Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 42 (1969)

Heft: 1

Artikel: Etude des formes instables du soufre piégées à basse température et description d'un équilibre thermodynamique

Autor: Châtelain, André

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-114058

Nutzungsbedingungen

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

Conditions d'utilisation

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

Terms of use

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

Download PDF: 02.07.2025

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

Etude des formes instables du soufre piégées à basse température et description d'un équilibre thermodynamique

par **André Châtelain**

Laboratoire de Physique de l'Ecole Polytechnique de l'Université de Lausanne[1])

(16. IV. 68)

TABLE DES MATIERES

Introduction: Formes stables et instables du soufre 118
I-1 Formes stables du soufre. 118
I-2 Formes instables du soufre 119

II Etude par R.P.E. des formes instables piégées à 77 °K 121
II-1 Evolution du paramagnétisme lors des recuits 121
II-2 Identification des signaux R.P.E. 124
II-3 Equations gouvernant les processus de restauration 126
II-4 Mesures et interprétations des processus de restauration des formes instables piégées à 77 °K 128

III Etude par R.P.E. des défauts de structure en équilibre thermodynamique dans un réseau de soufre 135
III-1 Equilibre dans le liquide et en solutions 135
III-2 Existence d'un équilibre thermodynamique dans un réseau d'anneaux S8 . . . 136
III-3 Entropie de vibration et chaleur spécifique 137
III-4 Calcul de la variation d'entropie de configuration 141
III-5 Calcul de l'équilibre thermodynamique 142
III-6 Application au soufre liquide 142
III-7 Application au soufre orthorhombique à température ambiante 142
III-8 Mesures d'équilibres à différentes températures et processus de mise en équilibre 144

Bibliographie 147

Résumé. L'étude du retour à l'équilibre des formes instables du soufre piégées à basse température (irradiation du solide, condensation de la vapeur ou trempe du liquide) à l'aide de la résonance paramagnétique électronique montre qu'il faut distinguer quatre stades de restaurations; les trois premiers sont attribuables à l'évolution du paramagnétisme d'extrémités de chaines et le quatrième à des impuretés. Dans un premier stade, deux extrémités de chaines non totalement recombinées durant les processus de piégeage peuvent ou achever cette combinaison ou donner deux extrémités libres. Les deuxième et troisième stades concernent la migration et la recombinaison des extrémités libres de chaines (polymérisation) de manière corrélée d'abord puis non corrélée (cinétique du second ordre). A température ambiante, la structure est celle du soufre mou (très longues chaines); ainsi durant ces processus, les chaines augmentent de longueur en même temps que leur concentration diminue. La cristallisation du soufre mou en soufre orthorhombique se fait ensuite par arrachements successifs, aux extrémités des chaines, de molécules S8 qui se ferment.

L'état d'équilibre à température ambiante (soufre orthorhombique) est caractérisé par l'existence d'un paramagnétisme résiduel ($6{,}5 \cdot 10^{14}$ centres/gramme) attribuable a des extrémités de

[1]) Ce travail a bénéficié des subsides No 3298, 3680 et 4215 du Fonds national suisse de la Recherche scientifique.

chaines S16. Il est possible d'expliquer ce phénomène par un calcul thermodynamique de l'équilibre dans un réseau d'anneaux S8 (liquide ou solide) en admettant les réactions d'initiation et de polymérisation imaginées par Tobolsky pour le liquide. Ce calcul fait intervenir principalement la variation des fréquences propres de vibration lorsqu'un anneau S8 s'ouvre.

I Introduction: Formes stables et instables du soufre

Dans ce travail, nous nous réfererons fréquemment à celui fait en parallèle par JEAN BUTTET. Nous avons ensemble étudié par résonance paramagnétique électronique les formes instables du soufre trappées à basse température. BUTTET s'est attaché à l'étude des formes de raies et des structures hyperfines en relation avec les fonctions d'onde. Nous présentons ici notre contribution c'est à dire l'étude de la disparition des centres paramagnétiques caractérisant l'évolution du système vers un état stable, puis une description thermodynamique de cet état capable d'expliquer un paramagnétisme résiduel.

Dans cette introduction, nous désirons donner une description générale utile pour la suite de l'exposé, d'abord des formes stables du soufre, puis des formes instables et de leurs préparations. Une bibliographie est donné à la fin [1–3].

I-1 *Formes stables du soufre*

Le soufre cristallise à température ambiante dans le système orthorhombique (appelé souvent S_α) [4]. Dans la maille élémentaire, on trouve 16 molécules de 8 atomes chacune appelées anneaux S8 et dont nous donnons une représentation schématique à la Figure I-1. Elles sont fermées, non planes et réalisent la configuration la plus stable. DONUHE [1] a fait la synthèse des résultats obtenus jusqu'à maintenant dans la détermination des paramètres de la molécule. La distance interatomique vaut $r = 2{,}060$ Å et l'angle entre deux liaisons successives vaut $\varphi = 108°$. On trouve un angle de torsion ou dihédral $\tau = 98°, 9$ entre les plans 123 et 234 par exemple. Les anneaux S8 sont dans un état singulet; il n'y a donc pas de paramagnétisme qui leur soit attaché.

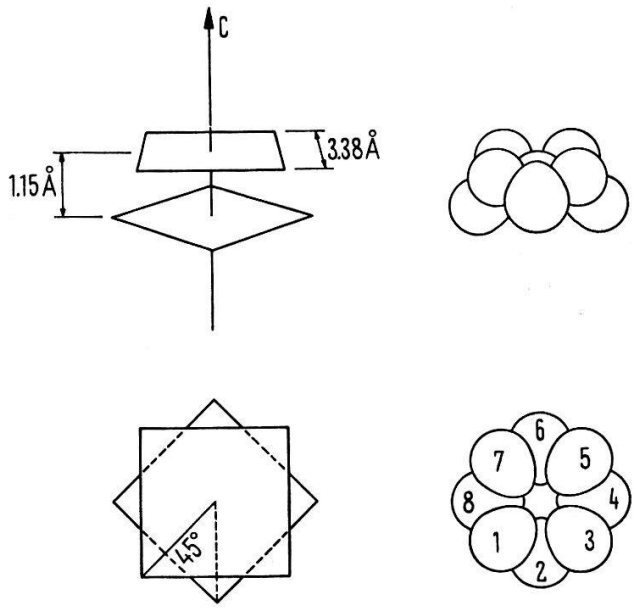


Figure I-1
L'anneau S8.

Lorsque le soufre orthorhombique est chauffé, il se transforme à partir de 95°, 5 C en soufre monoclinique (S_β); la maille élémentaire contient 6 anneaux S8. Cette variété est stable jusqu'à la fusion qui a lieu à 119°, 3 C.

Dans l'état liquide, le soufre présente au voisinage de 160 °C une brusque discontinuité des propriétés physiques. Il est généralement admis que en dessous de ce point de transition, il est composé essentiellement d'anneaux S8 (S_λ). Lorsque la température augmente, ces molécules s'ouvrent et il y a polymérisation en longues chaines pouvant atteindre jusqu'à 10^6 atomes: ce phénomène se passe brusquement au voisinage de 160 °C. Le soufre liquide est alors une solution de polymère dans le S_λ. Les extrémités de chaines étant paramagnétiques, GARDNER et FRAENKEL [5] ont mesuré ce phénomène en fonction de la température par résonance paramagnétique électronique.

I-2 *Formes instables du soufre*

Lorsque du soufre liquide au dessus de 160 °C est brusquement trempé à une température suffisamment basse (– 78 °C par exemple) pour bloquer tous les processus de restauration, il est possible de séparer les trois composantes suivantes [3]: anneaux S8, molécules ·S8· ouvertes et enfin un composé visqueux appelé soufre mou (S_μ).

Il s'agit de longues chaines en hélice [6], le rayon de l'hélice valant 0,96 Å, le pas 1,373 Å et l'angle de rotation pour passer d'un atome à l'autre 107°27′. Ces valeurs correspondent à une distance interatomique de 2,069 Å, un angle entre deux liaisons de 106° et un angle de torsion ou dihédral de 84°, 2. Chaque extrémité de chaine possède une liaison libre responsable d'un paramagnétisme qui est étudié dans ce travail. Plusieurs tentatives d'interprétation de la structure cristallographique ont été faites ces dernières années; la plus récente est celle de TUINSTRA [6], basée sur des données théoriques et expérimentales plus complètes.

La maille élémentaire est pseudo-orthorhombique et contient quatre molécules hélicoïdales de longueur infinie et dont les axes sont parallèles à une des directions principales.

Nous avons préparé des formes instables du soufre encore de trois autres manières: 1° par condensation de la vapeur de soufre sur un support froid, 2° par irradiation du soufre orthorhombique par des neutrons et 3° par irradiation du soufre par des particules α.

1° Condensation de la vapeur de soufre sur un support à 77 °K

Cette technique a été utilisée avec succès pour la première fois en 1953, dans le cas du soufre, par RICE et ses collaborateurs [7, 8]. Elle consiste à évaporer du soufre sous basse pression, à chauffer ensuite la vapeur à la température désirée et enfin à la condenser sur un support refroidi à la température de l'azote liquide. Pour des pressions de vapeur de soufre comprises entre 10^{-1} et 10^{-2} mm Hg et une température de 600 °C, on peut voir [9] que la vapeur ne contient essentiellement que des molécules S2. Le condensat prend une couleur pourpre et après réchauffement à la température ambiante, il redevient jaune et se présente pour le 60% sous forme de soufre mou. Pour une température de 350 °C environ et les mêmes conditions de pression, la vapeur est composée d'anneaux S8 avec 10% à 20% d'autres molécules fermées. Le condensat est alors plutôt vert et après réchauffement, on ne trouve que 10% environ de soufre mou.

Le désavantage d'une telle technique est que si l'on ne prend pas de bonnes précautions quant au vide, il peut y avoir condensation de vapeurs étrangères (combinaisons chimiques avec le soufre par exemple) d'où un certain taux d'impuretés. Dans sa thèse, BUTTET [10] décrit en détail les différentes conditions d'évaporation. Il utilise en outre une technique de jet moléculaire pour la vapeur de soufre, avec condensation simultanée d'un gaz rare sur un support porté à 4 °K.

Ses mesures par résonance paramagnétique électronique ainsi que celles de BREWER, BRABSON et MEYER [11, 12] par les techniques d'absorption IR, UV et de fluorescence UV, montrent que lorsque la vapeur est constituée de molécules S2, celles-ci ne peuvent exister dans l'état condensé qu'en matrice essentiellement. Elles ont tendance à disparaître lorsque la matrice s'évapore. Cependant, il n'est pas exclu que, lors de dépôts à 77 °K sans matrice, une petite proportion de S2 puisse exister dans un état fortement perturbé.

