8	2,6334	14,01 %
	18,0	2,5188	13,99 %
4,6	17,4	2,4589	14,13 %
	19,2	2,6922	14,02 %
7,5	17,4	2,4232	13,93 %
Moyenne			14,12 %

Tableau E.1 : Perte de masse lors de la déshydratation de la poudre commerciale de  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

## E.2 Résultats sur monocristaux

Les tableaux E.2, E.3 et E.4 présentent les résultats thermogravimétriques obtenus lors de la déshydratation de monocristaux de  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  recristallisé. Les expériences ont toutes été réalisées à 80°C, pour de pressions de vapeur d'eau de 2,6, 3,6 et 4,6 hPa respectivement, avec des nacelles en quartz à fond fritté (diamètre des pores du fritté : 200  $\mu\text{m}$ ).

<i>Grain</i>	<i>Masse (mg)</i>	<i>Perte de masse (mg)</i>	<i>Perte de masse %</i>	<i>Temps de latence pour atteindre <math>\alpha=0,00187</math> (s)</i>
35	5,2	0,7367	14,17	486
48	4	0,5582	13,96	2067
52	13,4	1,8756	14,00	1143
57	7,2	1,0029	13,93	1773
59	5	0,6737	13,47	1080
60	8,1	1,1710	14,46	1413
75	4,7	0,6562	13,96	1602
76	3,3	0,4753	14,40	1674
78	1,9	0,2673	14,07	1683
82	21,6	-	-	1782
83	9,7	1,3749	14,17	927
84	2	0,2694	13,47	1962
86	2	0,2842	14,21	909
87	2,7	0,3789	14,03	279
88	4,4	0,6223	14,14	1476
90	5,7	0,8054	14,13	1476
92	3,1	0,4552	14,68	1350
93	1,9	0,2688	14,15	522
94	4	0,5565	13,91	1950
95	3,6	0,5251	14,59	1620
98	6,5	0,9285	14,28	1728
99	2,5	0,3516	14,06	981
101	2,6	0,3662	14,08	1908
103	4,3	0,6239	14,51	702
105	3,4	0,4770	14,03	1710
107	1,8	0,2435	13,53	2061
108	4	0,5264	13,16	1089
109	12,6	1,7510	13,90	1161
113	3,4	0,4957	14,58	1341
118	9,4	1,3060	13,89	1260
119	5	0,7076	14,15	1287
120	3,2	0,4556	14,24	2295
121	3,2	0,4535	14,17	990
122	5	0,7029	14,06	2349
125	3,4	0,4684	13,78	1476
126	6,2	0,8918	14,38	1755
128	3,4	0,4849	14,26	2034
129	21,2	2,9629	13,98	1431
130	4,1	0,5705	13,91	1683
131	5,3	0,7552	14,25	1755
132	4,4	0,6185	14,06	1134
134	7,9	1,0996	13,92	1233
135	4,3	0,6159	14,32	1701
142	6,5	0,9193	14,14	702

**Tableau E.2 : Résultats de thermogravimétrie à 80°C et sous une pression de vapeur d'eau de 2,6 hPa pour des monocristaux de  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .**

<i>Grain</i>	<i>Masse (mg)</i>	<i>Perte de masse (mg)</i>	<i>Perte de masse %</i>	<i>Temps de latence pour atteindre <math>\alpha=0,00187</math> (s)</i>
102	41,9	5,8292	13,91	2880
127	1,9	0,2619	13,78	1935
140	2,2	0,3130	14,23	855
141	14,3	2,0050	14,02	1944
143	3,3	1,4703	14,25	1470
144	8,9	1,2806	14,39	2907
145	8,5	1,1851	13,94	5422
146	17,2	2,3930	13,91	3087
147	9,7	1,3441	13,86	3627
149	10,3	1,4432	14,01	2718
151	4,6	0,6470	14,07	2295
152	6,3	0,8862	14,07	5094
153	2,1	0,2910	13,86	2727
154	8,6	1,2075	14,04	2241
156	9,4	1,3231	14,08	3645
157	7,1	1,0094	14,17	3456
158	3,5	0,4930	14,09	1731
159	4,5	0,6530	14,51	999
160	11,7	1,9384	14,00	2061
161	2,6	0,3658	14,07	1225
162	6	0,9701	14,50	792
163	7,6	1,0770	14,17	1497
164	4,5	0,6182	13,74	1125
165	3	0,4211	14,04	531
166	4,5	0,6400	14,22	585
167	1,9	0,2641	13,90	234
169	4,9	0,7023	14,33	2196
170	3,4	0,4881	14,36	2106
171	2,7	0,3908	14,47	729
172	6,2	0,8844	14,26	2532
173	2,7	0,3824	14,16	225
174	2,9	0,4079	14,07	2403
175	3,4	0,5027	14,79	507
176	8,7	1,2347	14,19	3807
179	10,3	1,4394	13,97	1359
180	6,7	0,9865	14,72	981
181	19,2	2,6762	13,94	2160
183	8,7	1,2437	14,29	1089
184	6,7	0,9779	14,59	288
188	4,5	0,6653	14,78	369
189	5,5	0,7372	13,40	2466
199	7,9	1,1267	14,26	666
202	8,9	1,2589	14,14	3402
203	9,6	1,3405	13,96	1098
205	6,1	0,8711	14,28	2574
207	5,1	0,7124	13,97	711
209	4,7	0,6503	13,45	513
212	3,9	0,5414	13,84	243

**Tableau E.3 : Résultats de thermogravimétrie à 80°C et sous une pression de vapeur d'eau de 3,6 hPa pour des monocristaux de  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .**

<i>Grain</i>	<i>Masse (mg)</i>	<i>Perte de masse (mg)</i>	<i>Perte de masse %</i>	<i>Temps de latence pour atteindre <math>\alpha=0,00187</math> (s)</i>
204	3,9	0,5538	14,20 %	4257
206	6,1	0,8599	14,10 %	5211
208	3,1	0,4415	14,24 %	4023
210	2,2	0,3139	14,27 %	4437
211	2,2	0,3115	14,16 %	4122
213	5,1	0,7187	14,09 %	441
216	3,4	0,4818	14,17 %	11403
217	8,8	1,2333	14,01 %	513
218	9,8	1,3825	14,11 %	4509
220	3,8	0,5415	14,25 %	333
221	5,6	0,7770	13,87 %	927
222	2,4	0,3379	14,08 %	234
223	3,1	0,4345	14,02 %	2439
224	5,7	0,8019	14,07 %	2916
225	2,5	0,3529	14,12 %	6354
227	9,8	1,3813	14,09 %	6480
230	7,3	1,0296	14,10 %	3636
236	5,7	0,8003	14,04 %	3438
237	7,1	1,0041	14,14 %	1314
239	6,8	0,9608	14,13 %	9630
246	7,1	0,9997	14,08 %	1053
248	3,3	0,4619	13,99 %	3987
249	19,3	2,7261	14,12 %	3609
250	4,5	0,6400	14,22 %	8739
251	5,2	0,7350	14,13 %	819
253	5,1	0,7151	14,02 %	7245
255	9,6	1,3573	14,14 %	2232
261	8,0	1,1283	14,10 %	4833
262	10,4	1,4619	14,06 %	5148
270	8,0	1,1225	14,03 %	198
277	9,3	1,3066	14,05 %	4230
280	3,5	0,4905	14,01 %	6885
281	2,4	0,3348	13,95 %	4329
284	3,8	0,5421	14,27 %	7784
285	2,3	0,3248	14,12 %	4770
286	2,2	0,3147	14,30 %	3384
290	4,4	0,6162	14,01 %	6228

**Tableau E.4 : Résultats de thermogravimétrie à 80°C et sous une pression de vapeur d'eau de 4,6 hPa pour des monocristaux de  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .**

Dans le tableau E.2, la perte de masse du grain 82 n'est pas indiquée car ce monocristal a été partiellement déshydraté.

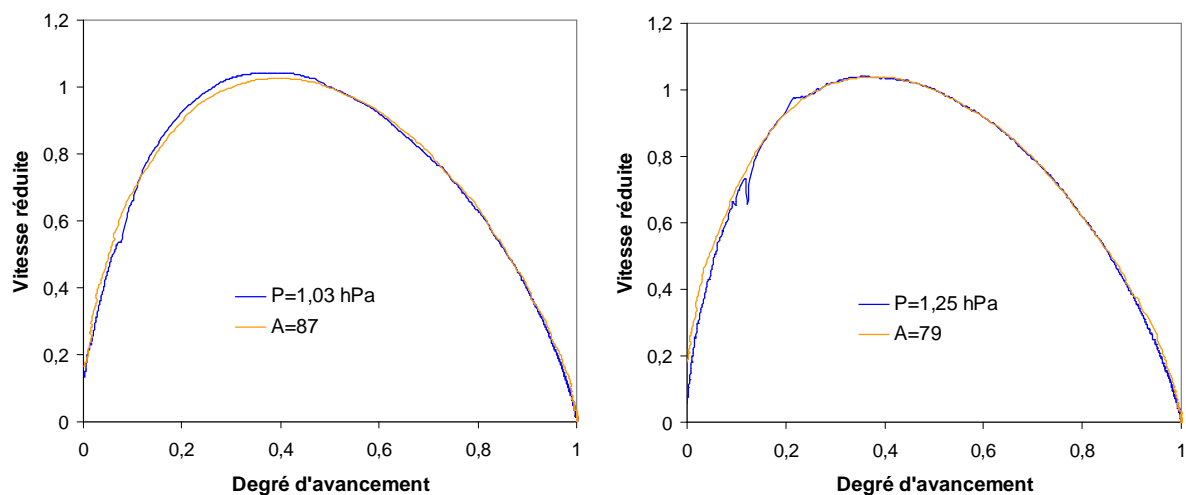


# ANNEXE F

## LES RÉSULTATS DE LA SIMULATION PAR LE MODÈLE DE MAMPEL POUR LES POUDRES

Dans cette annexe, nous les ajustements entre courbes expérimentales obtenues sur poudre pour différentes pressions de vapeur d'eau et les courbes calculées à l'aide de la simulation par Monte Carlo du modèle de Mampel, ainsi que les tracés de la fonction  $\theta_{\text{poudre}}(t)$  pour ces différentes simulations.

Les résultats des ajustements entre les courbes de vitesse expérimentales obtenues sur poudre pour différentes pressions de vapeur d'eau et les courbes calculées à l'aide du modèle de Mampel par la méthode Monte-Carlo sont présentés sur la Figure F.1. Les accords pour les différentes courbes sont très bons.



