

# Anomalie de la chaleur spécifique du chlorure d'ammonium

Autor(en): **Extermann, Richard / Weigle, Jean**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **15 (1942)**

Heft V

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-111314>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Anomalie de la chaleur spécifique du chlorure d'ammonium

par Richard Extermann et Jean Weigle.

(9. VI. 1942.)

On sait que plusieurs propriétés physiques du  $\text{NH}_4\text{Cl}$  présentent une variation rapide dans un intervalle étroit de température autour de  $-30,5^\circ \text{C}$ . L'anomalie de la chaleur spécifique en particulier a donné lieu à plusieurs travaux. Les mesures publiées jusqu'ici ont été faites sur du sel pulvérisé; ayant mis au point une méthode permettant de produire des cristaux de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , nous avons entrepris l'étude de la chaleur spécifique sur ces spécimens.

Le calorimètre que nous avons utilisé est représenté schématiquement par la fig. 1.

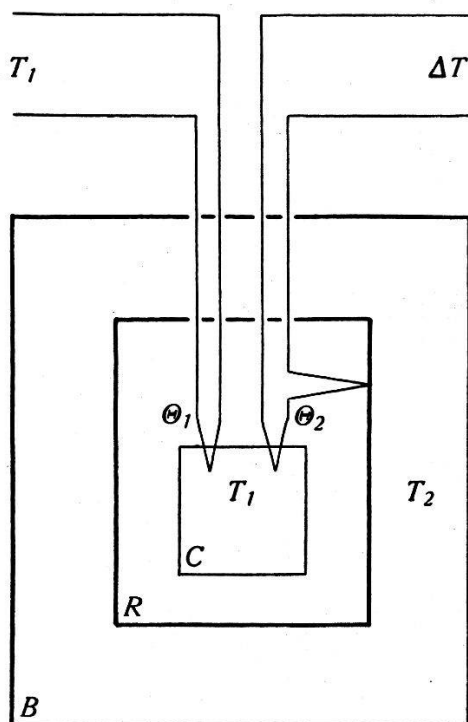


Fig. 1.

*Principe du calorimètre.*

$C$  = cristal étudié, température  $T_1$ .  $R$  = récipient de cuivre.  $B$  = bain d'alcool dont la température  $T_2$  peut être variée à volonté.  $\Theta_1$  = couple thermo-électrique mesurant la température  $T_1$ .  $\Theta_2$  = couple thermo-électrique mesurant la différence  $\Delta T = T_2 - T_1$ .

Le principe de la mesure est le suivant: on maintient entre le cristal et l'enceinte de cuivre une différence de température  $\Delta T$

constante, en faisant varier la température  $T_2$  du bain. Si le bain est plus froid que le cristal ( $\Delta T < 0$ ), le cristal cède de la chaleur et on doit refroidir constamment le bain pour maintenir  $\Delta T$  constant. Dans le cas contraire ( $\Delta T > 0$ ), le cristal absorbe de la chaleur et on doit chauffer le bain.  $\Delta T$  étant constant, la quantité d'énergie échangée par seconde entre le cristal et le calorimètre est constante. Si le calorimètre est bien isolé, le cristal ne peut recevoir de chaleur provenant d'ailleurs que du bain (on s'en assure en vérifiant que la température du cristal reste stationnaire quand  $\Delta T = 0$ ) et l'énergie reçue par le cristal croît linéairement avec le temps: en notant le temps mis par le cristal pour passer d'une température initiale  $T_0$  à une température  $T$ , on a donc une mesure de la différence d'énergie du cristal à ces deux températures:  $|A(T) - A(T_0)|$ . La dérivée de  $A(T)$  est la chaleur spécifique à pression constante.

La construction du calorimètre présente encore quelques particularités qui n'apparaissent pas sur la figure. Une pompe réduit la pression dans le récipient  $R$  à quelques dixièmes de mm Hg pour éviter la condensation d'eau aux basses températures; le bain  $B$  est refroidi par une circulation continue d'acétone provenant d'un réservoir contenant du  $\text{CO}_2$  solide, il est réchauffé d'autre part par un courant électrique traversant une résistance immergée: le courant est commandé (manuellement ou automatiquement) de façon à maintenir constante la différence de température  $\Delta T$  indiquée par le couple  $\Theta_2$ .