2° Irradiation du soufre à 77 °K par des neutrons rapides

Nous avons irradié du soufre orthorhombique sous forme de poudre ou de monocristal par des neutrons rapides (1 à 2 MeV) avec un flux intégré vaiable entre $5 \cdot 10^{16}$ et 10^{19} particules par cm^2 [13]. L'opération a été faite en boucle froide (77 °K) dans un réacteur piscine du centre d'études nucléaires de Genoble. Les neutrons rapides bousculent les atomes et des liaisons sont rompues. Avec un bombardement très intense, le résultat est le même que dans le cas de l'évaporation de la vapeur sur un

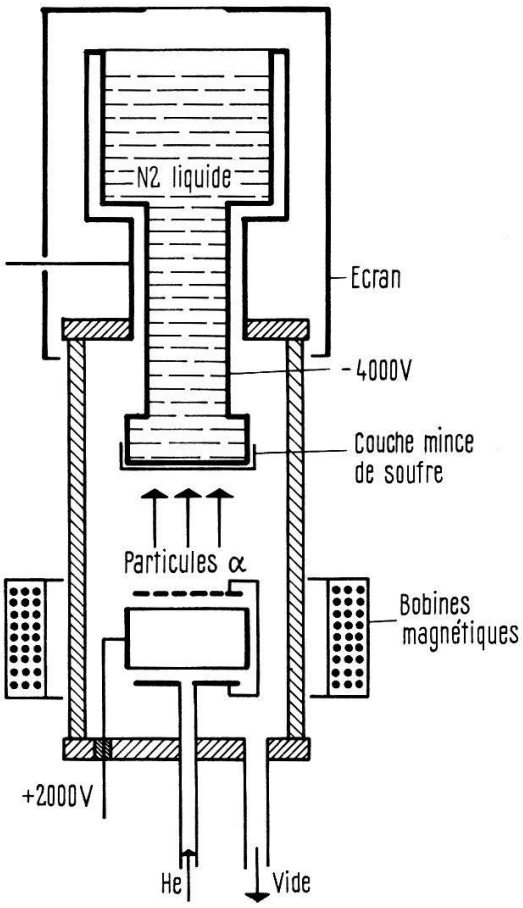


Figure 1-2

Canon à ions.

support froid. Le cristal est rouge foncé à 77 °K et ramené à température ambiante, il reprend sa couleur jaune; de plus il devient mou. Avec un bombardenent suffisamment faible, il est possible de conserver la structure cristallographique. Cette technique a l'avantage d'être très propre; les échantillons gardent leur pureté initiale.

3° Irradiation du soufre à 77 °K par des particules α

Nous avons aussi irradié des échantillons de soufre orthorhombique en couche mince et à 77 °K par des particules α créées dans un canon à ions (Fig. I-2). Avec des énergies de 10 KeV au maximum, les formes instables obtenues sont uniquement superficielles; leurs concentrations dépendent du flux de particules α. Il est très difficile par cette technique de ne pas introduire d'impuretés.

D'une manière générale, les formes instables du soufre piégées à basse température par ces trois techniques sont paramagnétiques. RADFORD et RICE [14] ont les premiers étudié par résonance paramagnétique électronique des échantillons obtenus par la technique de condensation. RICE [15] a irradié du soufre orthorhombique à 77 °K par les γ du Co^{60}. Avec un flux intégré de 44 Megaroentgen, le soufre est devenu rouge mais ne présentait pas de signal R.P.E.

II Etude par R.P.E. des formes instables piégées à 77 °K

II-1 *Evolution du paramagnétisme lors des recuits*

En élevant la température des formes instables (recuits), il y a progressivement retour à l'état d'équilibre soit au soufre orthorhombique non paramagnétique. Nous avons observé cette évolution à l'aide de la résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) [16–18].

Pour des échantillons préparés par les techniques d'irradiation à forte dose (neutrons ou α) ou de condensation de la vapeur, l'évolution est semblable en gros. Nous donnons l'évolution des signaux R.P.E. à différentes températures de recuit dans les Figures II-1 à II-4. La température de mesure est toujours 77 °K; celles de recuit (supérieures à 77 °K) ont été choisies de manière à donner une vision descriptive claire.

La Figure II-1 montre en bande X (9400 Mc) un signal enregistré en dérivée de l'absorption sans recuit et un autre mesuré après recuit à 140 °K; la concentration des centres paramagnétiques a diminué de deux fois environ. Par décomposition, on met en évidence la raie α dont les centres disparaissent entre 77 °K et 140 °K. La raie β représente un autre type de centres qui disparaissent assez uniformément entre 150 °K et la température ambiante (Fig. II-3). La décomposition de la Figure II-1 est encore justifiée par la Figure II-2 où le même signal non recuit est enregistré en bande X et en bande Q (35200 Mc); on aperçoit dans les flancs du signal bande Q les bosses de la raie α.

Pour des échantillons de soufre orthorhombique polycristallin irradiés à faible dose (neutrons ou ions), la raie α n'apparait pas; on observe par contre la raie β. Dans le cas de préparations de condensats par évaporation, lorsque la pression résiduelle d'air est supérieure à 10^{-4} mm Hg, une trisième raie γ peut apparaitre hors du signal total après recuit à 250 °K (Fig. II-4). Ces centres représentent le 2% environ de la concentration initiale.

Nous avons aussi observé dans certains cas et après recuit à température ambiante un signal δ pouvant être identifié à celui mesuré par PINKUS et PIETTE [19] dans le soufre insoluble dans CS_2. Dans les expériences de bombardements à l'aide du canon à ions, il apparait aussi diverses raies analogues à γ et δ. Dans tous les cas, ces signaux n'apparaissent plus lorsqu'on prend des précautions quant à la propreté et la pureté; réciproquement, ils augmentent d'intensité lorsqu'on introduit des éléments étrangers

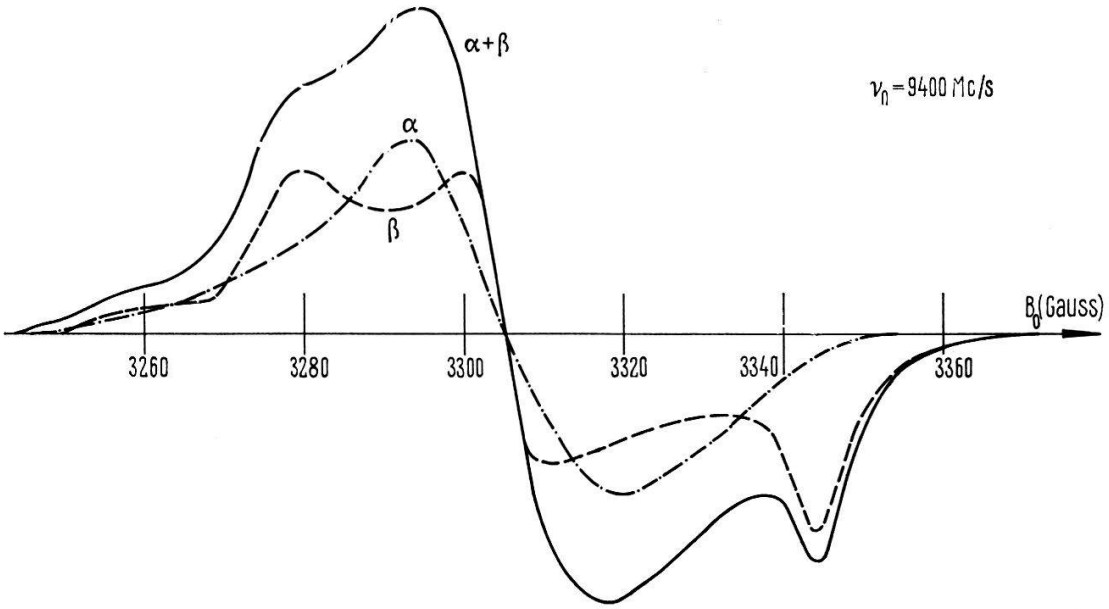


Figure II-1

$\alpha+\beta$ mesuré à 77 °K sans recuit; β mesuré à 77 °K obtenu après recuit à 140 °K. α résultat de la décomposition.

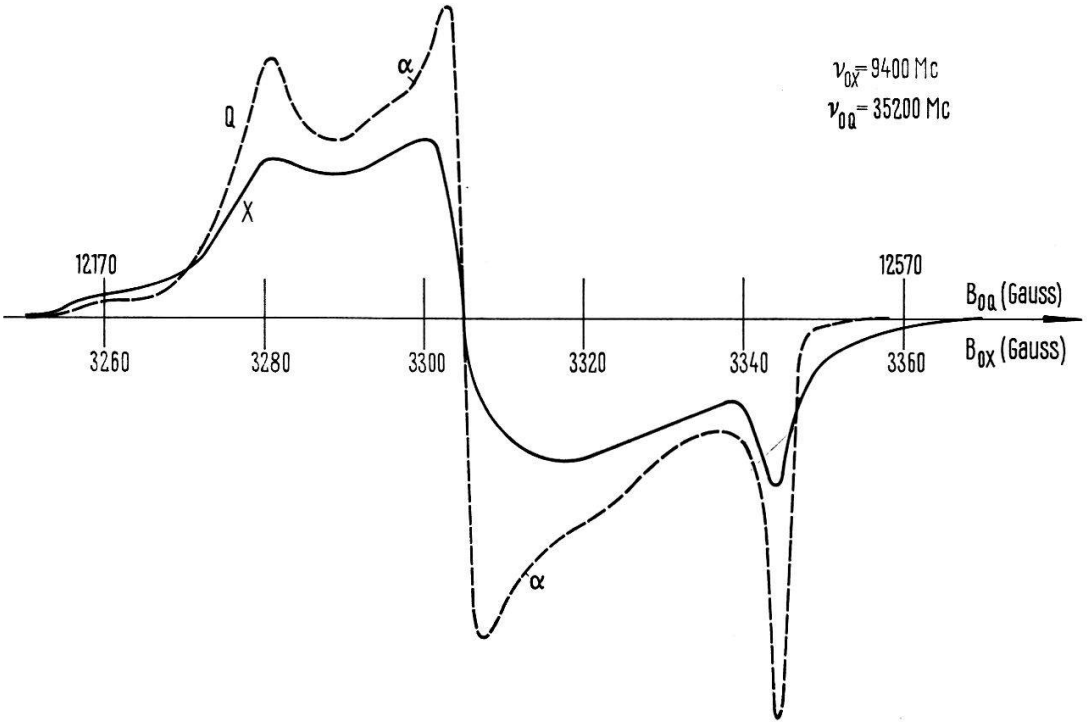


Figure II-2

Echantillon mesuré en bandes X et Q à 77 °K sans recuit.

(O_2, H_2 et CS_2 par exemple). Il s'agit donc certainement de paramagnétisme dépendant de combinaisons chimiques et d'impuretés.

Nous avons observé encore le paramagnétisme des centres α, β et γ à 940 Mc [20–22] et ainsi constaté que les largeurs de ces signaux ne dépendent essentiellement que de la fréquence.

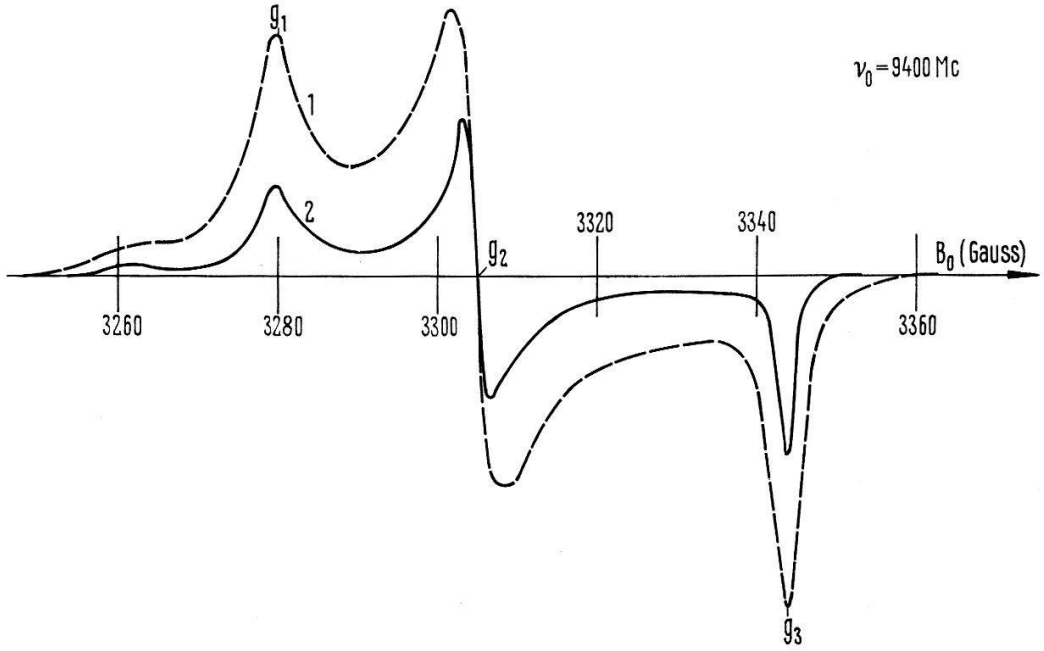


Figure II-3

1) Raie β mesurée à 77 °K obtenue après recuit à 170 °K;
2) Raie β mesurée à 77 °K obtenue après recuit à 210 °K.