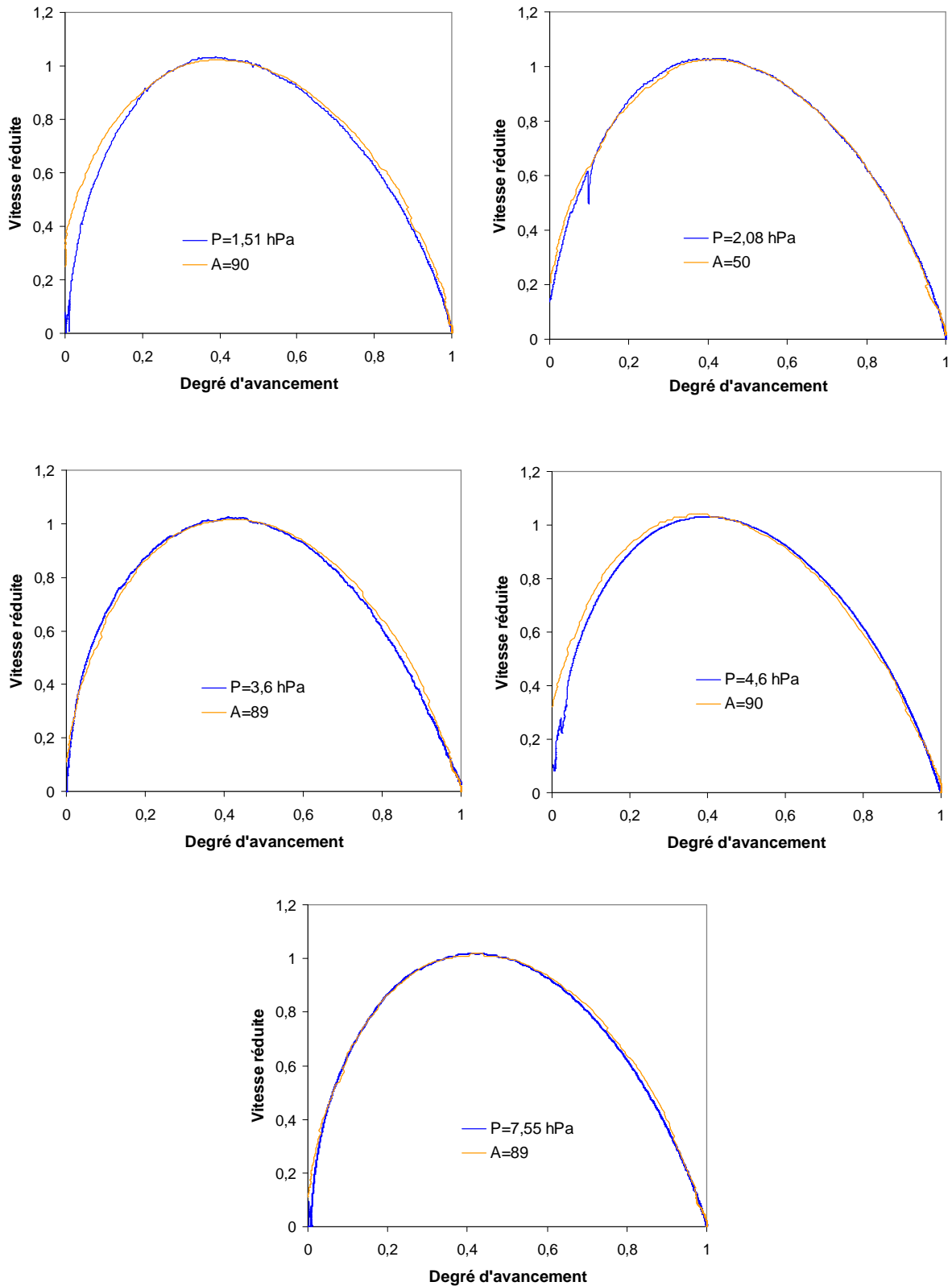
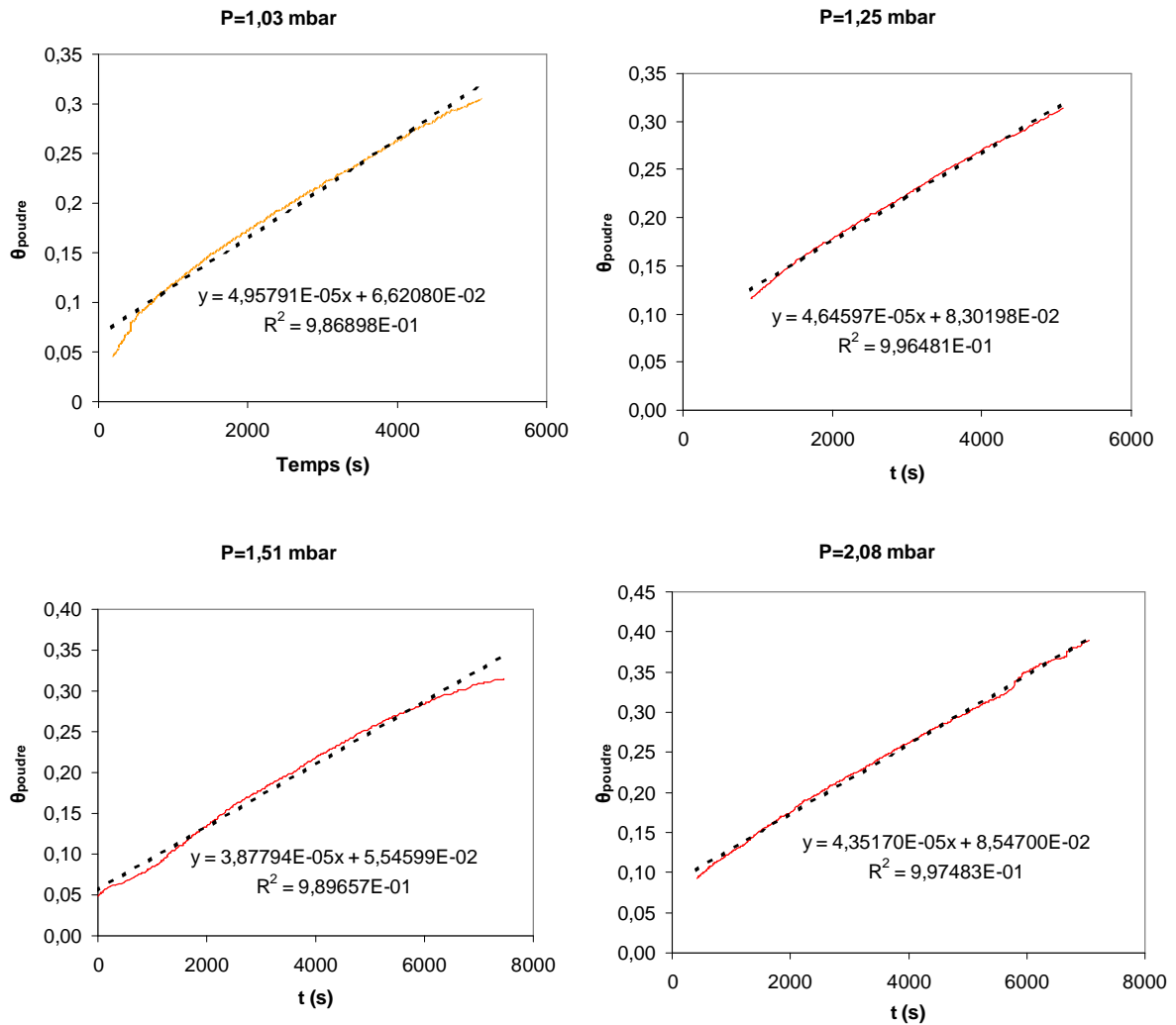


Figure F.1 : Comparaison entre la courbe expérimentale obtenue sur poudre et la courbe calculée, pour différentes pressions de vapeur d'eau.

La Figure F.2 représente l'évolution du temps adimensionnée  $\theta_{\text{poudre}}$  en fonction du temps expérimental  $t$  pour les différentes pressions de vapeur d'eau. Quelle que soit la pression, le coefficient de régression est supérieur à 0,986. La valeur de la réactivité surfacique de croissance  $\phi$  est calculée à partir de la pente de ces droites, comme expliqué au chapitre 3, paragraphe 3.2.





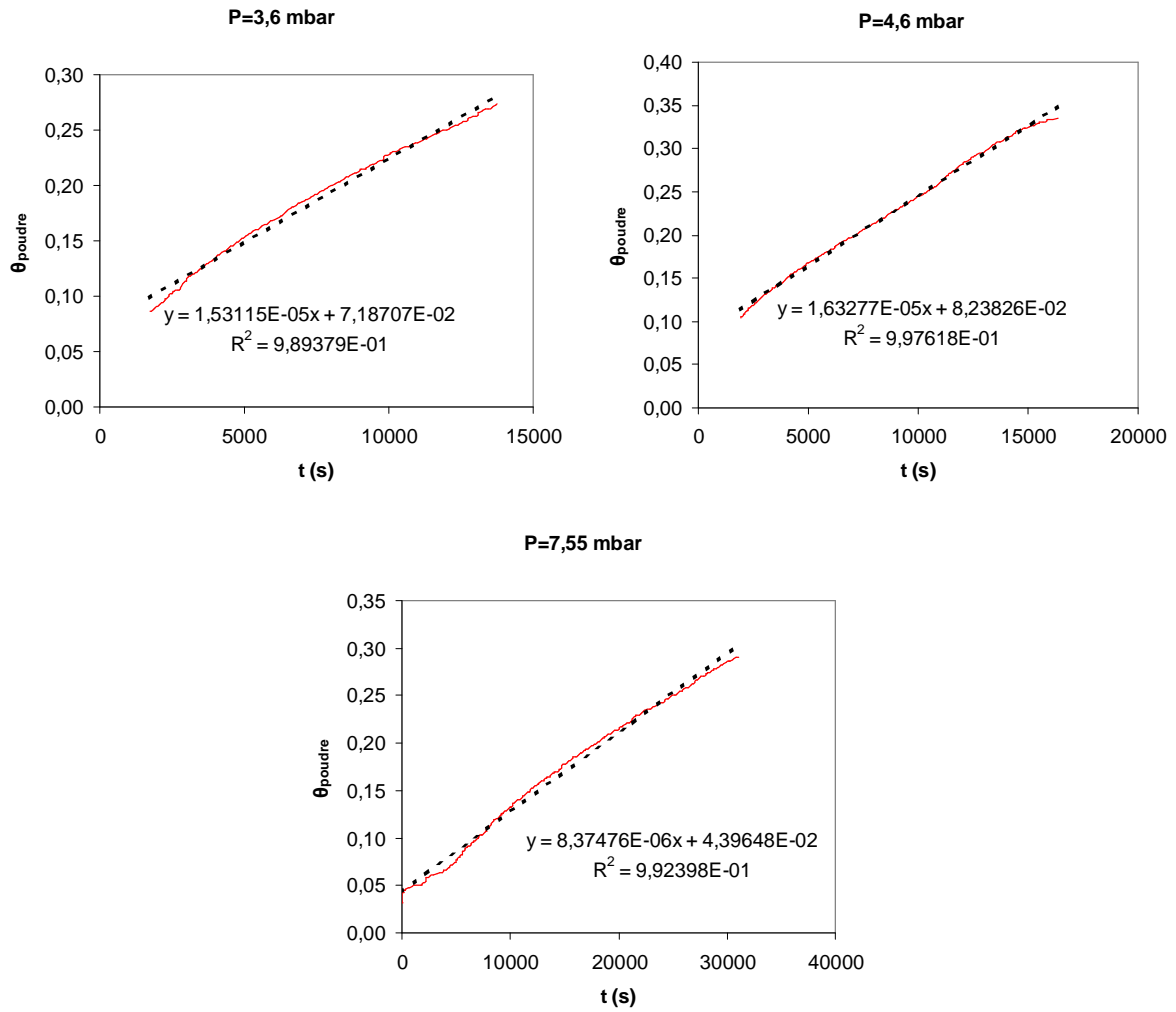


Figure F.2 : Tracé du temps adimensionnée  $\theta_{\text{poudre}}$  en fonction du temps expérimental  $t$  pour les différentes pressions de vapeur d'eau.