L'appareil ainsi décrit ne permet que des mesures relatives; pour obtenir la valeur absolue de la chaleur spécifique, nous avons étudié successivement deux cristaux de même taille, l'un de  $\text{NaCl}$  (dont la chaleur spécifique est connue et ne présente pas d'anomalie), l'autre de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Les résultats ainsi obtenus concordent avec ceux de SIMON, von SIMSON et RUHEMANN<sup>1)</sup>, dans la limite de la précision des mesures.

Celle-ci dépend théoriquement de la mesure du temps, de la mesure de la température, et de la constance de l'apport d'énergie au cristal. Pratiquement ce n'est que cette dernière condition qui détermine la précision des résultats. Comme nous l'avons dit plus haut, si le calorimètre est bien isolé, l'apport de chaleur est nul lorsque le cristal et le bain ont la même température; dans ces conditions la précision des mesures est celle à laquelle on maintient  $\Delta T$  constant. Dans les expériences dont nous rendons compte ici,  $\Delta T$  a

<sup>1)</sup> F. SIMON, Cl. v. SIMSON, M. RUHEMANN, Zeits. f. phys. Chemie **A** 129, 339, (1927).

été maintenu à  $\pm 0,5\%$  de la valeur moyenne et effectivement, lors des mesures de contrôle effectuées sur un cristal de NaCl, les écarts des mesures de la chaleur spécifique ne dépassent pas  $\pm 0,5\%$ . L'erreur sur la moyenne des mesures faites dans un intervalle d'un degré (5 à 10 mesures) est au plus de  $2^0/_{00}$ .

### A. Résultats.

Nous publions ici les résultats de mesures effectuées sur six cristaux de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Les dimensions de ces cristaux étaient à peu près identiques (parallélépipèdes de  $1,5 \times 1,5 \times 0,5$  cm). Les valeurs absolues des chaleurs spécifiques mesurées varient légèrement d'un cristal à l'autre (l'étalonnage du calorimètre n'ayant pas été répété pour tous les échantillons étudiés). En outre tous les cristaux ont montré une chaleur spécifique plus petite lors du premier refroidissement qu'au cours des traitements ultérieurs. Ce comportement peut s'expliquer si on admet que le cristal, initialement par-

**Table 1.**

Chaleur spécifique du  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entre  $-25$  et  $-45$  °C.

Température (°C)	Chaleur spécifique $c_p$ (cal/gr)
-25	0,35
-26	0,35
-27	0,35
-28	0,35
-29	0,35
-29,5	0,35
—	—
-31,5	0,75
-32	0,66
-33	0,57
-34	0,52
-35	0,50
-36	0,47
-37	0,45
-38	0,44
-39	0,42
-40	0,41
-41	0,40
-42	0,39
-43	0,39
-44	0,38
-45	0,38

fait, prend par suite de la transformation une structure mosaïque, il ne cède donc pas toute la chaleur de transformation normale, mais en garde une partie pour le travail de « démolition ». Les différences constatées sont cependant trop petites pour qu'on puisse évaluer exactement la grandeur de ce travail.