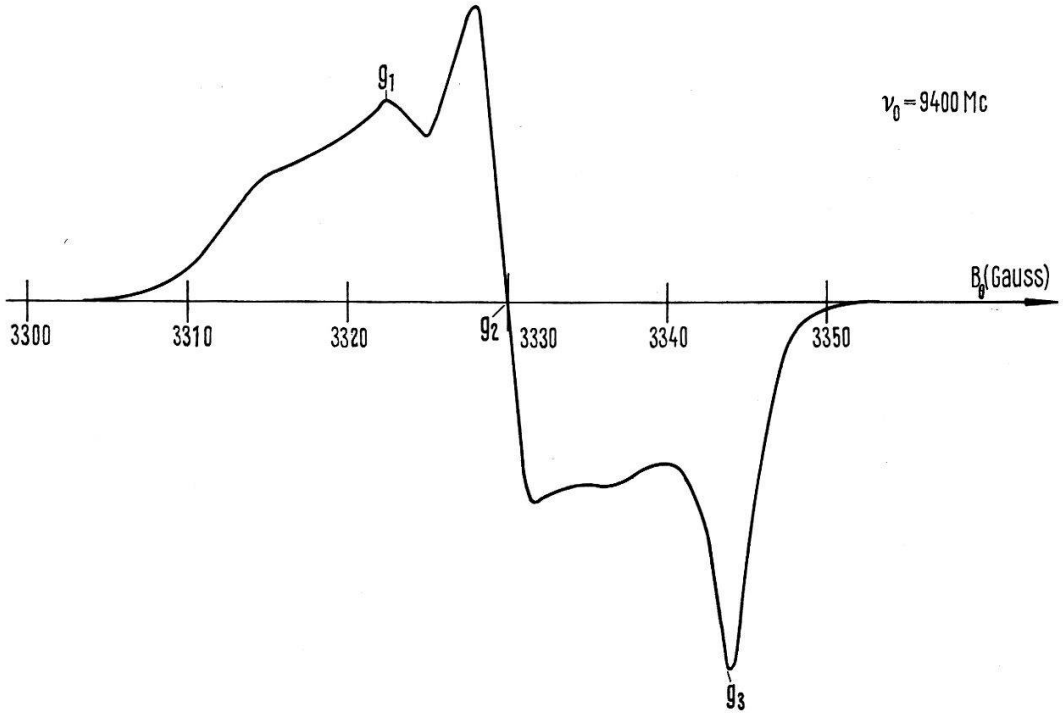


Figure II-4

Raie γ mesurée à 77 °K obtenue après recuit à 250 °K.

Les concentrations ont été mesurées principalement à 9400 Mc en intégrant deux fois les signaux obtenus en dérivée de l'absorption. La première intégration se faisait électroniquement alors que la seconde (définie) était évaluée à l'aide d'un planimètre; cette manière de faire permet de tenir compte plus facilement d'éventuelles dérives du signal d'entrée. L'installation R.P.E. était munie du système de double cavité permettant d'enregistrer simultanément le signal inconnu avec un signal connu.

II-2 *Identification des signaux R.P.E.*

1° Centre β

La forme théorique du signal de résonance β est celle caractérisant une distribution spatiale isotrope de centres avec trois valeurs du facteur de LANDÉ g [23]. Dans notre cas:

$$g_1 = 2{,}0405 \pm 0{,}0005; \; g_2 = 2{,}0259 \pm 0{,}0005; \; g_3 = 2{,}0023 \pm 0{,}0005 \, .$$

BUTTET [10] a étudié la forme réelle du signal β ainsi que l'évolution de celle-ci en fonction de la température.

Ce signal est typique du paramagnétisme dû aux extrémités de chaines de soufre bloquées à basse température. En effet, GARDNER et FRAENKEL [5] ont étudié par R.P.E. le soufre élémentaire liquide entre 160 °C et 450 °C; ils ont observé une raie lorentzienne de valeur de $g = 2{,}024 \pm 0{,}002$ qu'ils ont attribuée au paramagnétisme des extrémités de chaines existant à ces températures. TOBOLSKY [24] a pu expliquer le comportement de la concentration des centres en fonction de la température à partir d'un calcul de la concentration des extrémités de chaines (voir aussi § III-1). Nous avons «trempé» du soufre liquide de 450 °C à 77 °K dans le but de geler les centres paramagnétiques. Nous avons obtenu un signal à trois valeurs de g correspondant exactement au signal β mesuré dans le soufre condensé ou irradié à 77 °K. Le fait de n'avoir qu'une seule valeur de g dans le liquide est expliqué par la théorie [10, 23] (moblité désordonnée des extémités de chaines). Nous avons aussi mesuré les concentrations des centres dans le cas «trempé» par rapport à celle existant dans l'état de départ (liquide). Ce rapport est inférieur à un car la trempe n'est jamais suffisamment rapide pour bloquer exactement l'état intial.

HODGSON et d'autres [25] ont dissout du soufre élémentaire dans des solutions d'amine; il y a ouverture des anneaux S8 et polymérisation en chaines. Les auteurs ont mesuré un paramagnétisme dont l'intensité est proportionnelle à la concentration. A 77 °K, le signal présente trois valeurs de g alors qu'à température ambiante, les structures disparaissent; il ne reste qu'une valeur de g. Il existe encore d'autres évidences concernant cette identification du centre β, notamment dans les cristaux organiques irradiés dont la formule contient du soufre [26–30].

BUTTET [10] a montré que les chaines doivent être suffisamment longues ($>$ 10 atomes environ) de manière à éviter tout effet biradical entre les deux extrémités d'une même chaine. Ses mesures de structures hyperfines, ainsi qu'un calcul d'orbitales moléculaires, montrent que l'électron responsable du paramagnétisme est localisé en bout de chaine, essentiellement sur les deux derniers atomes, et que sa fonction d'onde est de type p.

En réalité pour expliquer exactement le signal β observé, il faut introduire deux distributions de centres β et β' chacune ayant trois valeurs de g. Les valeurs g_3 et g_2

sont sensiblement les mêmes que g_3' et g_2'. Par contre, $g_1' = 2{,}051 \pm 0{,}002$ diffère nettement de $g_1 = 2{,}0405 \pm 0{,}0005$; ces deux valeurs correspondent aux deux pointes du signal (en dérivée) situées aux faibles valeurs de B_0 (3260 et 3280 Gauss). En général, les échantillons préparés par la technique de condensation ou celle d'irradiation à forte dose (aspect final amorphe) présentent toujours une proportion β' faible dans le signal total. Par contre, en irradiant à faible dose du soufre orthorhombique polycristallin à 77 °K par des neutrons, nous avons obtenu une part β' plus conséquente (Fig. II-5). Lorsque la température de recuit augmente, β et β' diminuent toujours simultanément; au voisinage de 0 °C cependant, la proportion des centres β' prend peu à peu le pas sur celle des centres β. Nous avons en outre mis en évidence des centres paramagnétiques résiduels dans le soufre orthorhombique (voir chapitre III); la proportion β' est alors plus importantes que celle correspondant à β (Fig. II-6).

Les deux distributions correspondent à un paramagnétisme d'extrémités de chaines. On peut voir que si l'atome à l'extrémité est noté N° 1, l'atome N° 5 peut occuper deux

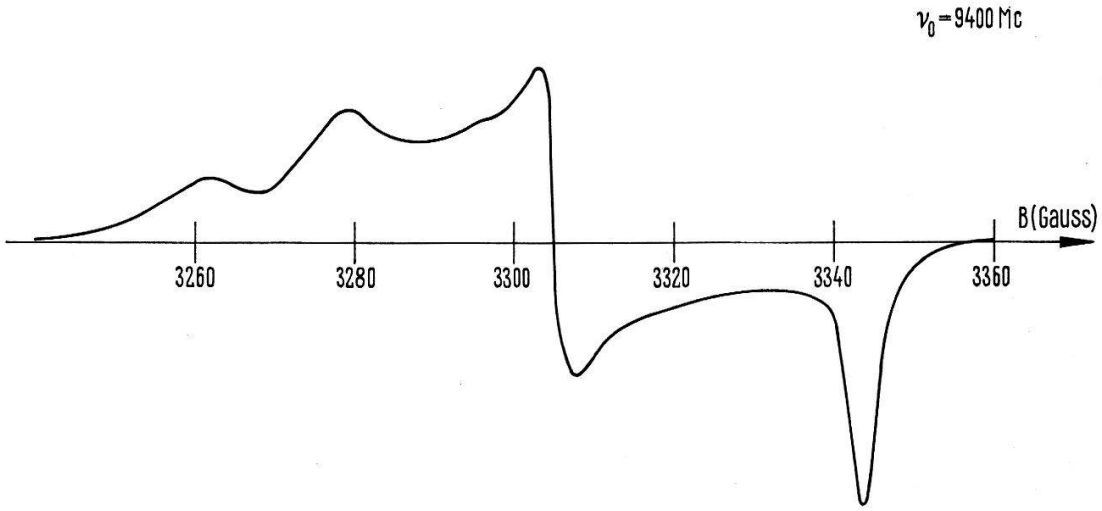


Figure II-5

Soufre polycristallin irradié aux neutrons à 77 °K (dose: 10^{16} n/cm^2). Mesure à 77 °K sans recuit.

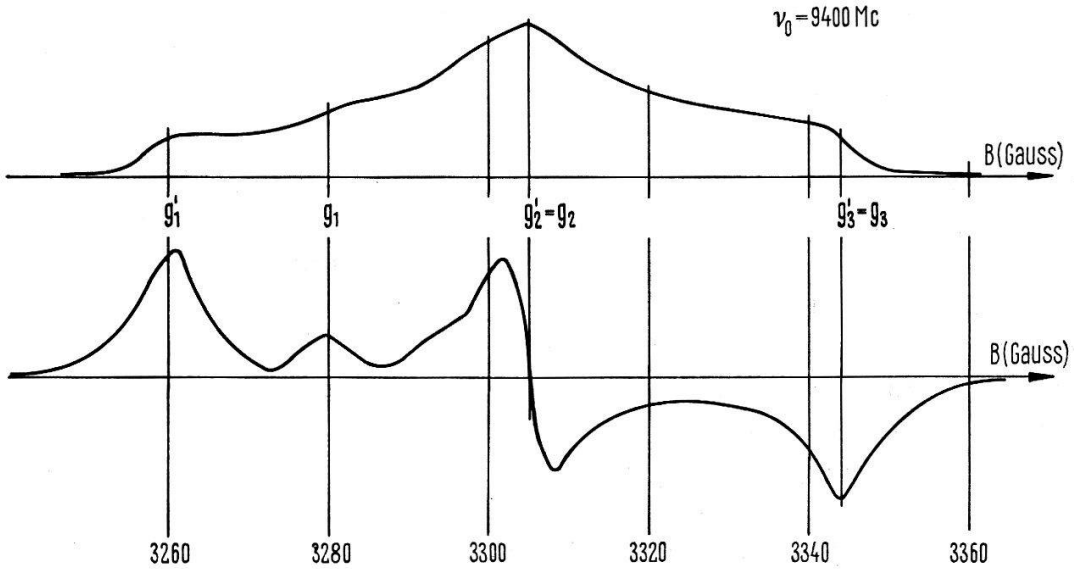


Figure II-6

Soufre polycristallin mesuré à température ambiante.

configurations différentes (appelées «cis» et «trans» [31]); il s'en suit des interactions différentes pouvant expliquer les deux groupes de trois valeurs de g [10]. Des mesures, nous pouvons conclure que c'est le milieu (amorphe ou cristallin) qui détermine les proportions respectives des centres β et β' dans les différents cas.