# ANNEXE G

## –

# INCERTITUDES

Dans cette annexe, nous allons calculer les incertitudes existant sur les grandeurs intervenant dans l'expression (3.26) du chapitre 3, paragraphe 3.2.1.c, reliant la fréquence surfacique de germination au temps de latence et à la date d'apparition du premier germe.

La surface initiale  $s_0$  d'un monocristal est égale à :

$$s_0 = (L+h)l + e \left( 2L + 4\sqrt{\left(\frac{l}{2}\right)^2 + h^2} \right) \quad (\text{G.1})$$

L'incertitude sur  $s_0$  est donnée par :

$$\frac{\Delta s_0}{s_0} = \frac{l(\Delta L + \Delta h) + (L+h)\Delta l + 2e\Delta L + \left( 2L + 4\sqrt{\left(\frac{l}{2}\right)^2 + h^2} \right) \Delta e + \frac{2e(\Delta l + 2\Delta h)}{\sqrt{\left(\frac{l}{2}\right)^2 + h^2}}}{(L+h)l + e \left( 2L + 4\sqrt{\left(\frac{l}{2}\right)^2 + h^2} \right)} \quad (\text{G.2})$$

Le volume initial  $V$  d'un monocristal est :

$$V = (L+h)el \quad (\text{G.3})$$

L'incertitude sur  $V$  s'écrit :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta e}{e} + \frac{\Delta l}{l} + \frac{\Delta L + \Delta h}{L+h} \quad (\text{G.4})$$

La date d'apparition du premier germe  $\tau_0$  est :

$$\tau_0 = t_s - \frac{4\alpha_s}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha=\alpha_s}} \quad (\text{G.5})$$

L'incertitude sur  $\tau_0$  est égale à :

$$\frac{\Delta\tau_0}{\tau_0} = \frac{\Delta t_s + \frac{4\alpha_s}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)} \frac{\Delta\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}}{t_s - \frac{4\alpha_s}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}} \quad (\text{G.6})$$

Pour la fonction  $\frac{V}{s_0\phi^3(t_s - \tau_0)^4}$ , l'incertitude s'écrit alors en fonction des relations (G.1), (G.3) et (G.5) :

$$\frac{\Delta_{abscisses}}{abscisses} = \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta s}{s} + 3\frac{\Delta\phi}{\phi} + 4\left(\frac{\Delta t_s + \Delta\tau_0}{(t_s - \tau_0)}\right) \quad (\text{G.7})$$

Afin de calculer les incertitudes sur  $s_0$ ,  $V$  et  $\tau_0$  à partir des relations (G.1), (G.3) et (G.5), il faut estimer les erreurs faites sur les différentes mesures des dimensions géométriques des monocristaux ( $L$ ,  $l$ ,  $h$  et  $e$ ), ainsi que sur le temps de latence mesuré en thermogravimétrie  $t_s$  et sur la vitesse de la réaction au temps  $t_s$   $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha=\alpha_s}$ .

Les dimensions  $L$ ,  $l$  et  $h$  sont déterminées à l'aide d'images réalisées en microscopie optique. L'erreur faite sur cette détermination est estimée à  $\pm 5 \mu\text{m}$ . La dimension  $e$  est mesurée à l'aide d'un pied à coulisse, l'erreur sur la mesure est estimée à  $\pm 25 \mu\text{m}$ . L'erreur sur le temps  $t_s$  est  $\pm 4,5 \text{ s}$ , et la vitesse  $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha=\alpha_s}$  est estimée avec une précision de  $\pm 4\%$ .

L'incertitude sur  $\phi$  est de 2,3 % (cf. chapitre 3, paragraphe 3.1.4.b, tableau 3.3)

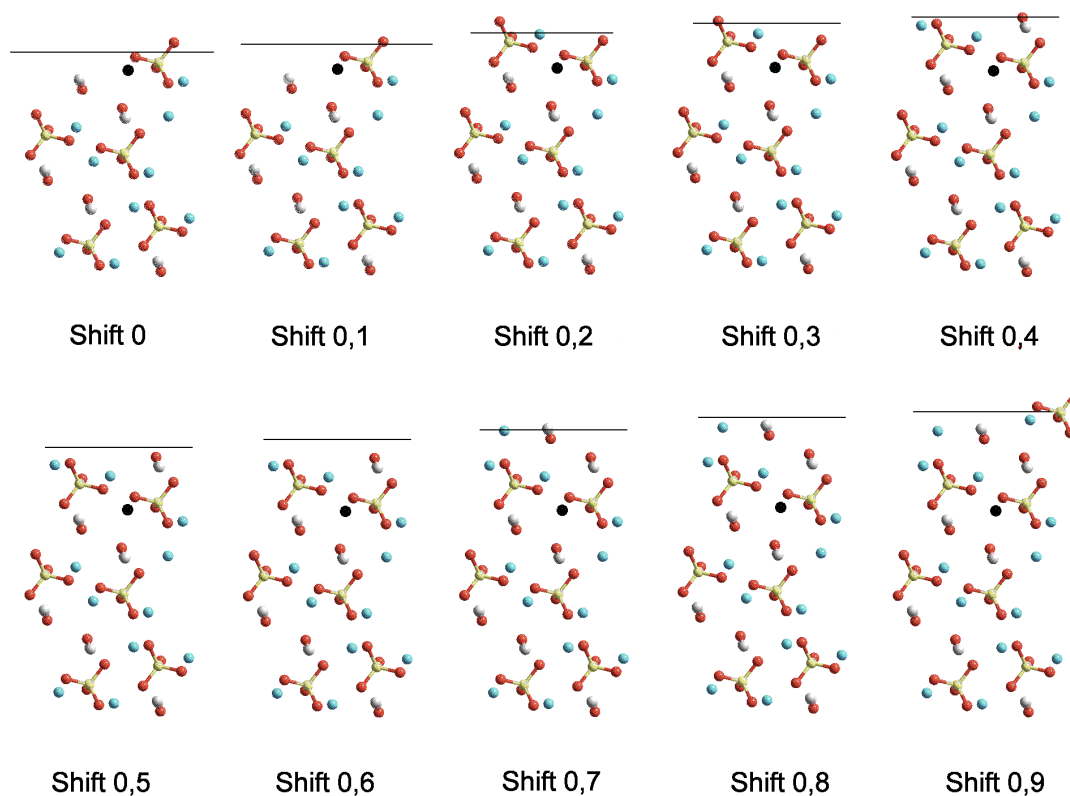
Avec ces valeurs, l'erreur relative calculée sur l'expression  $\frac{V}{s_0\phi^3(t - \tau_0)^4}$  est environ 10% pour chaque monocristal.

# ANNEXE H

## — LES SIMULATIONS ATOMIQUES

Deux paramètres sont importants lors de la modélisation d'une surface.

Le programme MARVIN permet de faire varier la hauteur de clivage, c'est-à-dire la hauteur à laquelle les liaisons interatomiques sont coupées, comme le montre la figure H.1.



**Figure H.1 : Influence de la hauteur de clivage pour la surface  $(-1\ 0\ 1)$  (le trait noir représente l'endroit où est clivé le cristal, et l'atome noir représente un atome de lithium pris comme référence).**