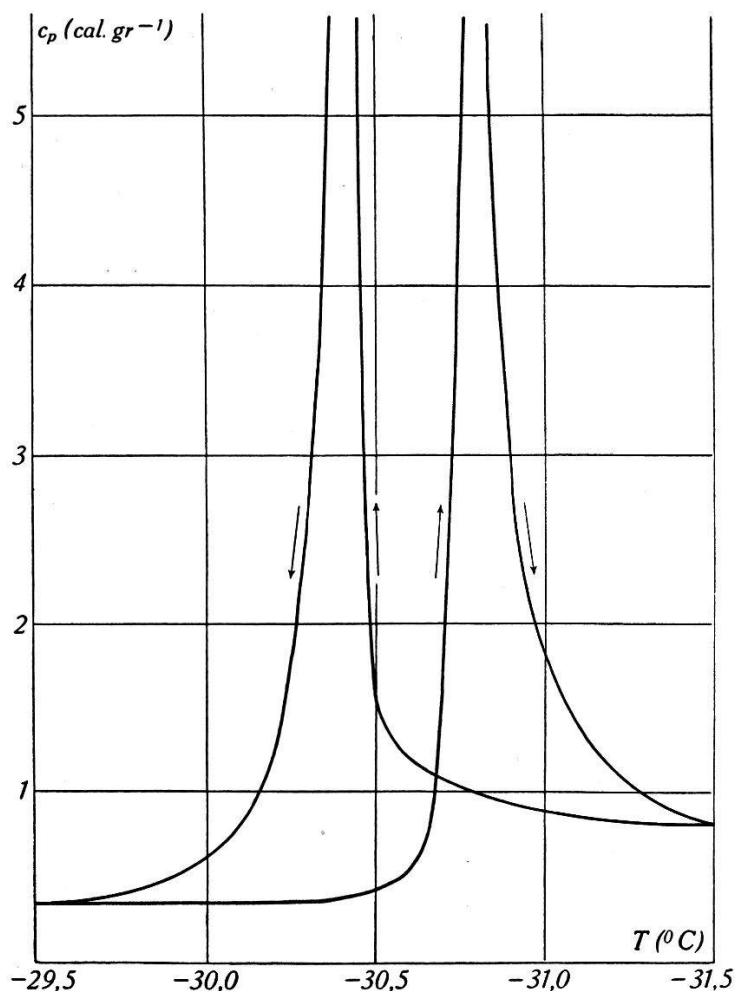


Fig. 2.

*Chaleur spécifique  $c_p$  au voisinage de la température de transformation.*

La table 1 et la figure 2 indiquent les valeurs moyennes des chaleurs spécifiques pour les différents cristaux étudiés. Comme notre but n'était pas de déterminer exactement la valeur absolue de  $c_p$ , ces résultats ne sont donnés qu'avec une précision inférieure à la précision relative des mesures. Il faut noter aussi que le couple thermo-électrique mesure les différences de température avec plus de précision que les valeurs absolues, qui ne sont déterminées qu'à quelques dixièmes de degré près. Ces deux facteurs n'affectent cependant pas la forme des courbes publiées.

La figure 3 montre l'allure de l'énergie du cristal (plus rigoureusement l'enthalpie) en fonction de la température. Cette courbe