2° Centre α

Il est difficile de préciser exactement le signal α car il n'apparait jamais seul: il est toujours le résultat d'une décomposition. Sa largeur dépend de la fréquence (25 ± 10 Gauss à 9400 Mc entre pointes de la dérivée de l'absorption); la valeur de g au centre vaut $2{,}025 \pm 0{,}001$. BUTTET [10] a montré que ce signal ne peut pas correspondre à un paramagnétisme d'extrémités libres de chaines de soufre. Nous proposerons un modèle tenant compte de cette conclusion au § II-4.

3° Centre γ

Le signal γ peut être caractérisé par trois valeurs de g:

$$g_1 = 2{,}016 \pm 0{,}002\,, \quad g_2 = 2{,}0113 \pm 0{,}0005, \quad g_3 = 2{,}0025 \pm 0{,}0005\,.$$

En réalité il s'agit plutôt d'une superposition de raies à plusieurs valeurs de g [10]. SCHENK et STEUDEL [32, 33] ont condensé à basse température un mélange de gaz SO_2–S_2O. Ils ont observé un signal de résonance semblable à γ qu'ils interprètent comme étant dû à des chaines de soufre hybridées par l'oxygène.

II-3 *Equations gouvernant les processus de restauration*

La migration de défauts vers des puits annihilateurs dans un milieu homogène peut être décrite en fonction du temps t par une loi de la forme

$$\frac{dc(t)}{f(c)} = -D\,dt \quad \text{avec} \quad D(T) = D_0\, e^{-E_m/kT} \tag{II-1}$$

c représente la concentration des défauts; D est une grandeur proportionnelle au coefficient de diffusion et suit une loi d'Arrhénius en fonction de la température T. E_m est l'énergie d'activation ou de migration du processus et D_0 une grandeur variable seulement avec le milieu, la géométrie et le type de défaut considéré (fréquences de vibration, compressibilité, paramètres du réseau etc.). Ce modèle phénoménologique joue en général assez bien si le domaine de température étudié n'est pas trop grand de manière à pouvoir considérer effectivement E_m et D_0 comme constantes.

Dans l'équation (II-1), si $f(c) = c$, la cinétique est du premier ordre et représente la migration de défauts vers des puits de concentration très grande. $f(c) = c^2$ fait intervenir la recombinaison entre deux types de défauts de même concentration et sans corrélation initiale [34–36]: la cinétique est du deuxième ordre. Un exemple classique est la recombinaison d'intersticielles et de lacunes distribuées au hasard.

Expérimentalement, nous avons étudié les cinétiques et les stades de restauration au moyen de recuits isochrones et isothermes (Fig. II-7). Les mesures se faisaient toujours à 77 °K de manière à éviter toute migration.

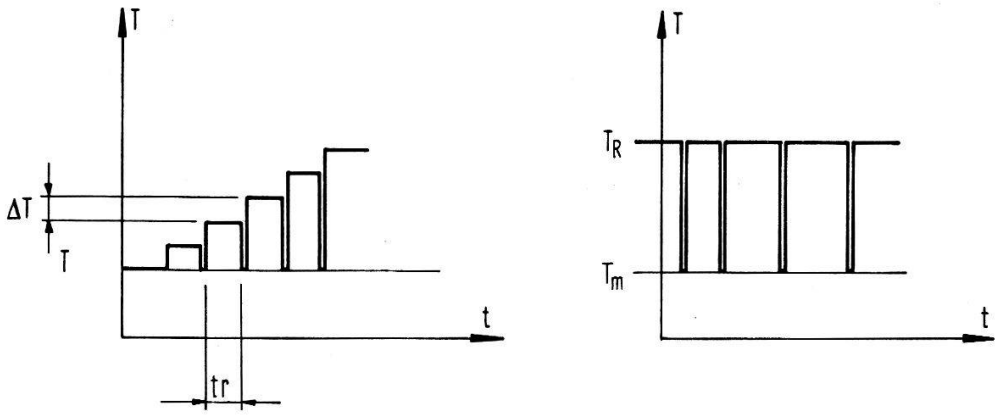


Figure II-7

A gauche: recuit isochrone. A droite: recuit isotherme.
T_m = température de mesure; t_r = temps de recuit; ΔT = saut de température;
T_R = température de recuit.

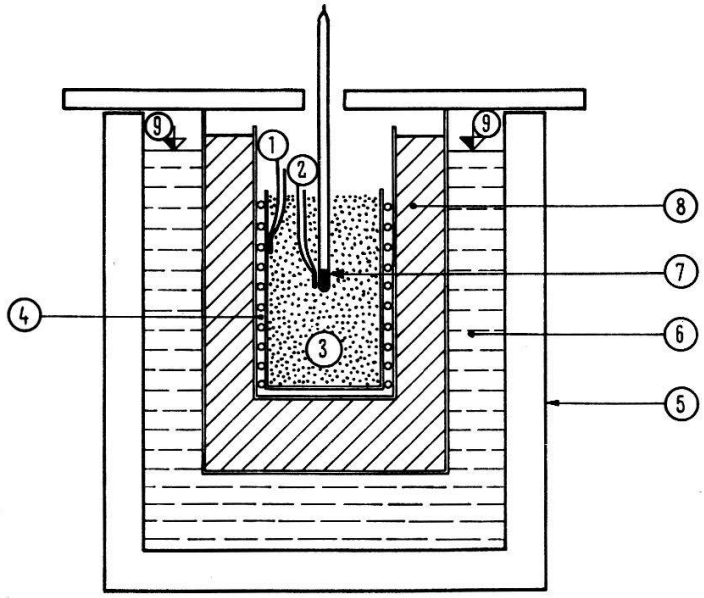


Figure II-8

Four à recuit.
1 thermocouple de réglage; 2 thermocouple de mesure; 3 enceinte remplie de billes de fer; 4 corps de chauffe; 5 vase dewar; 6 N_2 liquide; 7 échantillon; 8 sagex; 9 niveau constant de N_2 liquide.

En intégrant l'équation (II-1) pour un recuit isochrone ($E_m/k\,T \ll 1$ et $\Delta T/t_r$ petit) il vient:

$$\ln \frac{c(T)}{c(0)} = -\frac{D_0\, t_r\, E_m}{k\,\Delta T}\, e^{-E_m/kT} \left(\frac{k\,T}{E_m}\right)^2 \text{ pour le 1er ordre} \tag{II-2}$$

$$\frac{c(T)}{c(0)} = \frac{1}{1+(D_0\, c(0)\, t_r\, E_m/k\,\Delta T)\,(k\,T/E_m)^2\, e^{-(E_m/kT)}} \text{ pour le 2e ordre.} \tag{II-3}$$

En faisant de même pour un recuit isotherme:

$$\frac{c(t)}{c(0)} = e^{-Dt} \qquad \text{pour le 1er ordre} \tag{II-4}$$

$$\frac{c(t)}{c(0)} = \frac{1}{1+c(0)\,Dt} \text{ pour le 2e ordre.} \tag{II-5}$$

Si la restauration se fait en plusieurs stades, les courbes isochrones ont une forme en escalier qui permet de distinguer les régions de températures caractéristiques d'un seul processus, les autres étant considérés comme stables ou achevés. Les courbes isothermes permettent de mesurer les coefficients D donc les énergies E_m.

Les recuits des formes instables du soufre piégées à 77 °K ont été effectués dans un four permettant une variation de la température entre 77 °K et 300 °K. Nous donnons un schéma de cet appareil à la Figure II-8.

II-4 *Mesures et interprétations des processus de restauration des formes instables piégées à 77 °K*

Nous avons mesuré pour le signal β une concentration c_{max} valant environ 1/125 exprimée en nombre de centres paramagnétiques/nombre total des anneaux S8 et des molécules S8 participant aux différentes chaines. Il n'a jamais été possible de dépasser cette valeur quelle que soit la technique employée. Nous voulons d'abord expliquer cette observation à partir de la dynamique des phénomènes de piégeage à basse température.

Lors de la condensation de la vapeur, les molécules S2 polymérisent rapidemant en chaines plus ou moins longues si elles ne sont pas isolées dans une matrice. BUTTET [10] a condensé à 4 °K de la vapeur S2 simultanément avec un gaz rare; les molécules S2 isolées ne donnent pas de signal R.P.E. visible; par contre, après évaporation de la matrice, un signal du type β apparait.

Nous pouvons donc dire qu'en l'absence de matrice, à 77 °K, il y aura recombinaison entre deux extrémités de chaines voisines, chaque fois que la distance les séparant sera inférieure à une certaine distance critique r_c. Si l'on remplace le volume offert à chaque molécule S8 (faisant partie d'une chaine ou non) par une sphère de diamètre d_0, la distance moyenne entre deux centres dans le cas de c_{max} vaut 2,5 d_0. Or, la molécule S8 totalement ouverte vaut 1,4 d_0 et on sait que les extrémités interagissent déjà très fortement. La concentration maximum des centres paramagnétiques du type β s'explique donc si $r_c \sim 1{,}5\, d_0$. Lorsqu'un cristal de soufre est irradié, ces considérations restent valables; les liaisons S–S sont brisées et il y a réarrangement en chaines telles que les extrémités doivent être distantes de plus de r_c pour rester distinctes.

L'étude systématique des processus de restauration des formes instables du soufre piégées à 77 °K nous a conduit à distinguer quatre régions de températures. Elles correspondent: la première à la disparition de la raie α, les deuxième et troisième à la disparition de la raie $\beta\,\beta'$ et la quatrième à la disparition de γ.

1° Annihilation des centres α

Dans la première région de température (103 °K–161 °K) les centres α disparaissent selon un processus du deuxième ordre. Soient c_1 la concentration de ces centres et c_s celle des centres β et γ stables dans ce domaine de température; expérimentalement, nous avons mis en évidence le fait suivant: il existe une certaine part des centres α qui après recuit se sont transformés en centres β et β' (filiation). Cette observation ressort particulièrement bien si l'on condense de la vapeur de soufre dont la température est de 350 °C environ. On peut écrire:

$$dc_s = -\,\varepsilon\, dc_1 \text{ avec } \varepsilon > 0\,. \tag{II-6}$$

Lors d'un recuit isotherme, la concentration totale $c(t) = c_1(t) + c_s(t)$ vaudra en tenant compte des équations (II-5) et (II-6):

$$\frac{c(t)}{c(0)} = \frac{1+\eta x}{1+x} \text{ avec } x = c_1(0)\, D_1\, t \text{ et } \eta = \frac{c_s(0)}{c(0)}\,(1-\varepsilon) + \varepsilon\,. \qquad \text{(II-7)}$$

Nous avons vérifié que les points mesurés suivent cette équation (Fig. II-9).