<b>(1 0 0)</b>				<b>(0 1 0)</b>				<b>(0 0 1)</b>			
Clivage	Moment dipolaire	$E_{non-relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	$E_{relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	Clivage	Moment dipolaire	$E_{non-relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	$E_{relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	Clivage	Moment dipolaire	$E_{non-relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	$E_{relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )
0	0,27	-	-	0	-3,39	-	-	0	0	1,0818	0,7604
0,1	0	0,8737	0,5376	0,1	-3,39	-	-	0,1	69,91	-	-
0,2	0	0,8737	0,5376	0,2	-3,39	-	-	0,2	69,91	-	-
0,3	0	0,8737	0,5376	0,3	-3,39	-	-	0,3	-69,91	-	-
0,4	-62,46	-	-	0,4	-3,39	-	-	0,4	0	0,5094	0,4948
0,5	0	1,2177	0,8522	0,5	-3,39	-	-	0,5	0	0,5094	0,4948
0,6	62,46	-	-	0,6	-3,39	-	-	0,6	0	0,5094	0,4948
0,7	0	0,8737	0,5376	0,7	-3,39	-	-	0,7	69,91	-	-
0,8	0	0,8737	0,5376	0,8	-3,39	-	-	0,8	-69,91	-	-
0,9	0	0,8737	0,5376	0,9	-3,39	-	-	0,9	-69,91	-	-
<b>(1 0 1)</b>				<b>(-1 0 1)</b>				<b>(1 1 0)</b>			
Clivage	Moment dipolaire	$E_{non-relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	$E_{relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	Clivage	Moment dipolaire	$E_{non-relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	$E_{relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	Clivage	Moment dipolaire	$E_{non-relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	$E_{relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )
0	0	0,9596	0,6840	0	0	1,3934	0,7788	0	57,38	-	-
0,1	64,79	-	-	0,1	0	1,3934	0,7788	0,1	117,77	-	-
0,2	64,79	-	-	0,2	-66,59	-	-	0,2	-3,01	-	-
0,3	129,58	-	-	0,3	-66,59	-	-	0,3	-3,01	-	-
0,4	129,58	-	-	0,4	0	0,5592	0,4690	0,4	-63,39	-	-
0,5	0	1,9766	0,7438	0,5	0	0,5592	0,4690	0,5	-63,39	-	-
0,6	-129,58	-	-	0,6	0	0,5592	0,4690	0,6	-63,39	-	-
0,7	-129,58	-	-	0,7	66,59	-	-	0,7	-3,01	-	-
0,8	-64,79	-	-	0,8	66,59	-	-	0,8	-3,01	-	-
0,9	-64,79	-	-	0,9	0	1,3934	0,7788	0,9	57,38	-	-
<b>(0 1 1)</b>				<b>(1 1 1)</b>				<b>(2 0 -1)</b>			
Clivage	Moment dipolaire	$E_{non-relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	$E_{relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	Clivage	Moment dipolaire	$E_{non-relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	$E_{relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	Clivage	Moment dipolaire	$E_{non-relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	$E_{relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )
0	62,64	-	-	0	-2,84	-	-	0	0	0,7414	0,5150
0,1	128,56	-	-	0,1	-2,84	-	-	0,1	0	0,7414	0,5150
0,2	128,56	-	-	0,2	-2,84	-	-	0,2	0	0,7414	0,5150
0,3	-135,12	-	-	0,3	-2,84	-	-	0,3	54,76	-	-
0,4	-135,12	-	-	0,4	-2,84	-	-	0,4	109,49	-	-
0,5	-69,20	-	-	0,5	54,15	-	-	0,5	0	3,6826	-
0,6	-3,28	-	-	0,6	-59,82	-	-	0,6	-109,49	-	-
0,7	-3,28	-	-	0,7	-2,84	-	-	0,7	-54,76	-	-
0,8	-3,28	-	-	0,8	54,15	-	-	0,8	0	0,7414	0,5150
0,9	62,64	-	-	0,9	54,15	-	-	0,9	0	0,7414	0,5150
<b>(1 0 2)</b>				<b>(0 1 2)</b>				<b>(1 1 2)</b>			
Clivage	Moment dipolaire	$E_{non-relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	$E_{relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	Clivage	Moment dipolaire	$E_{non-relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	$E_{relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	Clivage	Moment dipolaire	$E_{non-relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	$E_{relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )
0	0	1,4310	-	0	-2,87	-	-	0	2,85	-	-
0,1	0	1,4310	-	0,1	-60,52	-	-	0,1	2,85	-	-
0,2	0	1,4310	-	0,2	-2,87	-	-	0,2	2,85	-	-
0,3	-68,31	-	-	0,3	54,78	-	-	0,3	2,85	-	-
0,4	0	1,4825	-	0,4	54,78	-	-	0,4	2,85	-	-
0,5	0	1,4825	-	0,5	-2,87	-	-	0,5	2,85	-	-
0,6	0	1,4825	-	0,6	-2,87	-	-	0,6	54,32	-	-
0,7	68,31	-	-	0,7	-2,87	-	-	0,7	54,32	-	-
0,8	0	1,4310	-	0,8	-2,87	-	-	0,8	60,01	-	-
0,9	0	1,4310	-	0,9	-2,87	-	-	0,9	2,85	-	-

**Tableau H.1 : Energies de surface en fonction de la hauteur de clivage pour différentes faces du sulfate de lithium monohydraté.**

Dans ce tableau, les valeurs des hauteurs de clivage évoluent de 0,1 en 0,1. Une étude plus poussée montre qu'un tel pas est insuffisant : par exemple, la face (001) avec une hauteur de clivage de 0,1603 a une énergie non relaxée de 0,87737  $J.m^{-2}$  et une énergie après relaxation de 0,5353  $J.m^{-2}$ . Le tableau H.2 regroupe alors les valeurs optimales des hauteurs de clivage

ainsi que les énergies de surface correspondante pour les surfaces ayant un indice de Miller  $k$  égal à 0. Ce sont donc les valeurs des énergies après relaxation de ce tableau qui sont à retenir.

<b>(100)</b>			<b>(001)</b>			<b>(101)</b>		
Hauteur de clivage	$E_{non-relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	$E_{relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	Hauteur de clivage	$E_{non-relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	$E_{relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	Hauteur de clivage	$E_{non-relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	$E_{relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )
0,1603	0,8737	0,5353	0,5000	0,5094	0,4948	0,0000	0,9596	0,6840
<b>(-101)</b>			<b>(102)</b>			<b>(201)</b>		
Hauteur de clivage	$E_{non-relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	$E_{relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	Hauteur de clivage	$E_{non-relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	$E_{relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	Hauteur de clivage	$E_{non-relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	$E_{relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )
0,6814	0,5705	0,4238	0,3867	1,5849	0,7903	0,5000	0,9929	0,6026
<b>(-102)</b>			<b>(20-1)</b>			<b>(10-2)</b>		
Hauteur de clivage	$E_{non-relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	$E_{relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	Hauteur de clivage	$E_{non-relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	$E_{relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	Hauteur de clivage	$E_{non-relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )	$E_{relaxé}$ ( $J.m^{-2}$ )
0,6620	0,6974	0,5250	0,0000	0,7414	0,5150	0,6620	0,6974	0,5250

**Tableau H.2 : Energies de surface pour les faces de  $Li_2SO_4.H_2O$  ayant un indice  $k = 0$ .**

Le deuxième paramètre important est la taille de la zone 1. En effet, celle-ci doit être assez grande pour que les ions de la surface n'aient pas d'influence sur les ions de la zone 2. La tableau H.3 regroupe les énergies de surface pour différentes faces selon la taille de la zone 1.

<b>(1 0 0)</b>				<b>(0 0 1)</b>				<b>(-1 0 1)</b>			
Région		Energies		Région		Energies		Région		Energies	
$l$	$l+2$	$E_{non-relaxée}$ ( $J.m^{-2}$ )	$E_{relaxée}$ ( $J.m^{-2}$ )	$l$	$l+2$	$E_{non-relaxée}$ ( $J.m^{-2}$ )	$E_{relaxée}$ ( $J.m^{-2}$ )	$l$	$l+2$	$E_{non-relaxée}$ ( $J.m^{-2}$ )	$E_{relaxée}$ ( $J.m^{-2}$ )
3	11	0,8737	0,5362	1	7	0,5077	0,4928	3	11	0,5592	0,469
4	12	0,8737	0,5376	2	8	0,5093	0,4948	4	12	0,5592	0,4688
5	13	0,8737	0,5377	3	9	0,5094	0,4948	5	13	0,5592	0,4689
6	14	0,8737	0,5377	4	10	0,5094	0,4948	6	14	0,5592	0,4689
7	15	0,8737	0,5377	5	11	0,5094	0,4948	7	15	0,5592	0,4689
								5	14	0,5592	0,4689
<b>(1 0 1)</b>				<b>(2 0 -1)</b>							
Région		Energies		Région		Energies					
$l$	$l+2$	$E_{non-relaxée}$ ( $J.m^{-2}$ )	$E_{relaxée}$ ( $J.m^{-2}$ )	$l$	$l+2$	$E_{non-relaxée}$ ( $J.m^{-2}$ )	$E_{relaxée}$ ( $J.m^{-2}$ )				
3	14	0,9587	0,6807	5	20	0,7412	0,5147				
4	15	0,9597	0,6844	6	21	0,7414	0,5143				
5	16	0,9596	0,6840	7	22	0,7414	0,5148				
6	17	0,9596	0,6839	8	23	0,7414	0,5149				
7	18	0,9596	0,6840	9	24	0,7414	0,5150				
8	19	0,9596	0,6840	10	25	0,7414	0,5150				
9	20	0,9596	0,6840	11	26	0,7414	0,5150				

**Tableau H.3 : Energies de surface en fonction de la taille des régions 1 et 2 pour les surfaces ayant un indice de Miller  $k$  égal à zéro. Les tailles des zones sont indiquées en nombre de couches.**

La relaxation des atomes à proximité de la surface varie de manière importante d'une surface à l'autre, comme le montre le tableau H.4, regroupant les déplacements des atomes les plus proches de la surface, pour les surfaces (100), (001), (-101) et (101).

	<i>Surface (1 0 0)</i>		<i>Surface (0 0 1)</i>		<i>Surface (-1 0 1)</i>		<i>Surface (1 0 1)</i>	
Li	x	1.18743	x	0.01803	x	-0.43716	x	-1.00525
	y	0.96583	y	-0.03778	y	-0.05426	y	1.17717
	z	0.09831	z	-0.03953	z	-0.43703	z	-1.21648
S	x	0.07649	x	-0.00267	x	-0.03859	x	-0.44422
	y	-0.07119	y	0.00037	y	0.11521	y	-0.05228
	z	-0.07280	z	0.00952	z	0.03776	z	-0.23443
O	x	0.01969	x	-0.00724	x	-0.49739	x	0.66323
	y	-0.01470	y	0.06134	y	-0.13034	y	-0.78645
	z	-0.03264	z	-0.00720	z	0.03926	z	-0.41177
O	x	0.18751	x	0.01105	x	-0.37956	x	-0.76044
	y	0.03179	y	-0.02760	y	-0.32761	y	0.20995
	z	-0.17301	z	-0.00022	z	0.47957	z	-0.14402
O	x	0.06407	x	-0.03490	x	-0.14326	x	-1.21261
	y	-0.20376	y	-0.00975	y	0.13464	y	-0.00839
	z	-0.05826	z	0.03308	z	0.03926	z	-1.25993
O	x	0.11158	x	0.01899	x	-0.01298	x	-0.55129
	y	-0.15217	y	-0.00850	y	0.10300	y	0.41184
	z	-0.07166	z	-0.02095	z	-0.48591	z	0.83062
O <sub>w</sub>	x	0.95514	x	-0.02526	x	-0.95583	x	1.67052
	y	-0.05815	y	-0.03976	y	1.15415	y	1.80015
	z	1.39983	z	-0.01824	z	0.11114	z	-0.36480
H	x	0.12121	x	-0.03645	x	-0.83910	x	0.84005
	y	0.00795	y	-0.03099	y	1.16717	y	1.23175
	z	-0.21363	z	-0.03796	z	0.78966	z	0.47927
H	x	0.07460	x	-0.03941	x	-0.57792	x	1.72430
	y	-0.20585	y	-0.02220	y	0.53771	y	1.81589
	z	0.07715	z	0.03367	z	0.34433	z	-0.69014

**Tableau H.4 : Déplacements des ions les plus proches de la surface lors de la relaxation pour quatre surfaces différentes.**

De même que pour la relaxation d'une surface, il est possible de déterminer le déplacement des atomes autour d'une lacune d'eau créée à une surface. Pour les trois faces considérées ((100), (001) et (-101)), le tableau H.5 rassemble les déplacements des atomes les plus proches de la lacune d'eau suite à la relaxation.