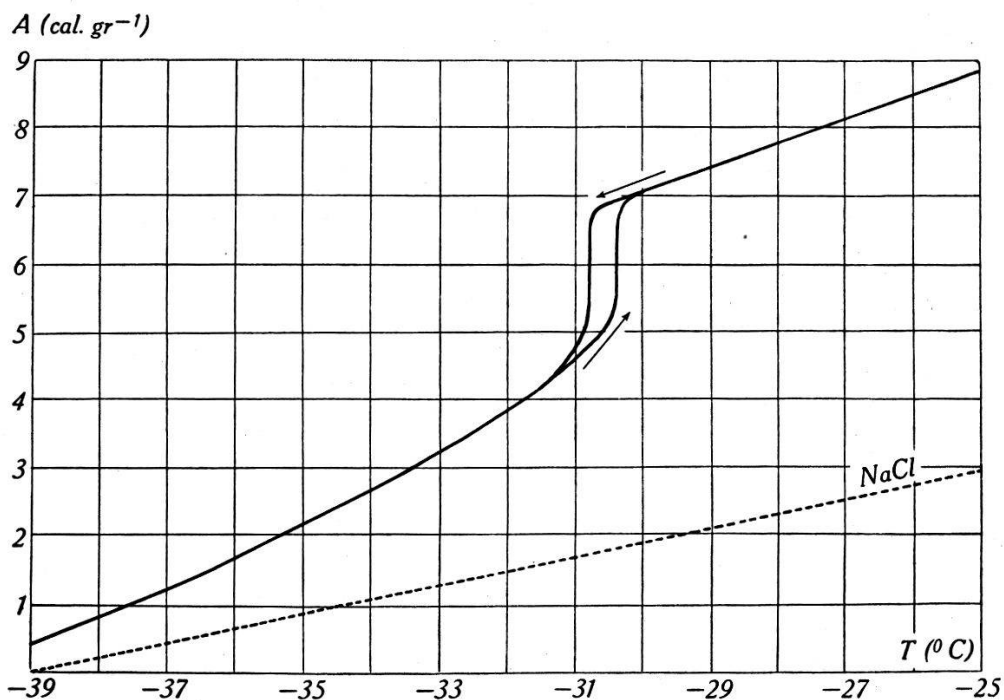


Fig. 3.

Energie interne du  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entre  $-39$  et  $-25^{\circ}\text{C}$ .

La courbe correspondante pour le  $\text{NaCl}$  est indiquée en pointillé.

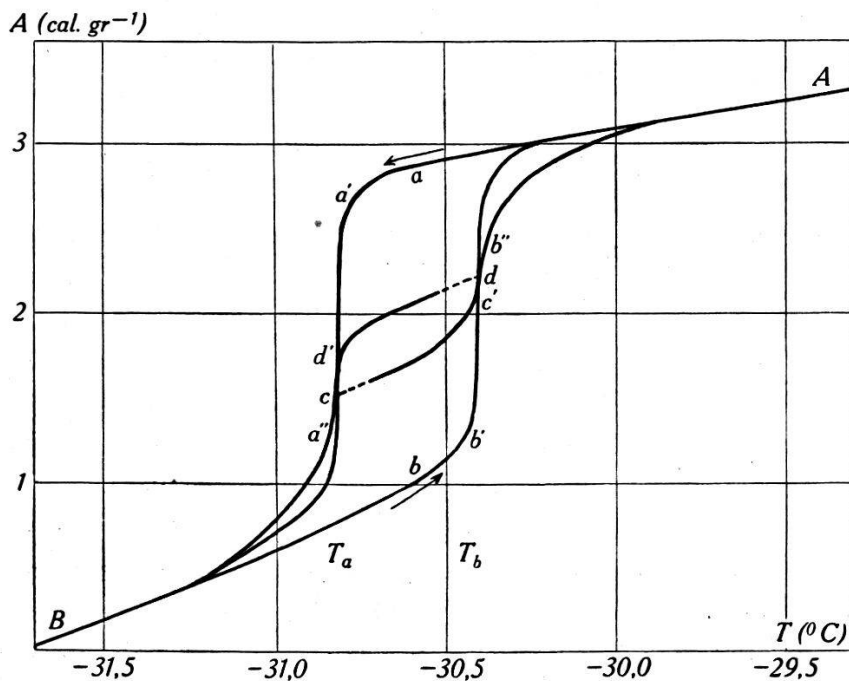


Fig. 4.

Hystérèse de l'énergie interne du  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

présente une hystérèse analogue à celle de la dilatation étudiée par SMITS et MAC GILLAVRY<sup>1)</sup>; la figure 4 rend compte de quelques mesures entreprises pour préciser certains aspects de ce phénomène.

Partant du point *A*, situé en dessus de la transformation, on peut parcourir la courbe de refroidissement jusqu'en *a*, puis, en changeant brusquement le signe de  $\Delta T$ , parcourir la même courbe en sens inverse. On retrouve encore la même courbe lorsque le cristal a été maintenu plus d'une heure au point *a*. Aucune transformation ne se produit donc avant le point *a*. Le passage *a'a''*