L'étude de ces recuits nous a permis de mesurer $D_1(T)$ (Fig. II-10). L'énergie de migration caractérisant ce processus vaut

$$E_{m1} = 0{,}05 \text{ eV} \pm 0{,}02\,.$$

BUTTET [10] a montré que le signal α ne correspond pas à un paramagnétisme typique d'extrémités libres de chaines. Nous proposons le modèle suivant: lors du piégeage, deux extrémités de chaines voisines dans la limite $r = r_c$ peuvent ne pas se recombiner totalement et laisser un état ionisé positivement. Un tel modèle trouve un support dans l'explication de quatre observations:

a) La filiation. La restauration implique qu'un électron vienne neutraliser le centre; il y a alors une certaine probabilité pour que le centre α disparaisse et la probabilité complémentaire pour qu'il y ait dissociation du centre α en deux centres du type β.

b) La cinétique. Il existe deux concentrations de centres et d'électrons égales et non corrélées. L'énergie de migration est alors certainement celle des électrons; il n'est pas possible de préciser le mécanisme.

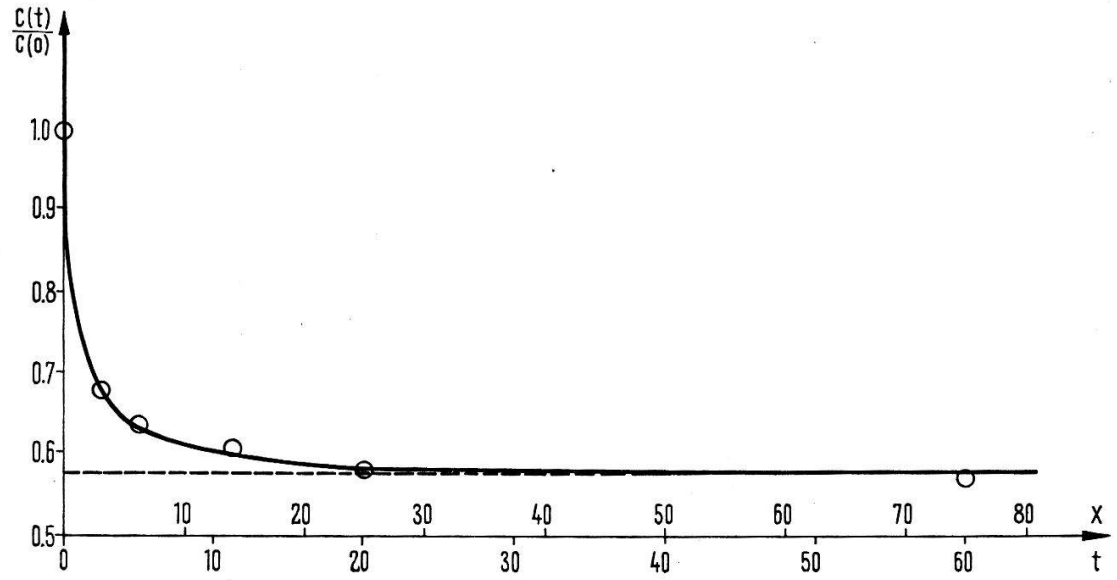


Figure II-9

Recuit isotherme: courbe théorique (—) et expérimentale (○○).
$T_R = -120\,°\text{C}$ et $\eta = 0{,}57$.

c) La concentration des centres. Il est possible de dépasser la concentration maximum de 1/125 caractérisant les centres β. Elle peut atteindre 1 centre/50 molécules $S\,8$ dont le 60% correspond aux centres α.

d) La dynamique de préparation. A partir des condensats de vapeur S 2 préparés en matrice à 4 °K, il est possible de ne faire apparaitre que les centres β; pour cela, il

suffit de monter progressivement en température de manière à évaporer lentement la matrice. Dans le cas contraire (matrice s'évaporant brusquement), le signal contient des centres α [10].

BUTTET propose dans son travail un modèle de fonctions d'onde. Des mesures de résistivité électrique pourraient éventuellement confirmer notre interprétation.

2° Annihilation des centres β

Bien qu'il apparaisse parfois une différence entre β et β' lors des recuits (particulièrement lorsque la part β' est grande dans le signal total), il n'a jamais été possible d'évaluer quantitativement ces différences. Les deux raies β et β' diminuent toujours ensemble; nous les noterons β.

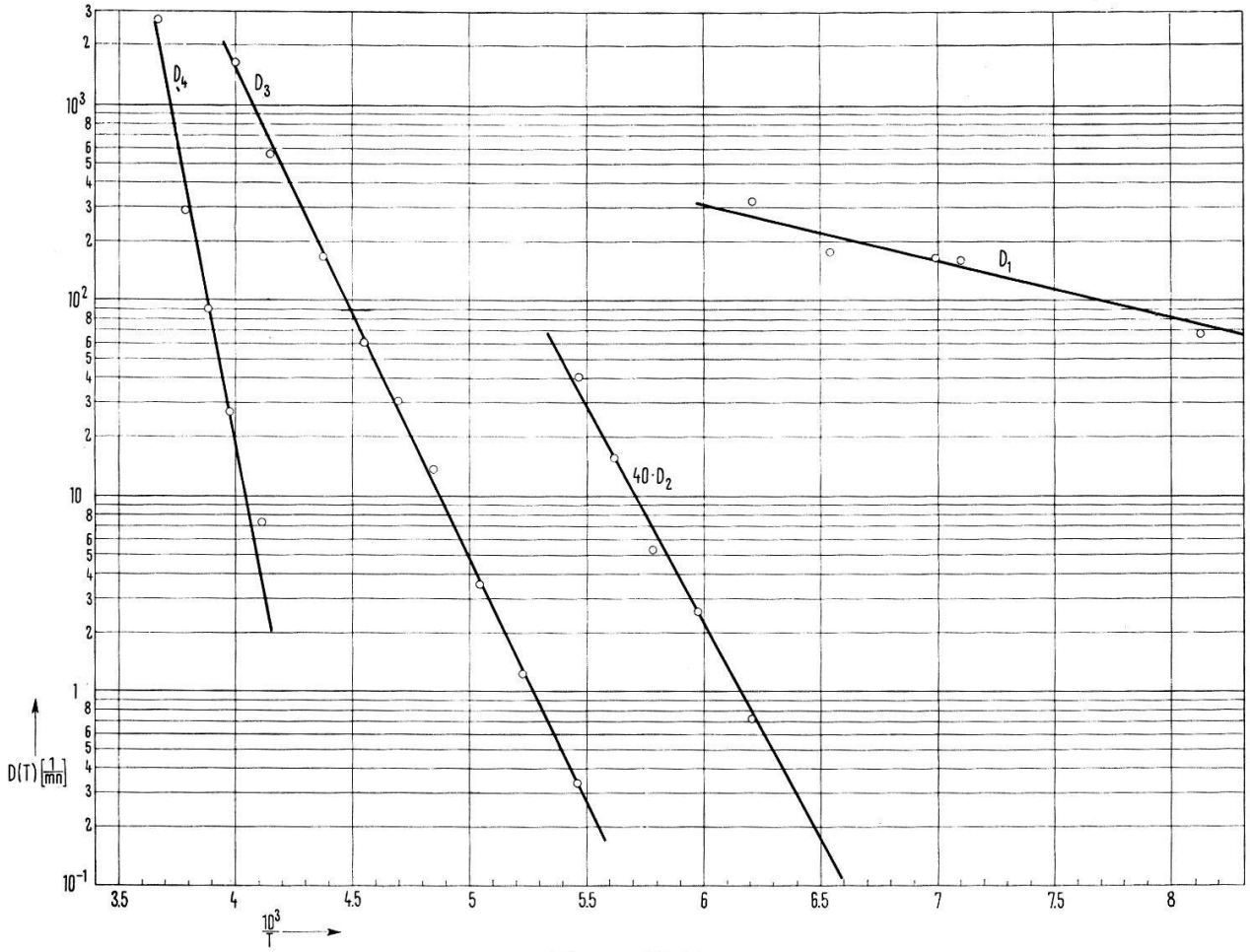


Figure II-10

(Constantes de temps des recuits)$^{-1}$.

On peut distinguer deux régions de températures caractérisant cette restauration: la région N° 2 (153 °K–183 °K) et la région N° 3 (183 °K–228 °K). Dans la région N° 3, la cinétique est du deuxième ordre et suit l'équation (II-5) si le signal γ n'est pas sous-jacent. Dans le cas contraire, les courbes suivent l'équation (II-7) avec $\varepsilon = 0$ et $x = c_3(0)\, D_3 t$. L'étude de ces recuits en fonction de T nous a permis de connaitre $D_3(T)$ (Fig. II-10). L'énergie de migration vaut:

$$E_{m3} = 0{,}050 \text{ eV} \pm 0{,}08 \,.$$

Le fait que la vitesse d'annihilation des centres soit proportionnelle au carré de la concentration, permet d'affirmer que les extrémités de chaines se détruisent entre elles par recombinaisons (polymérisation). Ceci est cohérent avec l'observation suivante: à basse température, avant les recuits, les chaines contiennent quelques centaines de molécules S8 au maximum alors qu'après recuit à température ambiante le soufre devient plastique et présente toutes les propriétés du soufre mou (très longues chaines).

Une telle cinétique est semblable à celle caractérisant les recombinaisons lacunes-intersticielles dans un cristal, ces deux défauts ayant été créés par irradiation et trappés à basse température [34, 35, 37, 38]. Dans ce cas, la restauration comporte trois stades. Le premier implique la recombinaison de paires intersticielles-lacunes immédiatement voisines et la cinétique est simplement du premier ordre. Il est possible de définir une distance critique r_c telle que si $r \leqslant r_c$ les paires sont voisines et participent au premier stade. r_c est de l'ordre de grandeur d'une distance interatomique et représente le rayon d'un puit annihilateur parfait. Le second stade fait intervenir les paires légèrement plus éloignées ($r > r_c$); le défaut migrant peut ou se combiner avec son puit annihilateur le plus proche ou diffuser au loin. Si $c_i(0)$ est la concentration des paires séparées par une distance r_i au temps $t = 0$, si le milieu est isotrope infini et si l'équation de diffusion est valable, la concentration totale $c(t) = \sum_i c_i(t)$ s'écrit:

$$c(t) = \sum c_i(0) \left[1 - \frac{r_c}{r_i} + \frac{r_c}{r_i} \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\sqrt{Dt}}\right)\right]. \qquad \text{(II-8)}$$

On voit que la fraction des défauts distants de r_i du puit annihilateur le plus proche et pouvant y échapper vaut $1 - r_i/r_c$. Cette partie participe alors au troisième stade de restauration. Les deux types de défauts ne sont plus corrélés, la cinétique est du deuxième ordre.

Dans le cas des extrémités de chaines de soufre, l'analogie peut se faire directement. Le premier stade n'existe pas du fait que deux extrémités distantes de $r \leqslant r_c$ se recombinent durant le processus de piégeage ou éventuellement donnent un centre α. Le deuxième stade correspond à la région de température N° 2: les centres β ont une certaine probabilité de se combiner avec leur plus proche voisin. Le troisième stade correspond à la région N° 3 décrite plus haut.