	<i>Surface (1 0 0)</i>		<i>Surface (0 0 1)</i>		<i>Surface (-1 0 1)</i>	
Li	x	1.10768	x	0.18767	x	0.00803
	y	-0.06381	y	0.0624	y	0.06794
	z	-0.69340	z	-0.26067	z	-0.12562
S	x	-0.16429	x	-0.04331	x	0.02642
	y	-0.56121	y	0.20755	y	-0.01685
	z	-0.38796	z	0.05731	z	0.01320
O	x	0.23534	x	0.06974	x	-0.08741
	y	-0.80951	y	0.02220	y	0.02116
	z	-0.78937	z	0.10221	z	-0.09800
O	x	-0.11541	x	-0.05272	x	-0.00244
	y	-0.96725	y	0.25236	y	-0.00836
	z	0.0925	z	-0.03166	z	0.15335
O	x	-0.18331	x	-0.09911	x	-0.15675
	y	-0.32908	y	0.30314	y	0.01539
	z	-0.78123	z	-0.15779	z	-0.07035
O	x	-0.60890	x	-0.14694	x	0.05483
	y	-0.13221	y	0.32943	y	-0.02885
	z	-0.19729	z	0.28633	z	0.00789
O <sub>w</sub>	x	-0.03817	x	-0.01342	x	0.05215
	y	-0.67772	y	0.01333	y	-0.00984
	z	0.0094	z	-0.1717	z	0.00573
H	x	0.31414	x	-0.01464	x	0.02857
	y	-0.32625	y	0.00284	y	0.03938
	z	-0.19734	z	-0.03295	z	-0.03934
H	x	0.04366	x	-0.01123	x	0.04856
	y	-1.00433	y	0.01050	y	0.00472
	z	0.06489	z	-0.02635	z	0.00733

**Tableau H.5 : Déplacements (en Å) lors de la relaxation des ions les plus proches de la lacune d'eau, pour différentes surfaces.**







<b>Figure 2.8 :</b> Diffractogrammes de 3 monocristaux de $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ recristallisés.	57
<b>Figure 2.9 :</b> Images en microscopie optique de la poudre commerciale.	58
<b>Figure 2.10 :</b> Clichés MEB de la poudre $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ avant et après déshydratation.	59
<b>Figure 2.11 :</b> Images en microscopie optique de 2 monocristaux issus de la recristallisation.	59
<b>Figure 2.12 :</b> Images en microscopie électronique à balayage de trois monocristaux de $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ .	60
<b>Figure 2.13 :</b> Schéma d'un monocristal de $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ recristallisé.	61
<b>Figure 2.14 :</b> Images en microscopie optique d'un monocristal de $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ a) avant déshydratation      b) à $\alpha = 0,00187$	61
<b>Figure 2.15 :</b> Agrandissement du monocristal précédent.	62
<b>Figure 2.16 :</b> Nouvelle agrandissement de la figure 2.15.b.	62
<b>Figure 2.17 :</b> Images en microscopie optique d'un monocristal de $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ . a) face 1 avant déshydratation      b) face 1 à $\alpha = 0,0051$ c) face 2 avant déshydratation      d) face 2 à $\alpha = 0,0051$	63
<b>Figure 2.18 :</b> Agrandissement de l'image 2.17.b.	63
<b>Figure 2.19 :</b> Images en microscopie optique d'un monocristal de $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ . a) avant déshydratation      b) à $\alpha = 0,047$	64
<b>Figure 2.20 :</b> Un monocristal enrobé de résine.	65
<b>Figure 2.21 :</b> Image d'un monocristal de $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ , à $\alpha = 0,079$ , enrobé puis poli.	65
<b>Figure 2.22 :</b> Agrandissement du cliché précédent.	66
<b>Figure 2.23 :</b> Série de clichés ESEM d'un monocristal de $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ , déshydraté à $70^\circ\text{C}$ sous une pression de vapeur d'eau égale à 3,9 hPa.	67
<b>Figure 2.24 :</b> Série de clichés ESEM d'un monocristal de $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ , déshydraté à $70^\circ\text{C}$ sous 5,2 hPa de vapeur d'eau.	68
<b>Figure 2.25 :</b> Chemin thermodynamique choisi pour effectuer les expériences.	69
<b>Figure 2.26 :</b> Variation de la pression de vapeur d'eau en fonction du temps en début de réaction.	70
<b>Figure 2.27 :</b> Reproductibilité des courbes cinétiques de la déshydratation de la poudre de $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ .	71
<b>Figure 2.28 :</b> Courbes cinétiques de la déshydratation de la poudre de $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ à $80^\circ\text{C}$ sous différentes pressions de vapeur d'eau.	72
<b>Figure 2.29 :</b> Courbe de vitesse en fonction du temps et du degré d'avancement pour la déshydratation de la poudre de $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ à $80^\circ\text{C}$ sous différentes pressions de vapeur d'eau.	72

<b>Figure 2.30 :</b> Images en microscopie optique des deux faces d'un monocristal de sulfate de lithium monohydraté avant et après déshydratation.	73
<b>Figure 2.31 :</b> Courbes du degré d'avancement en fonction du temps et de la vitesse en fonction du degré d'avancement pour la déshydratation de quatre monocristaux de sulfate de lithium monohydraté dans les mêmes conditions : $T=80^{\circ}\text{C}$ et $P(\text{H}_2\text{O})=2,6$ hPa.	74
<b>Figure 2.32 :</b> Schématisation d'une courbe de perte de masse lors de la déshydratation d'un monocristal de $\text{Li}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$ .	75
<b>Figure 2.33 :</b> Les trois temps de latence expérimentaux déterminés sur une courbe expérimentale.	77
<b>Figure 2.34 :</b> Distribution des temps de latence mesurés à partir d'un degré d'avancement commun ( $\alpha = 0,00187$ ) _ ( $T=80^{\circ}\text{C}$ , $P(\text{H}_2\text{O})=2,6$ hPa).	78
<b>Figure 2.35 :</b> Distribution des temps de latence mesurés à partir d'un degré d'avancement commun ( $\alpha = 0,00187$ ) _ ( $T=80^{\circ}\text{C}$ , $P(\text{H}_2\text{O})=3,6$ hPa).	78
<b>Figure 2.36 :</b> Distribution des temps de latence mesurés à partir d'un degré d'avancement commun ( $\alpha = 0,00187$ ) _ ( $T=80^{\circ}\text{C}$ , $P(\text{H}_2\text{O})=4,6$ hPa).	79
<b>Figure 2.37 :</b> Comparaison des temps de latence mesurés à partir d'un degré d'avancement commun pour différentes pressions de vapeur d'eau.	80
 <b>Chapitre 3 – Modélisation macroscopique</b>	
<b>Figure 3.1 :</b> Test du cas limite appliqué à la déshydratation sous 2,6 hPa de vapeur d'eau.	84
<b>Figure 3.2 :</b> Exemple d'un grain transformé selon le modèle de Mampel.	85
<b>Figure 3.3 :</b> Représentation au temps $t$ d'un germe né en $\sigma$ au temps $\tau$ et n'ayant pas atteint $X$ .	86
<b>Figure 3.4 :</b> Schéma d'un monocristal de $\text{Li}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$ avec les 4 paramètres géométriques.	88
<b>Figure 3.5 :</b> Comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe calculée pour une poudre déshydratée à $80^{\circ}\text{C}$ sous une pression de vapeur d'eau de 2,6 hPa.	90
<b>Figure 3.6 :</b> Simulations pour une géométrie (2000,1500,700,300). Le calcul a été fait trois fois pour un monocristal avec ces dimensions, et le même paramètre $A_{\text{MC}}=10.10^{11}$ .	91
<b>Figure 3.7 :</b> Simulations pour une géométrie (100,75,25,50). Le calcul a été fait trois fois pour un monocristal avec ces dimensions, et le même paramètre $A_{\text{MC}}=10.10^{11}$ .	92
<b>Figure 3.8 :</b> Influence du paramètre $A_{\text{MC}}$ pour une géométrie donnée	
a) $L = 2000 \mu\text{m}$ , $l = 1500 \mu\text{m}$ , $h = 700 \mu\text{m}$ , $e = 300 \mu\text{m}$	
b) $L = 3000 \mu\text{m}$ , $l = 2000 \mu\text{m}$ , $h = 300 \mu\text{m}$ , $e = 700 \mu\text{m}$	93

<b>Figure 3.9 :</b> Comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe calculée pour les six monocristaux.	95
<b>Figure 3.10 :</b> Représentation du temps adimensionné en fonction du temps expérimental pour une poudre déshydratée à 80°C sous une pression de vapeur d'eau de 2,6 hPa.	96
<b>Figure 3.11 :</b> Variation de la fréquence surfacique de germination $\gamma$ en fonction de la pression de vapeur d'eau.	97
<b>Figure 3.12 :</b> Variation de $\phi$ en fonction de la pression de vapeur d'eau.	98
<b>Figure 3.13 :</b> Représentation de la grandeur $\theta_{MC}$ en fonction du temps expérimental pour les six monocristaux.	100
<b>Figure 3.14 :</b> Représentation de la surface libre $S_L(\tau)$ et de la surface interfaciale $s_p(t,\tau)$ pour un monocristal.	104
<b>Figure 3.15 :</b> Distribution des dates $\tau_0$ calculées pour les monocristaux déshydratés à 80°C sous une pression de vapeur d'eau de 2,6 hPa.	107
<b>Figure 3.16 :</b> Distribution des dates $\tau_0$ calculées pour les monocristaux déshydratés à 80°C sous une pression de vapeur d'eau de 3,6 hPa.	108
<b>Figure 3.17 :</b> Distribution des dates $\tau_0$ calculées pour les monocristaux déshydratés à 80°C sous une pression de vapeur d'eau de 4,6 hPa.	108
<b>Figure 3.18 :</b> Comparaison des dates $\tau_0$ calculées pour différentes pressions de vapeur d'eau.	109
<b>Figure 3.19 :</b> Représentation de la fréquence surfacique de germination $g$ en fonction de $\frac{V}{s_0\phi^3(t-\tau_0)^4}$ pour les six monocristaux de sulfate de lithium monohydraté.	110
<b>Figure 3.20 :</b> Croissance isotrope d'un germe sur un grain sphérique.	111
<b>Figure 3.21 :</b> Représentation de l'interface interne pour différentes formes de surface.	112
 <b>Chapitre 4 – Approche microscopique</b>	
<b>Figure 4.1 :</b> Images de quatre domaines de sulfate de lithium anhydre sur un monocristal.	119
<b>Figure 4.2 :</b> Périmètre $Z_n$ de l'agrégat (nm) en fonction du nombre de lacunes $n$ .	120
<b>Figure 4.3 :</b> L'énergie libre d'interaction $\sigma$ en fonction du flux de germination $J^{ST}$ et de la fréquence $t_0^{-1}$ .	123
<b>Figure 4.4 :</b> Représentation de l'enthalpie libre de formation d'un agrégat contenant $n$ lacunes en fonction du nombre de lacunes.	124
<b>Figure 4.5 :</b> Le temps de latence $\tau$ en fonction de la fréquence $t_0^{-1}$ et de l'énergie libre d'interaction $\sigma$ .	125
<b>Figure 4.6 :</b> Représentation schématique du modèle des sphères pour un ion.	131