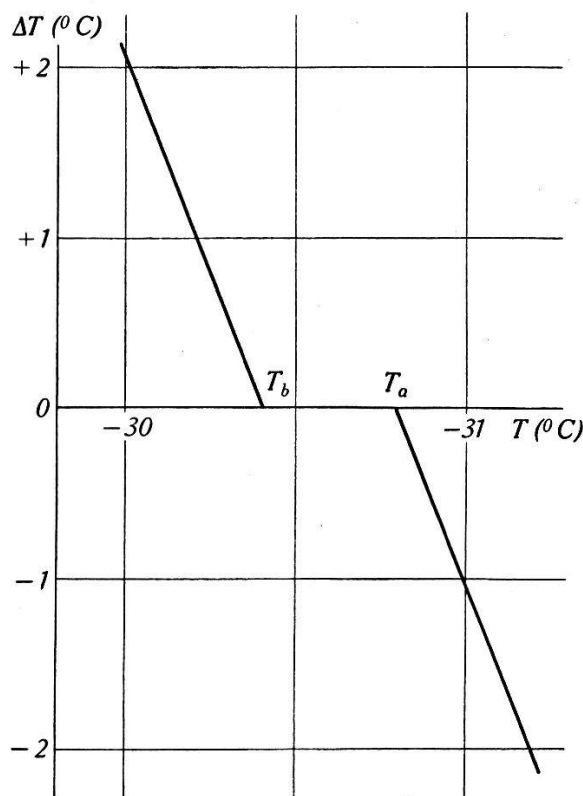


Fig. 5.

*Variation de la température de transformation avec la vitesse de transformation.*

s'effectue à la température  $T_b'$ .  $T_a'$  et  $T_b'$  varient légèrement avec la vitesse de transformation, on obtient toutefois par extrapolation pour une vitesse de transformation nulle deux limites  $T_a$  et  $T_b$  non confondues (fig. 5), l'hystérèse n'est donc pas une illusion créée par une vitesse de transformation spontanée très petite. Cette conclusion est confirmée par l'absence déjà relevée de transformation aux points *a* et *b*. Comme cela a été noté plus haut, les températures  $T_1$  et  $T_2$  ne sont pas connues en valeur absolue avec la même précision que la différence  $T_b - T_a$ , ici encore c'est cette dernière valeur qui est importante pour caractériser le phénomène.

<sup>1)</sup> A. SMITS et C. H. MACGILLAVRY, Zeits. f. phys. Chemie, **A 166**, 97, 1933.

On pourrait en principe effectuer la transformation à une vitesse presque nulle en choisissant une valeur de  $\Delta T$  très petite, on obtiendrait ainsi directement la courbe exacte avec la transformation à une température  $T_a'$  ou  $T_b'$  pratiquement confondue avec  $T_a$  ou  $T_b$ . Cependant il est préférable de prendre une valeur de  $\Delta T$  plus grande pour maintenir la durée de l'expérience dans des limites commodes, quitte ensuite à corriger les valeurs obtenues pour les réduire au cas limite  $\Delta T = 0$ . Avec la plus petite des valeurs de  $\Delta T$  utilisée pour établir la figure 5 la transformation  $a'a''$  aurait duré environ 15 heures, avec la valeur généralement employée pour les mesures elle durait un peu moins d'une heure.

On peut renverser le sens de  $\Delta T$  pendant la transformation  $a'a''$ , le cristal se réchauffe alors jusqu'à la température  $T_b$  en suivant la courbe  $cc'$  dont la pente semble intermédiaire entre celle de  $Bb'$  et celle de  $Aa'$ , ensuite le point représentatif suit une courbe de réchauffement dont le coude supérieur est d'autant plus brusque qu'on a transformé moins de substance. De même on peut renverser  $\Delta T$  pendant la transformation  $b'b''$ , le cristal suit une courbe  $dd'$  puis se transforme à la température  $T_a$ .

Il est difficile de donner une interprétation théorique du phénomène d'hystérèse en se basant uniquement sur des mesures de la chaleur spécifique. C'est pourquoi d'autres méthodes d'investigation ont été employées dans ce laboratoire pour l'étude du même problème (analyse aux rayons X, mesure de la constante diélectrique). La comparaison des résultats de ces travaux fera l'objet d'un prochain article.

### Résumé.

La chaleur spécifique de cristaux de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a été étudiée autour du point de transformation au voisinage de  $-30^\circ \text{C}$ . Les résultats sont en bon accord avec ceux de SIMON, von SIMSON et RUHEMANN. En outre un phénomène d'hystérèse de l'énergie du cristal analogue à l'hystérèse de la dilatation a été mis en évidence et étudié plus spécialement.

Institut de Physique de l'Université de Genève.

---