Dans le but de tester le modèle énoncé pour la région N° 2 et de déterminer l'énergie de migration, nous avons fait l'hypothèse suivante: il est possible de ne définir qu'une seule distance r_i. L'équation (II-8) est remplacée par l'équation (II-9).

$$c(t) = c_3(0) + c_2(0) \operatorname{erf}\left(1/\sqrt{D_2 t}\right) \quad \text{avec} \quad c(0) = c_3(0) + c_2(0)\,, \qquad \text{(II-9)}$$

$c_3(0) = c(0)\,(1 - r_c/r_i)$ représente la partie des centres participant au troisième stade de restauration. On peut remarquer que $\operatorname{erf}(1/\sqrt{D_2 t})$ peut être approximée par $1/(1 + 0{,}2\, D_2 t)$ avec moins de 5% d'erreur si $D_2 < 100$ ce qui est largement suffisant pour l'étude d'un recuit. L'équation (II-9) s'écrit alors:

$$\frac{c(t)}{c(0)} = \frac{1 + \eta x}{1 + x} \quad \text{avec} \quad x = 0{,}2\, D_2\, t \quad \text{et} \quad \eta = \frac{c_3(0)}{c(0)}\,. \qquad \text{(II-10)}$$

Il s'agit de recuits isothermes suivant une loi pseudo-second ordre (dans x n'apparait pas $c_2(0)$). En faisant varier T, nous avons pu déterminer $D_2(T)$ (Fig. II-10) et évaluer E_{m2}

$$E_{m2} = 0{,}45 \text{ eV} \pm 0{,}08\,.$$

Le phénomène de migration est bien le même que dans la région N° 3. Dans le cas d'une concentration maximum des centres β, $c(0) = 1/125$ et $\eta = 35\% = r_c/r_i$. Nous avons vu que $r_c \simeq 1{,}5\, d_0$ donc r_i vaut environ $4\, d_0$. Cela donne un ordre de grandeur des distances entre extrémités de chaines pour lesquelles il existe une probabilité non nulle de recombinaison corrélée. Nous avons vérifié que η augmente lorsque $c(0)$ diminue.

Nous avons calculé et mesuré un recuit isochrone, en admettant que la concentration totale $c(T) = c_2(T) + c_3(T)$ pouvait s'écrire:

$$c(T) = \frac{c_2(0)}{1+0{,}2\, D_2\, (k\, T^2/E_{m2})\, (t_r/\Delta T)} + \frac{c_3(0)}{1+c_3(0)\, D_3\, (k\, T^2/E_{m3})\, (t_r/\Delta T)}\,. \qquad \text{(II-11)}$$

Cette expression comporte pour la région N° 2 la même approximation de la fonction erf $(\sqrt{1/D_2 t})$ que dans le cas isotherme. L'équation (II-11) a été tabulée en fonction de T connaissant ΔT, t_r, D_2, D_3, E_{m2}, E_{m3}, $c_2(0)/c(0)$ et $c_3(0)/c(0)$. La Figure II-11 donne la courbe tabulée et les points mesurés. La concordance est relativement bonne compte tennu du fait que le point d'inflexion est difficilement décelable.

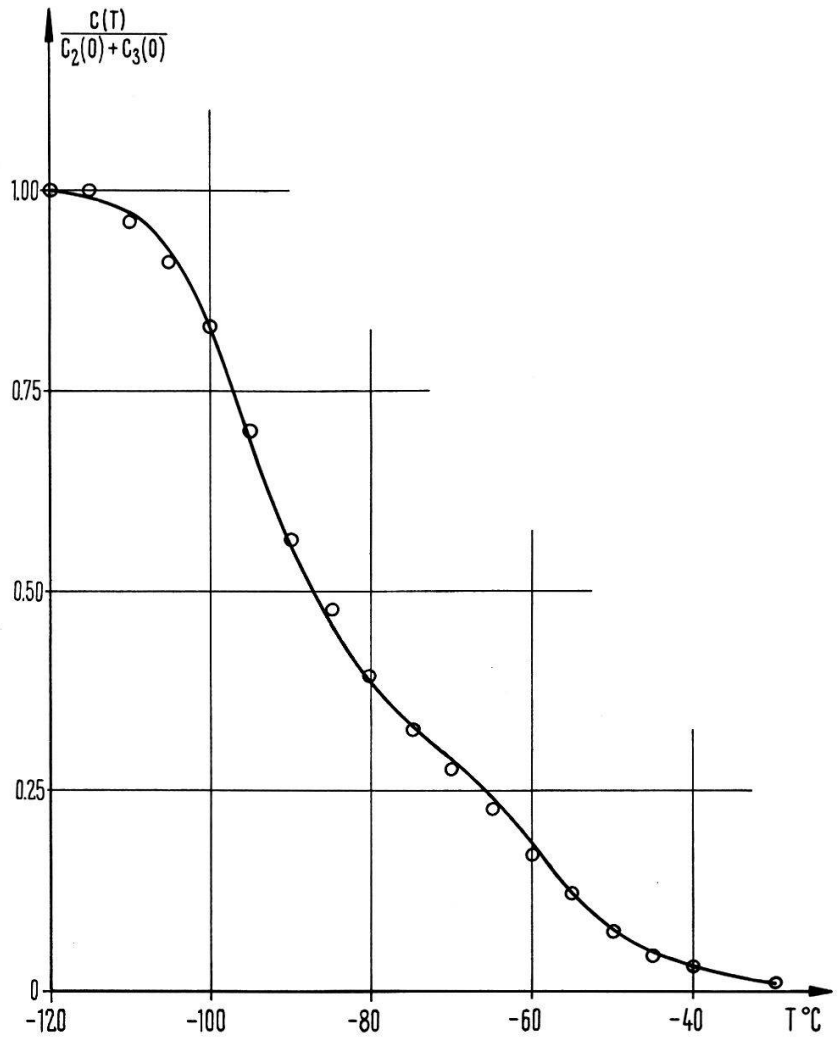


Figure II-11

Recuit isochrone: courbe calculée et points mesurées.
$\Delta T = 5°$; $t_r = 10$ mn; $c_2(0)/c(0) = 65\%$; $c_3(0)/c(0) = 35\%$.

La théorie donne une relation entre les grandeurs D_2 et D_3 qui fait intervenir les fréquences de sauts, la variation de distance moyenne lors d'un saut, r_i, r_c et d_0. Dans notre cas, toute vérification théorique est illusoire: beaucoup de paramètres ne sont pas directement accessibles.

Au voisinage de la température ambiante, les échantillons sont formés de très longues chaines (soufre mou). Bien que la grandeur D_3 augmente rapidement avec la température, la probabilité de destruction de deux centres paramagnétiques appartenant à deux extrémités de chaines différentes (proportionnelle encore à c_3^2) devient vite très faible. Ainsi lorsque c_3 est suffisamment faible, il est aussi $\approx$ constant en fonction du temps. On peut alors mettre en évidence un nouveau processus de restauration qui diminue la longueur des chaines: c'est la transformation du soufre mou en soufre orthorhombique.

Cette réaction est accompagnée d'un dégagement de chaleur qui a été mesuré par différents auteurs au début de ce siècle [39, 40]. En en prenant une moyenne, nous

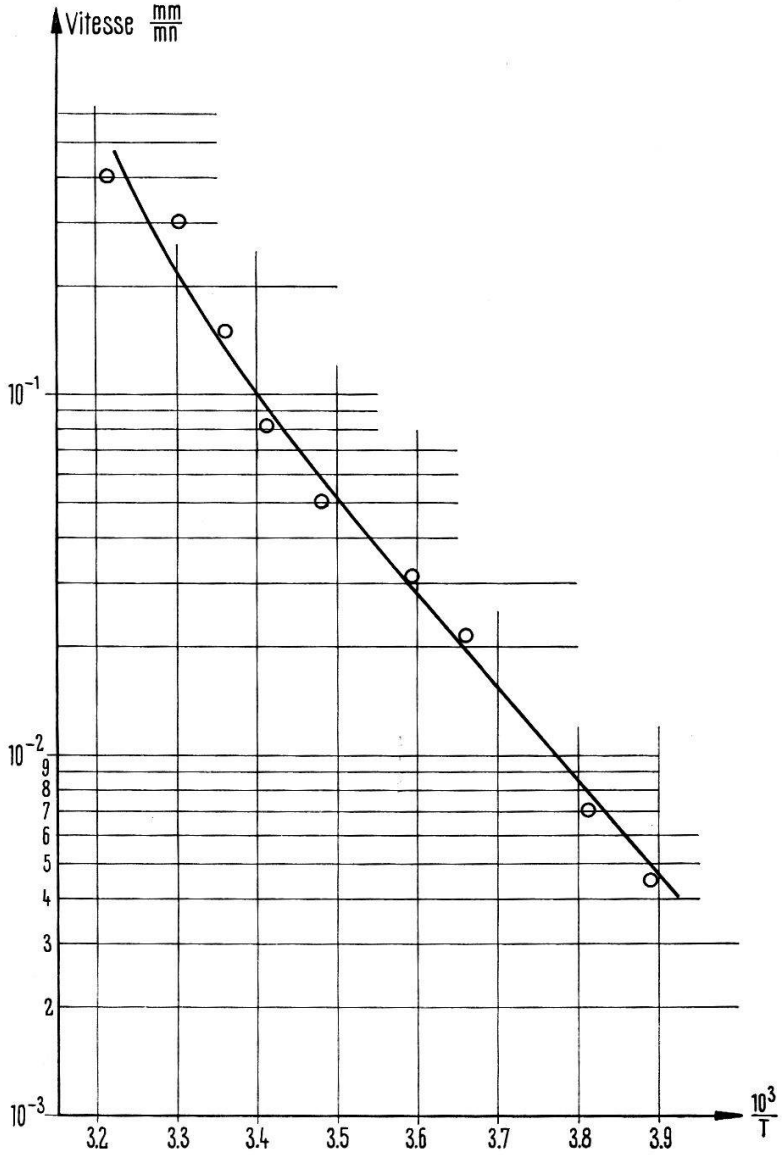


Figure II-12

Vitesse de cristallisation du soufre mon.

obtenons 6,5 Kcal/mole $\pm$ 26% ce qui correspond à une énergie finale de 0,29 eV au dessous de l'énergie initiale. Or, si l'on soustrait de cette valeur la chaleur de fusion du soufre orthorhombique (3,1 Kcal/mole), on trouve pour la même réaction en milieu liquide la valeur de 0,15 eV. Ce résultat est très voisin de celui mesuré par TOBOLSKY, soit 0,14 eV et correspondant à la réaction $^{\bullet}S8\,(n+1)\ ^{\bullet}\!\!\rightarrow^{\bullet}\ S8\,n^{\bullet} + S8_{\text{fermé}}$ c'est à dire à la séparation d'un anneau S8 de l'extrémité d'une chaine [24, 41] (voir aussi § III-1). La vitesse de cristallisation du soufre mou en orthorhombique a été mesurée entre $-$ 33 °C et 40 °C [42]. Nous avons reporté son logarithme en fonction de $1/T$ et constaté qu'il s'agit en première approximation d'un processus activé (Fig. II-12). La barrière d'énergie E'_{c2} de cristallisation (partie linéaire) vaut 0,52 eV $\pm$ 0,08 et correspond certainement au bris d'une liaison S–S dans la chaine (voir Fig. III-1, schéma (c)).