<b>Figure 4.7</b> : Schéma des distances d'interaction pour un potentiel « trois éléments » O-S-O.	134
<b>Figure 4.8</b> : Représentation de la structure du sulfate de lithium monohydraté modélisé par le programme GULP.	135
<b>Figure 4.9</b> : L'approche de Mott-Littleton pour le calcul de défauts.	136
<b>Figure 4.10</b> : Les trois types de surfaces selon Tasker.	140
<b>Figure 4.11</b> : Schéma de l'approche à deux zones utilisée par MARVIN.	140
<b>Figure 4.12</b> : Représentation de la face (-1 0 1) du sulfate de lithium monohydraté.	142
<b>Figure 4.13</b> : Morphologie relaxée du cristal à l'équilibre.	144
<b>Figure 4.14</b> : Influence de la face (-101) sur la morphologie du cristal.	145
<b>Figure 4.15</b> : Représentation schématique du principe des régions utilisé par MARVIN.	147
<b>Figure 4.16</b> : Représentations des trois configurations d'agrégats prises en compte.	149
<b>Figure 4.17</b> : Pavage utilisé pour la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté.	151
<b>Figure 4.18</b> : Coefficient de diffusion de l'eau dans la direction [0 1 0] du sulfate de lithium monohydraté en fonction de la température.	153
<b>Figure 4.19</b> : Représentation d'une surface à deux instants $t$ et $t+\Delta t$ .	154
<b>Figure 4.20</b> : Représentation d'une surface à l'instant d'apparition du germe pour trois configurations différentes du germe.	155
<b>Figure 4.21</b> : Représentation d'une surface à l'instant d'apparition du germe avec un défaut initial en coordonnées (3,3).	156
<b>Figure 4.22</b> : Distribution de 50 dates d'apparition du premier germe : influence du nombre de défauts et de la forme du germe.	156
<b>Figure 4.23</b> : Distribution de 50 dates d'apparition du premier germe : influence a) de la fréquence d'apparition des défauts, b) de la mobilité des défauts et c) du paramètre d'attraction.	157
<b>Figure 4.24</b> : Distribution de 50 dates d'apparition du premier germe en présence d'un défaut initial : influence du nombre de défauts et de la forme du germe.	158
<b>Figure 4.25</b> : Distribution de 50 dates d'apparition du premier germe en présence d'un défaut initial : influence a) de la fréquence d'apparition des défauts, b) de la mobilité des défauts et c) du paramètre d'attraction.	158
<b>Figure 4.26</b> : Distributions de 50 dates d'apparition du premier germe avec et sans défaut initial : a) germe vertical avec 2 défauts, b) germe carré avec 4 défauts, c) germe en forme de croix avec 5 défauts et d) germe carré avec 9 défauts.	159



Liste des tableaux
--------------------

**Chapitre 2 – Etude expérimentale**

<b>Tableau 2.1</b> : Positions des atomes dans la maille monoclinique de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .	52
<b>Tableau 2.2</b> : Positions des atomes dans la maille monoclinique de $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .	53
<b>Tableau 2.3</b> : Récapitulatif des données physiques concernant les solides étudiés.	54

**Chapitre 3 – Modélisation macroscopique**

<b>Tableau 3.1</b> : Masse et dimensions de six monocristaux de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .	94
<b>Tableau 3.2</b> : Valeurs du paramètre $A_{\text{poudre}}$ , de la réactivité surfacique de croissance $\phi$ et de la fréquence surfacique de germination $\gamma$ pour les différentes pressions de vapeur d'eau.	98
<b>Tableau 3.3</b> : Valeurs de $A_{\text{MC}}$ , $\phi$ et $\gamma$ avec leurs incertitudes pour six monocristaux.	101
<b>Tableau 3.4</b> : Vérification de l'hypothèse sur l'aire de l'interface interne.	112
<b>Tableau 3.5</b> : Vérification de l'hypothèse sur la surface libre de germination.	113

**Chapitre 4 – Approche microscopique**

<b>Tableau 4.1</b> : Aire et périmètre des quatre ellipses de la Figure 4.1.	120
<b>Tableau 4.2</b> : Valeurs de l'énergie libre $\sigma$ pour six monocristaux.	123
<b>Tableau 4.3</b> : Fonctions représentant les interactions à deux éléments disponibles dans GULP.	130
<b>Tableau 4.4</b> : Charge des ions dans le sulfate de lithium monohydraté.	131
<b>Tableau 4.5</b> : Valeurs des potentiels utilisées pour chaque interaction dans le sulfate de lithium monohydraté.	133
<b>Tableau 4.6</b> : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs obtenues par la simulation pour le sulfate de lithium monohydraté.	134
<b>Tableau 4.7</b> : Energie de liaison pour différents agrégats de lacunes d'eau dans le volume du sulfate de lithium monohydraté.	138
<b>Tableau 4.8</b> : Hauteur de clivage, moment dipolaire perpendiculaire et énergie de surface non relaxée et relaxée pour les surfaces ayant un indice de Miller $k$ différent de 0.	142
<b>Tableau 4.9</b> : Energies de différentes surfaces non relaxées et relaxées de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .	143



<b>Tableau 4.10</b> : Energies de création d'une lacune d'eau pour différentes surfaces du sulfate de lithium monohydraté.	148
<b>Tableau 4.11</b> : Energie de liaison des agrégats de lacunes d'eau à la surface (-101) du sulfate de lithium monohydraté.	149
<b>Tableau 4.12</b> : Valeurs du coefficient de diffusion de l'eau dans la direction [010] de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en fonction de la température.	152
<b>Annexes</b>	
<b>Tableau C.1</b> : Impuretés contenues dans le sulfate de lithium monohydraté Sigma.	183
<b>Tableau C.2</b> : Solubilité de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans l'eau en fonction de la température.	184
<b>Tableau C.3</b> : Données thermodynamique pour chaque constituant considéré.	185
<b>Tableau E.1</b> : Perte de masse lors de la déshydratation de la poudre commerciale de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .	194
<b>Tableau E.2</b> : Résultats de thermogravimétrie à 80°C et sous une pression de vapeur d'eau de 2,6 hPa pour des monocristaux de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .	195
<b>Tableau E.3</b> : Résultats de thermogravimétrie à 80°C et sous une pression de vapeur d'eau de 3,6 hPa pour des monocristaux de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .	196
<b>Tableau E.4</b> : Résultats de thermogravimétrie à 80°C et sous une pression de vapeur d'eau de 4,6 hPa pour des monocristaux de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .	197
<b>Tableau H.1</b> : Energies de surface en fonction de la hauteur de clivage pour différentes faces du sulfate de lithium monohydraté.	206
<b>Tableau H.2</b> : Energies de surface pour les faces de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ayant un indice $k = 0$ .	207
<b>Tableau H.3</b> : Energies de surface en fonction de la taille des régions 1 et 2 pour des surfaces ayant un indice de Miller $k$ égal à zéro.	207
<b>Tableau H.4</b> : Déplacements des ions les plus proches de la surface lors de la relaxation pour quatre surfaces différentes.	208
<b>Tableau H.5</b> : Déplacements (en Å) lors de la relaxation des ions les plus proches de la lacune d'eau, pour différentes surfaces.	209

## Références bibliographiques

- [Ada03] C.D. Adam  
*J. Solid State Chem.*, **174** (2003) 141.
- [All93] N.L. Allan, A.L. Rohl, D.H. Gay, C.R.A. Catlow, R.J. Davey, W.C. Mackrodt  
*Faraday Discuss.*, **95** (1993) 273.
- [Amm99] B. Ammundsen, G.R. Burns, M.S. Islam, H. Kanoh and J. Rozieres  
*J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 5175.
- [App34] M.P. Applebey, F.H. Crawford, K. Gordon  
*J. Chem. Soc.* (1934) 1665.
- [Ash02] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin  
*Physique des solides*, EDP Sciences, Paris (2002).
- [Avr39] M. Avrami  
*J. Chem. Phys.*, **7** (1939) 1103, **8** (1940) 212, **9** (1941) 177.
- [Bag45] C. Bagdassarian  
*Acta Physicochimica URSS* **20**, 4 (1945) 441.
- [Bam80] C.H. Bamford, C.F.H. Tipper  
*Comprehensive Chemical Kinetics*, Sect. 8 : Heterogeneous Reactions, Vol. 22 : Reactions in the solid state, Elsevier Sci. Publ. Comp. Amsterdam 1980.
- [Bar73] P. Barret  
*Cinétique hétérogène*, Gauthier Villard, Paris, 1973.
- [Bec35] R. Becker, W. Döring  
*Ann. Phys.* **24** (1935) 719.
- [Ben51] G.C. Benson, R. Shuttleworth  
*J. Chem. Phys.* **19** (1951) 131.
- [Ber58] F. Bertaut  
*CR hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, **256** (1958) 3447.
- [Ber74] G. Bertrand, M. Lallemand, G. Watelle-Marion  
*J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36** (1974) 1303.
- [Ber77] G. Bertrand, M. Lallemand, D. Pinon, G. Watelle  
*Rev. Int. Htes Temp et Refrac.* **14** (1977) 167.
- [Ber79] G. Bertrand, M. Comperat, M. Lallemand, G. Watelle  
*Annales de Chimie : Science des matériaux*, **4** (1979) 77.
- [Ber80a] G. Bertrand, M. Comperat, M. Lallemand, M. Therry  
*Intern. Symp. Reactivity of Solids, Cracow* (1980) 605.
- [Ber80b] G. Bertrand, M. Comperat, M. Lallemand, G. Watelle  
*J. Solid State Chemistry*, **32** (1980) 57.

- [Ber80c] G. Bertrand, M. Comperat, M. Lallemand  
*J. Solid State Chemistry*, **34** (1980) 157.
- [Ber04a] F. Berthier, B. Legrand, J. Creuze, R. Tétot  
*J. Electroanal. Chem.* **561** (2004) 37.
- [Ber04b] F. Berthier, B. Legrand, J. Creuze, R. Tétot  
*J. Electroanal. Chem.* **562** (2004) 127.
- [Ber04c] F. Berthier, I. Braems, J. Creuze, R. Tétot, B. Legrand  
*J. Electroanal. Chem.* **573** (2004) 365.
- [Ber04d] F. Berthier, B. Legrand, I. Braems, J. Creuze, R. Tétot  
*J. Electroanal. Chem.* **573** (2004) 377.
- [Bou98] V. Bouineau  
Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint-Étienne, France, 1998.
- [Bro92] M.E. Brown, A.K. Galwey, A. Li Wan Po  
*Thermochimica acta* **203** (1992) 221.
- [Bro95] M.E. Brown, R.M. Flynn, J.H. Flynn  
*Thermochimica acta* **256** (1995) 477.
- [Car61] R.E. Carter  
*J. Chem. Phys.*, **34** (1961) 2010, **35** (1961) 1137.
- [Cat87] C.R.A. Catlow  
*Solid State Chemistry – Techniques*, eds. A.K. Cheetham and P. Day, Oxford, Clarendon Press, 1987.
- [Cat89] C.R.A. Catlow  
*J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* (1989) 335.
- [Cha91] J.M. Chassery, A. Montanvert  
*Géométrie discrète en analyse d'image*, Hermès, Paris (1991).
- [Clo04] E. Clouet  
Thèse, Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Paris, France, 2004.
- [deL98] N.H. de Leeuw and S.C. Parker  
*Phys. Rev. B*, **58** (1998) 13901.
- [Del69] B. Delmon  
*Introduction à la cinétique hétérogène*, Technip, Paris, 1969
- [Del78] B.N. Delone, N.P. Dolbilin, M.I. Stogrin  
*Proc. Math. Inst. Acad. Sci. SSSR*, **148** (1978) 109.
- [Dic58] B.G. Dick, A.W. Overhauser  
*Phys. Rev.* **112** (1958) 90.
- [Epp93] M. Epple, H.K. Cammenga  
*Solid state ionics* **63-65** (1993) 307.
- [Ero46] B.V. Erofeev  
*C.R. Dokl. Acad. Sci. URSS*, **52** (1946) 511.

- [Fed66] J. Feder, K.C. Russell, J. Lothe, G.M. Pound  
*Adv. Phys.* **15** (1966) 11.
- [Fri29] J. Friend  
*J. Chem. Phys.* (1929) 2330.
- [Gal90] A.K. Galwey, N. Koga, H. Tanaka  
*J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 3 (1990) 531.
- [Gal94] A.K. Galwey, G.M. Lavery, N.A. Baranov, V.B. Okhotnikov  
*Phil. Trans. R. Soc. London A* **347** (1994) 139.
- [Gal97] J. Gale  
*J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93** (1997) 629.
- [Gal99] A.K. Galwey, M.E. Brown  
*Thermal Decomposition of ionics solids*, Elsevier, Amsterdam, 1999.
- [Gap88] Y.A. Gaponov, B.I. Kidyarov, N.A. Kirdyashkina, N.Z. Lyakhov, V.B. Okhotnikov  
*J. Therm. Anal.* **33** (1988) 547.
- [Gay95] D. H. Gay and A. L. Rohl  
*J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91** (1995) 925.
- [Gib28] J.W. Gibbs  
*On the equilibrium of heterogeneous substances*, New-York : Longman vol. 1 ed. (1928).
- [Gin50] A.M. Ginstling, B.I. Brounshtein  
*Zh. Prikl. Khim*, **23** (1950) 1327.
- [Gun75] J.R. Günter, H.R. Oswald  
*Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* **53** (1975) 249.
- [Har98] F.X. Hart and J.B. Bates  
*J. Appl. Phys.*, **83** (1998) 7560.
- [Hel01] C. Helbert  
DEA, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint-Étienne, 2001.
- [Hel04] C. Helbert, E. Touboul, S. Perrin, L. Carraro, M. Pijolat  
*Chem. Eng. Science* **59** (2004) 1393.
- [Hel05] C. Helbert  
Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint-Étienne, France, 2005.
- [Hen00] G. Henkelman, H. Jonsson  
*J. Chem. Phys.* **113** (2000) 9978.
- [Hig02] F.M. Higgins, N.H. de Leeuw, S.C. Parker  
*J. Mater. Chem.* **12** (2002) 124.
- [Hod55] C.D. Hodgman  
*Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Publishing, 1955.

- [Hol62] J.B. Holt, J.B. Cutler, M.E. Wadsworth  
*J. Amer. Ceram. Soc.* **45** (1962) 133.
- [Isl01] M.S. Islam, R.A. Davies, J.D. Gale  
*Chem. Mater.* **13** (2001) 2049.
- [Jac55] P.W.M. Jacobs, F.C. Tompkins  
Dans W.E. Garner (Ed.), *Chemistry of the solid state*, Butterworth, Londres, 1955, chap. 7.
- [Jan27] W.Z. Jander  
*Z. Anorg. Allg. Chem.*, **163** (1927) 1.
- [Joh39] W.A. Johnson, R.F. Mehl  
*Trans. Amer. Inst. Ming. Metal. Engrs.* **135** (1939) 416.
- [Jon98] H. Jonsson, G. Mills, K.W. Jacobsen  
Dans B.J. Berne, G. Ciccotti et D.F. Coker (Ed.), *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, World Scientific, Singapore, 1998.
- [Kam05] W. Kaminsky  
*J. Appl. Crystal.* **38** (2005) 566.
- [Kas00] D. Kashchiev  
*Nucleation : basic theory with applications*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2000.
- [Ker90] R. Kern  
*Morphology of crystals*, Terra Scientific Publishing Company, Tokyo, part a, ch.2 edition, 1990.
- [Kha98] M.S. Khan, M.S. Islam, and D.R. Bates  
*J. Phys. Chem. B*, **102** (1998) 3099.
- [Kir49] J.G. Kirkwood, F.P. Buff  
*J. Chem. Phys.* **17** (1949) 338.
- [Kir88] N.A. Kirdyashkina, V.B. Okhotnikov  
*React. Kinet. Catal. Lett.* **36** (1988) 417.
- [Kog89] N. Koga, H. Tanaka  
*J. Phys. Chem.* **93** (1989) 7793.
- [Kog91a] N. Koga, H. Tanaka  
*Thermochimica acta* **183** (1991) 125.
- [Kog91b] N. Koga, H. Tanaka  
*Thermochimica acta* **185** (1991) 135.
- [Kog93] N. Koga, H. Tanaka  
*J. Therm. Anal.* **40** (1993) 1173.
- [Kog02] N. Koga, H. Tanaka  
*Thermochimica acta*, **388** (2002) 41.

- [Kol37] A.N. Kolmogorov  
*Bull. Acad. Sci. URSS, Math. Series* (1937) 355.
- [Kor93a] A. Korobov  
*Thermochimica acta* **224** (1993) 281.
- [Kor93b] A. Korobov  
*Thermochimica acta* **243** (1993) 79.
- [Kor93c] A. Korobov  
*J. Therm. Anal.* **39** (1993) 1451.
- [Kor95a] A. Korobov  
*Thermochimica acta* **254** (1995) 1.
- [Kor95b] A. Korobov  
*Thermochimica acta* **266** (1995) 309.
- [Kor95c] A. Korobov  
*J. Therm. Anal.* **44** (1995) 187.
- [Kor96a] A. Korobov  
*J. Therm. Anal.* **46** (1996) 49.
- [Kor96b] A. Korobov  
*Thermochimica acta* **279** (1996) 191.
- [Kor99a] A. Korobov  
*Complexity* **4** (1999) 31.
- [Kor99b] A. Korobov  
*J. Mathematical Chemistry* **25** (1999) 365.
- [Kor00] A. Korobov  
*Disc. Dyn. Nat. Soc.* **4** (2000) 165.
- [Kor03] A. Korobov  
*J. Therm. Anal. Cal.* **74** (2003) 211.
- [L'vo98] B.V. L'vov  
*Thermochimica acta* **315** (1998) 145.
- [Lal88] M. Lallemand, G. Bertrand, M. Therry  
*J. Chimie Physique* **85** (1988) 491.
- [Lar54] A.C. Larson, L. Helmholtz  
*J. Chem. Phys.* **22**, 12 (1954) 2049.
- [Lar65] A.C. Larson  
*Acta Cryst.* **18** (1965) 717.
- [Lav31] F. Laves  
*Z. Kristallographie and Mineralogie* **78** (1931) 208.
- [Loa94] S.D. Loades, S.W. Carr, D.H. Gay, A.L. Rohl  
*J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **11** (1994) 1369.

- [Mam40] K.L.Mampel  
*Z. Phys. Chem. A* **187** (1940) 43 et 235.
- [Mar03] I.V. Markov  
*Crystal growth for beginners*, World Scientific Publishing Co ; Pte. Ltd, Singapour, 2003.
- [Mas93] Y. Masuda, H. Takeuchi, A. Yahata  
*Thermochimica acta* **228** (1993) 191.
- [McI73] H.G.McIlvried, F.E.Massothe  
*Ind. Eng. Chem. Fundam* **12** (1973) 225.
- [Mod01] A.N. Modestov, P.V. Poplauhkhin, N.Z. Lyakhov  
*J. Therm. Anal. Cal.* **65** (2001) 121.
- [Mot38] N.F. Mott, M.J. Littleton  
*Trans. Faraday Soc.* **34** (1938) 485.
- [Okh83] V.B. Okhotnikov, B.I. Yakobson, N.Z. Lyakhov  
*React. Kinet. Catal. Lett.* **23** (1983) 125.
- [Okh88] V.B. Okhotnikov, I.P. Babicheva  
*React. Kinet. Catal. Lett.* **37** (1988) 417.
- [Okh89] V.B. Okhotnikov, N.A. Simakova, B.I. Kidyarov  
*React. Kinet. Catal. Lett.* **39** (1989) 345.
- [Oli93] P.M. Oliver, S.C. Parker, W.C. Mackrodt  
*Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **1** (1993) 755-760.
- [Par93] S.C. Parker, E.T. Kelsey, P.M Oliver, J.O. Titiloye  
*Faraday Discuss.* **95** (1993) 75.
- [Per02] S. Perrin  
Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint-Étienne, France, 2002.
- [Pij05] M. Pijolat, F. Valdivieso, M. Soustelle  
*Thermochimica acta* **439** (2005) 86.
- [Pro74] E.A.Prodan, M.M. Pavluchenko, T.N. Samoseiko  
*Kinet. i Katal.* **15** (1974) 796.
- [Ram99] R.A. Ramos, P.A. Rikvold, M.A. Novotny  
*Phys. Rev. B* **59** (1999) 9053.
- [Rea01] M.S.D. Read, M.S. Islam, G.W. Watson, F.E. Hancock  
*J. Mater. Chem.*, **11** (2001) 2597.
- [Red98] S.E. Redfern and S.C. Parker  
*J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94** (1998) 1947.
- [Sar04] A. Sartbaeva, S.A. Wells and S.A.T Redfern  
*J. Phys. Condens. Matt.*, **16** (2004) 8173.