Si c_3 est la concentration des extrémités de chaines, et c_a celle des anneaux S8, la vitesse de cristallisation s'écrit:

$$\frac{dc_a}{dt} = D'_{c2}\, c_3 \quad \text{avec} \quad D'_{c2} = D'_{c20}\, e^{-E'_{c2}/kT}\,. \tag{II-12}$$

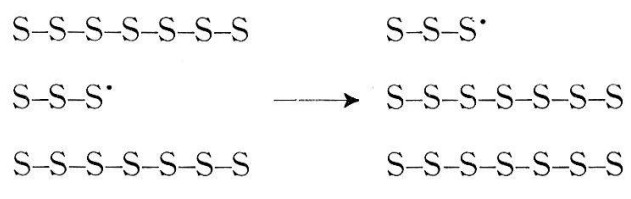
Pour que cette vitesse ne soit fonction que de D'_{c2}, il faut bien $c_3 \approx$ constant. Dans le cas contraire, elle doit diminuer quelque peu au cours du temps. SCHENK [43] a effectivement observé ce phénomène en trempant du soufre liquide (290 °C) à 13 °C. Si nous remplaçons $c_3(t)$ dans l'équation II-12 par sa valeur (équation (II-5)), nous trouvons pour $c_a(t)$:

$$c_a(t) = c_a(0) + \frac{D'_{c2}}{D_3} \ln\,(1 + D_3\, c_3(0)\, t) \tag{II-13}$$

Les mesures de SCHENK s'expliquent si $D_3/D'_{c2} \approx 200$ à cette température.

Nous pouvons maintenant expliquer le mécanisme de migration des centres paramagnétiques du type β en remarquant que E_{m2} et E_{m3} ont même valeur que E'_{c2} soit 0,5 eV. Ce mécanisme n'est par contre vraisemblablement pas le même que celui décrivant la transformation du soufre mou en soufre orthorhombique. Ce dernier peut expliquer une migration des centres le long de leur chaine lorsque des anneaux S8 se détachent successivement des extrémités; par contre, il faudrait encore que r_c soit beaucoup plus grand que d_0 pour que la cinétique rende compte approximativement d'un deuxième ordre. En effet, deux extrémités de chaines différentes auraient alors une chance de se rencontrer et de s'annihiler avant que les deux extrémités d'une même chaine ne se soient rencontrées et annihilées (cinétique du premier ordre). Cette condition $r_c \gg d_0$ n'est certainement pas réalisée; de plus nous venons de voir que D_3 est plus grand que D'_{c2}.

Le modèle que nous proposons fait aussi intervenir la rupture d'une liaison S–S dans la chaine: soit une chaine N° 1 le long de laquelle se trouve quelque part une extrémité de la chaine N° 2; il peut y avoir séparation de 1 en deux parties, l'une se combinant avec l'extrémité de 2 et l'autre restant libre. Le centre paramagnétique a été transféré d'un site à l'autre à la manière d'une dislocation coin migrant dans un cristal.



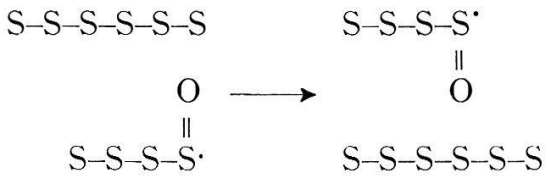
On sait que les chaines ont tendance à s'organiser en hélices d'axes parallèles et ceci au moins localement si on ne le provoque pas extérieurement. Même sans ordre à courte distance, ce processus reste valable. Il n'y a aucune différence d'énergie entre état final et état initial; l'énergie diminue chaque fois que deux extrémités se rencontrent et se combinent. La migration peut se faire indépendamment dans presque toutes les directions ce qui rend compte de la cinétique du deuxième ordre. De plus, les chaines augmentent bien de longueur au cours des recuits.

3° Annihilation des centres γ

Dans la quatrième région de température (243 °K à 283 °K) on distingue un processus du deuxième ordre correspondant à la disparition des centres γ. La Figure II-10 donne les valeurs de $D_4(T)$; l'énergie d'activation vaut:

$$E_{m4} = 1{,}2 \text{ eV} \pm 0{,}1 \,,$$

γ peut être attribué à la présence d'atomes d'oxygène fixés de manière hybride aux extrémités et le long des chaines de soufre (§ II-2). Pour se détruire, deux tels centres doivent être mis en présence. On peut imaginer qu'il y a formation de SO_2 qui se dégage ou d'autres composés non paramagnétiques ou de paramagnétisme non décelable par R.P.E. La migration peut être expliquée comme précédamment à l'aide d'un mécanisme de transfert. Il faudrait admettre cette fois une réaction plus compliquée impliquant au moins deux liaisons brisées.



On conçoit alors que la barrière d'énergie soit supérieure à 0,5 eV dans ce cas.

III Etude par R.P.E. des défauts de structure en équilibre thermodynamique dans un réseau de soufre

III-1 *Equilibre dans le liquide et en solutions*

Après avoir décrit les processus de retour à l'équilibre des formes instables du soufre piégées à basse température, nous nous proposons dans cette partie d'étudier l'équilibre lui-même.

Dans le soufre liquide, Tobolsky et ses collaborateurs [1, 24], ont imaginé un modèle décrivant parfaitement le comportement des propriétés physiques en fonction de la température et en particulier au voisinage du point de transition (160 °C). Ils font intervenir deux équations d'équilibre; la première (a) correspond à l'initiation et la seconde (c) à la polymérisation. Les concentrations sont liées par des lois d'action de masse.

(a) $\underset{\text{anneau}}{S8} \rightleftarrows \underset{\text{chaine}}{{}^{\cdot}S8^{\cdot}}$ $\qquad n_1/n_a = K_a = \exp(\Delta S_a/k - \Delta H_a/k\,T)\,,$

(c) $\underset{\text{chaine}}{{}^{\cdot}S8n^{\cdot}} + \underset{\text{anneau}}{S8} \rightleftarrows \underset{\text{chaine}}{{}^{\cdot}S8(n+1)^{\cdot}}$ $\qquad n_{n+1}/n_a n_n = K_c = \exp(\Delta S_c/k - \Delta H_c/kT).$

n_a représente la concentration des anneaux S8 et les n_n celles des chaines ouvertes. Nous avons choisi ici de noter les concentrations en: nombre de molécules considérées/ nombre total des anneaux S8 et des molécules ·S8· participant aux différentes chaines. Les auteurs ont vérifié que les valeurs numériques suivantes: $\Delta H_a = 1{,}46$ eV; $\Delta H_c = 0{,}14$ eV; $\Delta S_a/k = 11{,}53$; $\Delta S_c/k = 3{,}66$ entrainent une bonne concordance entre les grandeurs calculées et mesurées suivantes: n_a; concentration des centres paramagnétiques; longueur moyenne des chaines.

A la Figure III-1, nous proposons deux diagrammes d'énergie correspondant à ces réactions. Les barrières de potentiel n'ont pas été mesurées, cependant dans les deux cas elles correspondent à l'énergie de scission d'une liaison S–S soit dans l'anneau (E_{a1}) soit dans la chaine (E_{c2}). La molécule ·S8· étant énergétiquement instable, E_{a2} est probablement faible; il s'en suit que $E_{a1} \simeq E_{c2} \simeq \Delta H_a = 1{,}4$ eV.

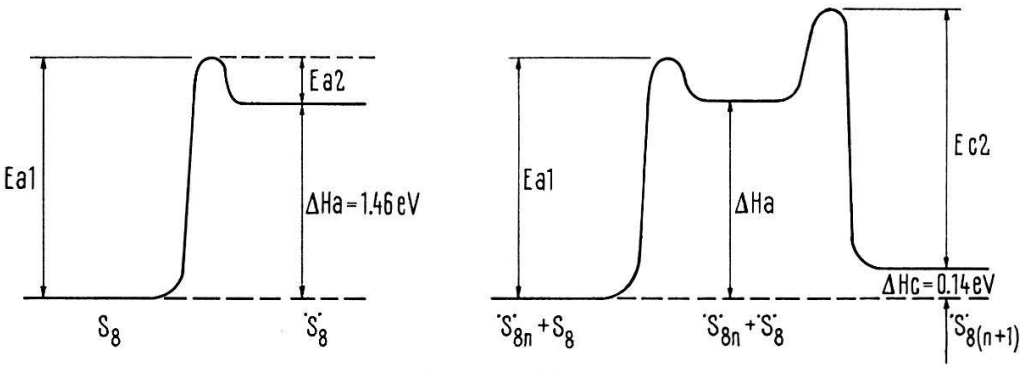


Figure III-1

Diagrammes d'énergie.

Il faut remarquer que selon le modèle de Tobolsky, la concentration des molécules ·S8· ne serait plus mesurable au voisinage du point de fusion (10^{-13} environ). Ceci contredit les mesures de P. W. Schenk [44, 45]; J. Schenk [43] a aussi observé quelques % de molécules ·S8· entre 120 °C et 140 °C par brusque refroidissement et extraction au sulfure de carbone, cependant il estime que cette opération contribue à ouvrir les anneaux. Par R.P.E., nous n'avons pas mesuré de signal; cependant il n'est pas certain que ces molécules soient paramagnétiques et si elles le sont, leur signal de résonance doit être très large donc difficilement détactable [10].

L'équilibre entre anneaux S8 et chaines ·S8 n· ($n = 1, 2, \ldots$) a encore été mis en évidence lorsque du soufre élémentaire est dissout dans des solutions d'amines [25]. L'énergie de scission de la liaison S–S doit donc dépendre fortement de l'entourrage. Ainsi, dans la vapeur elle est très élevée et varie d'une molécule à l'autre [1]: anneau S8 2,8 eV, anneau S4 2,55 eV et molécule S2 $2 \times 2{,}25$ eV. Nous avons vu que dans le liquide cette énergie vaut environ 1,4 eV et dans le solide 0,5 eV (§ II-4). En passant de la vapeur au liquide puis au solide, cette énergie a tendance à diminuer.

III-2 *Existence d'un équilibre thermodynamique dans un réseau d'anneaux S8*

Dans un système physique évoluant à pression et température constantes, l'équilibre thermodynamique est atteint lorsque l'enthalpie libre G est minimum.

Soit un réseau parfait de soufre comportant N anneaux S8, le réseau imparfait comprenant N_a anneaux S8, N_n molécules ·S8 n· ouvertes ($n = 1, 2, \ldots$) avec:

$$N = N_a + \sum_n n\, N_n \,. \tag{III-1}$$

Les équations reliant les différentes molécules nous ont suggérées par les deux équations (a) et (c) du modèle de TOBOLSKY dans le liquide (§ III-1) que confirment les considérations sur la recristallisation du soufre mou (§ II-4).

Si ΔG est la variation d'enthalpie libre entre le cristal imparfait et le cristal parfait, $d(\Delta G) = 0$ exprime l'équilibre thermodynamique. Nous faisons l'hypothèse que:

$$\sum_n n\, N_n \ll N \,. \tag{III-2}$$

Les calculs sont alors valables aussi bien dans le solide que dans le liquide au-dessous de 160 °C (modèle quasicristallin [46, 47]).

$$\Delta G = \Delta H_a \sum_n N_n + \Delta H_c \sum_n n\, N_{n+1} - T\, \Delta S_v - T\, \Delta S_{conf.} \,. \tag{III-3}$$

Dans cette équation, ΔH_a et ΔH_c sont les enthalpies de formation des réactions (a) et (c); $\Delta S_{conf.}$ est la variation d'entropie de configuration ou de mélange et ΔS_v représente la variation d'entropie de vibration [48].

III-3 *Entropie de vibration et chaleur spécifique*

Le calcul de l'entropie de vibration de même que celui de la chaleur spécifique implique la connaissance de l'état de vibration du réseau considéré [46, 48].

L'état de vibration du réseau parfait contenant N anneaux peut être décrit à l'aide de la théorie de Born modifiée par LHORD AHLBERG et ANDREWS [49] dans le cas des substances moléculaires idéales. On peut distinguer deux contributions:

- les fréquences propres des anneaux S8 au nombre de 18 par anneau (18 N au total);
- les fréquences propres de vibration interanneaux au nombre de 3 N et celles, au nombre de 3 N également, qui décrivent le mouvement de torsion couplée que subissent les anneaux. Il est possible de décrire cet état de vibration à l'aide de deux spectres de fréquence du type Debye.