- [Sca96] D. Scarano, G. Ricchiardi, S. Bordiga, P. Galletto, C. Lamberti, G. Spoto, A. Zecchina  
*Faraday Discuss.*, **105** (1996) 119.
- [Sch76] H. Schmalzried  
*Treatise on solid state chemistry*, Hannay, New York, Vol 4, Chap 5, 1976.
- [Sha66] J.H. Sharp, G.W. Brindley, B.N.N. Achar  
*J. Amer. Ceram. Soc.* **49** (1966) 379.
- [Set02] Y. Seto, H. Seto, Y. Masuda  
*Thermochimica acta* **388** (2002) 21.
- [Sim95] N.A. Simakova, N.Z. Lyakhov, N.A. Rudina  
*Thermochimica acta* **256** (1995) 381.
- [Smi68] H.G. Smith, S.W. Peterson, H.A. Levy  
*J. Chem. Phys.* **48**, 12 (1968) 5561.
- [Soi00] F. Soisson, G. Martin  
*Phys. Rev. B* **62** (2000) 203.
- [Sou90] M. Soustelle  
*Modélisation macroscopique des transformations physico-chimiques*, Masson, Paris, 1990.
- [Sou97] M. Soustelle, M. Pijolat  
*Solid State Ionics*, **95** (1997) 33.
- [Sou06] M. Soustelle  
*Cinétique hétérogène vol.1, vol.2 et vol.3*, Hermès-Lavoisier, Paris, 2006.
- [Sub16] A.V. Subnikov  
*Izv. Imp. Akad. Nauk. Petrograd* **10** (1916) 755.
- [Sur98] K. Surla  
Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint-Étienne, France, 1998.
- [Tan82] H. Tanaka  
*Thermochimica acta* **52** (1982) 195.
- [Tan92] H. Tanaka, N. Koga, J. Sestak  
*Thermochimica acta* **203** (1992) 203.
- [Tan95] H. Tanaka, N. Koga, A.K. Galwey  
*J. Chemical Education*, **72** (1995) 251.
- [Tas79] P.W. Tasker  
*J. Phys. C : Solid State Physics*, **12** (1979) 4977.
- [Tho72a] G. Thomas, M. Soustelle  
*J. chimie-physique et physico-chimie biologique*, **69** (1972) 1770.
- [Tho72b] G. Thomas  
Thèse, Université Scientifique et Médicale, Grenoble, France, 1972.



- [Tit91] J.O. Titiloye, S.C. Parker, D.J. Osguthorpe, S. Mann  
*J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1991) 1494.
- [Tol49] R.C. Tolman  
*J. Chem. Phys.* **17** (1949) 333.
- [Top35] B. Toppley, M.L. Smith  
*J. Chem. Soc.* (1935) 321.
- [Tuc85] J.J. Tuck, P.L. Hall, H.B. Hayes, D.K. Ross, J.B. Haytes  
*J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **81** (1985) 833.
- [Tur49] D. Turnbull, J.C. Fisher  
*J. Chem. Phys.* **17** (1949) 71.
- [Val36] G. Valensi  
*C.R Acad. Sci. C*, **202** (1936) 309.
- [Val97] F. Valdivieso, V. Bouineau, M. Pijolat, M. Soustelle  
*Solid State Ionics*, **101-103** (1997) 1299.
- [Vas72] V.G. Vasil'ev, Z.V. Ershova  
*Russian J. Phys. Chem.* **46**, 8 (1972) 1197.
- [Vir94] J.P. Viricelle  
Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint-Étienne, France, 1994.
- [Vol25] M. Volmer, A. Weber  
*Z. Phys. Chem.* **119** (1925) 277.
- [Wah02] F.A. Wahid, G.B. Thomson, G.M. Graham, R.A. Jackson  
*J. Mater. Chem.* **12** (2002) 3799.
- [Wak54] H. Wakeshima  
*J. Chem. Phys.* **22** (1954) 1614.
- [Wat87] G. Watelle, G. Bertrand, M. Lallemand  
*J. Chimie Physique* **84** (1987) 1339.
- [Wul01] G. Wulff  
*Z. Kristal. Kristal.* **39** (1901) 449.
- [Wyc65] R.W.G. Wyckoff  
*Crystal Structures*, vol.3, 2<sup>nd</sup> edition, 1965.
- [Zie34] G.E. Ziegler  
*Z. Krist.* **89** (1934) 456.

**Ecole Nationale Supérieure des Mines  
de Saint-Étienne**

N° d'ordre : 415GP

**Name :** Loïc FAVERGEON

**Title:** Surface nucleation during chemical transformations of solids : case of the dehydration of lithium sulphate monohydrate.

**Speciality:** Process engineering

**Keywords:**

Nucleation	Dehydration
Lithium sulphate monohydrate	Monte-Carlo method
Thermogravimetry	Induction periods
Atomistic simulations	

**Abstract:** Reactions of decomposition of solids implicate two distinct processes : nucleation and growth. Bibliographic study shows that kinetic modelling is based on three type of model: either the nucleation is instantaneous, or the nucleation takes place in the bulk (Avrami's laws), or the nucleation takes place at the surface. Microscopic observation showing that for decomposition of solid the nucleation occurs at the surface, both first models are not allowed. In the case of models involving surface nucleation and isotropic growth (Mampel-like model) or anisotropic growth, two kinetic constants are useful : the areic frequency of nucleation  $\gamma$  and the areic reactivity of growth  $\phi$ , which are supposed to be independent of time in isothermal and isobaric conditions. Previous studies of reactions of decompositions or between a solid and a gas have shown that the nucleation process is more difficult to quantify than the growth process.

In order to have a better understanding of the nucleation process, we have chosen a "model" reaction which is the dehydration of  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Experiments in thermogravimetry, at 80°C under controlled water vapour pressure, on single crystals, show that kinetic curves  $\alpha(t)$  have a sigmoïdal shape and present an induction period. Observations with optical and electronic microscopes allow to visualize both surfaces and bulk of single crystals during dehydration, and show that the nucleation occur at the surface and that the nuclei grow isotropically toward the centre of the crystal.

A kinetic model based on surface nucleation and isotropic growth allows to account for the experimental curves. The calculations, using Monte-Carlo simulations, take into account the real shape and dimensions of each single crystal. From the good agreement between the experiments and the model, we obtained the values of  $\gamma$  and  $\phi$  for each single crystal. We have shown that the areic frequency of nucleation  $\gamma$  is very dependant on the surface state of the single crystal.

A specific model for nucleation, based on the appearance of water vacancies and their agglomeration up to the formation of a nucleus, allows to obtain distributions of the date of appearance of the first nucleus. These calculated distributions can be qualitatively compared to experimental distributions of induction periods. These comparisons together with in situ imaging let think that edges and faces have different reactivities in the nucleation process. Due to the induction periods experimentally measured and a kinetic model describing more precisely the beginning of the  $\alpha(t)$  curves (for  $\alpha \leq 0,004$ ), it is possible to determine a relation between the date of appearance of the first nucleus and the areic frequency of nucleation  $\gamma$ . This theoretical relation has been validated by the experiments.

**Ecole Nationale Supérieure des Mines  
de Saint-Étienne**

N° d'ordre : 415 GP

**Prénom Nom :** Loïc FAVERGEON

**Titre de la thèse :** Etude de la germination en surface dans les transformations chimiques des solides, cas de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté

**Spécialité :** Génie des Procédés

<b>Mots clefs :</b>	Germination	Déshydratation
	Sulfate de lithium monohydraté	Méthode Monte Carlo
	Thermogravimétrie	Temps de latence
	Simulations atomistiques	

**Résumé :** L'objectif de ce travail est d'avoir une meilleure compréhension du processus de germination en surface dans les réactions de transformations chimiques de solides.

Ces réactions se déroulent généralement selon deux processus distincts : la germination et la croissance. L'étude bibliographique montre que les modèles cinétiques sont basés soit sur des lois considérant la germination comme instantanée, soit sur des lois d'Avrami dont une des hypothèses est la germination en volume, soit sur des modèles de germination en surface. Les observations au microscopes montrant que la germination dans les décompositions des solides a lieu en surface, les deux premiers types de modèles ne sont pas correctement utilisables. Dans le cas des modèles de germination en surface, la croissance étant isotrope ou anisotrope, deux grandeurs cinétiques interviennent : la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  et la réactivité surfacique de croissance  $\phi$ , supposées être des constantes en conditions isotherme et isobare. Des études précédentes ont montré que la germination est un processus beaucoup plus difficile à quantifier que la croissance.

Pour mieux comprendre les phénomènes qui régissent le processus de germination, nous avons choisi d'étudier une réaction « modèle » qui est la déshydratation de  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Des expériences de thermogravimétrie, à 80°C sous pression de vapeur d'eau contrôlée, sur des monocristaux, montrent que les courbes cinétiques  $\alpha(t)$  sont des sigmoïdes et présentent des temps de latence. Des observations avec des microscopes optiques et électroniques permettent de visualiser les surfaces et le volume en cours de réaction, et montrent que la germination a lieu en surface et que la croissance est isotrope et dirigée vers l'intérieur du monocristal.

Les courbes cinétiques sont calculées par la méthode de Monte Carlo sur la base d'un modèle cinétique de germination-croissance isotrope, tenant compte de la géométrie des monocristaux. Les simulations sont en très bon accord avec les courbes expérimentales, ce qui permet de déterminer les valeurs des paramètres  $\gamma$  et  $\phi$ . Nous avons montré que la fréquence surfacique de germination  $\gamma$  est très dépendante de l'état de surface des monocristaux.

Un modèle spécifique de germination, basé sur l'apparition de lacunes d'eau et leur agglomération jusqu'à former un germe, nous permet d'obtenir des distributions de dates d'apparition du premier germe. Ces distributions calculées peuvent être comparées qualitativement avec les distributions expérimentales de temps de latence. Ces comparaisons, couplées avec les images in situ, laissent à penser que les arêtes et les faces des monocristaux n'ont pas la même réactivité et jouent un rôle différent dans le processus de germination.

A partir des temps de latence mesurés expérimentalement et d'un modèle cinétique décrivant plus précisément le début des courbes  $\alpha(t)$  (pour  $\alpha \leq 0,004$ ), il est possible de déterminer une relation entre la date d'apparition du premier germe et la fréquence surfacique de germination  $\gamma$ . Cette relation théorique a été validée par l'expérience.