Pour expliquer les spectres infra rouge et Raman du soufre, beaucoup d'auteurs [50–53] ont analysé les modes normaux et les fréquences propres de l'anneau S8. Les mesures de spectres dans les cristaux, le liquide et dans les solutions montrent que l'interaction entre anneaux est très faible: les fréquences caractéristiques sont celles de l'anneau S8. Ce fait a aussi pour conséquence la faible conductibilité thermique du soufre. SCOTT MCCULLOUGH et KRUSE [54] sont arrivés à une forme du potentiel mécanique donnant un accord remarquable entre les fréquences mesurées et calculées.

$$\begin{aligned} 2\,V = {} & \sum^{8} K(\Delta r)^2 + \sum^{8} H(r\,\Delta\varphi)^2 + \sum^{8} F(\Delta q)^2 + \sum^{8} C(\Delta q')^2 \\ & + \sum^{8} Y(r\,\Delta\tau)^2 + \sum^{8} 2\,P\,\Delta r\,\Delta r' + \sum^{8} 2\,K'\,r\,\Delta r + \sum^{8} 2\,H'\,r(r\,\Delta\varphi) \\ & + \sum^{8} 2\,F'\,q\,\Delta q + \sum^{8} 2\,C'\,q'\,\Delta q' + \sum^{8} 2\,Y'\,r\,(r\,\Delta\tau) \,. \end{aligned} \tag{III-4}$$

Les variables sont les variations des distances $S_i - S_{i+1}$ et $S_{i+1} - S_{i+2}$ le long des liaisons (r et r'); les variations des distances $S_i - S_{i+2}$ et $S_i - S_{i+3}$ (q et q'); les variations des angles $S_{i-1} - S_i - S_{i+1}(\varphi)$ et des angles τ entre plans ($S_i\, S_{i+1}\, S_{i+2}$) et ($S_{i+1}\, S_{i+2}\, S_{i+3}$). Les valeurs numériques de $r\,\varphi$ et τ sont données par DONUHE [1]. Les constantes K', H' et C' sont éliminées lorsque q et q' sont exprimées en fonction des autres variables; F' et C' valent respectivement $-\,0{,}1\,F$ et $-\,0{,}1\,C$. Parmi les variables restantes, seules 18 sont indépendantes si l'on exclut les mouvements de translation et de rotation de l'anneau. SCOTT et ses collaborateurs ont pu alors déterminer les autres constantes du potential en imposant que les fréquences propres calculées rendent compte de celles tirées des mesures (Tableau III-1).

Tableau III-1

Fréquences	475	218	411	243	471 (2×)	
(cm^{-1})	191 (2×)	475 (2×)	152 (2×)	86 (2×)	437 (2×)	248 (2×)
Ctes de $2\,V$	$K = 1{,}849 \pm 0{,}037$		$H = 0{,}038 \pm 0{,}043$		$F = 0{,}329 \pm 0{,}101$	
(dyne 10^{-3}/Å)	$C = 0{,}077 \pm 0{,}015$		$Y = 0{,}025 \pm 0{,}004$		$P = 0{,}301 \pm 0{,}02$	

EASTMAN et MCGAVOCK [55] ont mesuré la chaleur spécifique du soufre orthorhombique à pression constante Cp en fonction de la température. La connaissance des fréquences propres de vibration de l'anneau S8 nous a permis d'interpréter ces mesures (voir aussi les résultats de BHAGAVANTAM et VENKATARAYUDU [56]). Nous avons utilisé la formule de GRÜNEISEN pour connaitre la chaleur spécifique à volume constant Cv (Fig. III-2).

$$Cv(T) = C\,p(T)/(1 + T\,\beta\,\gamma) \quad \text{avec} \quad \gamma = V\,\beta/C\,v\,\varkappa\,. \tag{III-5}$$

Le coefficient de dilatation cubique $\beta(T)$ a été tiré de la littérature [57–59]; nous avons approximé ces diverses données par une droite $\beta(T) = 3{,}2 \;\; 10^{-7}\,T + 0{,}95 \;\; 10^{-4}$ ($\pm$ 20%). La constante de GRÜNEISEN γ a été évaluée à température ambiante. V = volume moléculaire vaut 124,8 cm^3/mole S8. Le coefficient de compressibilité $\varkappa$ vaut 13,25 cm^2/dyne ($\pm$ 1,5%) et a été extrapolé à pression nulle des mesures de BRIDGMANN [60]. On trouve alors $\gamma = 1$ ($\pm$ 9%).

Avec la théorie de Born modifiée, la chaleur spécifique s'écrit:

$$Cv = R \sum_{i=1}^{18} f_E(h\,\nu_i/k\,T) + R\,f_D(\theta_{DT}/T) + R\,f_D(\theta_{DR}/T)\,. \tag{III-6}$$

R est la constante des gaz parfait; la somme sur les 18 fréquences propres de l'anneau correspond à la contribution intramoléculaire décrite par des fonctions d'Einstein f_E; les deux autres termes correspondent à la contribution intermoléculaire décrite par deux fonctions de Debye f_D. θ_{DT} et θ_{DR} sont les températures de Debye des spectres de fréquences de translation et de torsion couplée des anneaux.

Nous avons vérifié (Fig. III-2) que si l'on soustrait la contribution intramoléculaire de Cv tiré des mesures de Cp, on obtient une courbe qui correspond à la contribution intermoléculaire. En effet, en supposant encore que $\theta_{DT} = \theta_{DR} = 100\,°K$, on trouve un seul terme de Debye suivant très bien cette courbe. Les mesures de

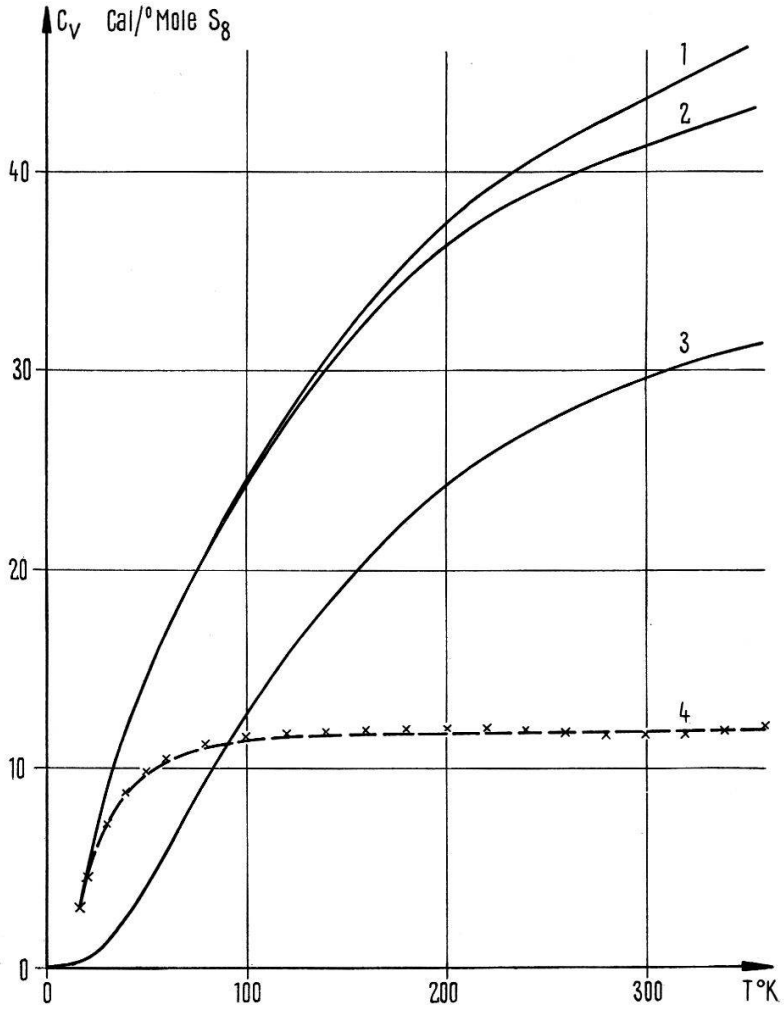


Figure III-2

Chaleur spécifique du soufre orthorhombique.
1 *Cp* mesuré; 2 *Cv* déduit (modèle de Grüneisen); 3 contribution intramoléculaire calculée; 4 xxx contribution intermoléculaire correspondant à 2–3.
– – – courbe théorique 2 $R f_D$ (100/T).

spectroscopie Raman donnent une raie à 86 cm^{-1} (120 °K) attribuable précisément au réseau moléculaire.

Pour évaluer maintenant la variation d'entropie de vibration ΔS_v entre le réseau parfait et le réseau imparfait, il est possible de faire l'hypothèse suivante justifiée par la condition III-2: les spectres de Debye décrivant le réseau parfait sont les mêmes que ceux décrivant le réseau imparfait. Il vient alors:

$$\Delta S_v = \Delta S_{va} \sum_{n=1}^{\infty} N_n + \sum_{n=1}^{\infty} N_{n+1} \sum_{i=1}^{n} \Delta S_{vci} \qquad \text{(III-7)}$$

ΔS_{va} et les ΔS_{vci} représentent les variations d'entropie de vibration entrainées par les réactions (a) et (c) (fréquences propres des molécules en question uniquement).

1° Variation d'entropie de vibration ΔS_{va}

Elle s'exprime:

$$\Delta S_{va} = k \sum_{j=1}^{18} - \ln \frac{1-e^{h\nu_{jfa}/kT}}{1-e^{h\nu_{jia}/kT}} + \frac{h\nu_{jfa}/k\,T}{e^{h\nu_{jfa}/kT}-1} - \frac{h\nu_{jia}/k\,T}{e^{h\nu_{jia}/kT}-1}. \qquad \text{(III-8)}$$

Les indices fa et ia indiquent les états finaux et initiaux de la réaction (a); l'indice j numérote les fréquences de vibration. Celles de l'anneau S 8 étant connues, nous avons calculé celles de la molécule ·S 8· ouverte en faisant les hypothèses suivantes:

- les atomes de la molécule ont un mouvement de petites oscillations autour d'une position stable.
- l'ouverture de l'anneau ne modifie pas sensiblement les constantes de proportionnalité des forces décrivant le potentiel de l'anneau. Il s'en suit que certaines interactions sont supprimées sans modifier les autres.

Le potentiel mécanique (équation III-4) s'écrit alors si les atomes N° 1 et N° 8 sont aux extrémités:

$$2\,V = \sum_{i=1}^{7} K(\Delta r_i)^2 + \sum_{i=2}^{7} H(r\,\Delta\varphi_i)^2 + \sum_{i=1}^{6} F(\Delta q_i)^2$$

$$+ \sum_{i=1}^{5} C(\Delta q_i')^2 + \sum_{i=1}^{5} Y(r\,\Delta\tau_i)^2 + \sum_{i=1}^{6} 2\,P\,\Delta r_i\,\Delta r_i' \,. \qquad \text{(III-9)}$$

q et q' sont exprimables en fonction de $r\,\varphi$ et τ; on exprime encore que la molécule n'a pas de mouvement de translation ni de rotation. Il en résulte à nouveau 18 variables indépendantes; en prenant les constantes du potentiel de Scott, et les paramètres fondamentaux de la chaine on obtient les 18 fréquences propres du Tableau III-2.

Nous avons vérifié que les valeurs obtenues ne varient que de quelques % lorsqu'on varie quelque peu les paramètres fondamentaux et les constantes du potentiel. Nous ne nous sommes pas intéressé aux modes normaux.

Il faut remarquer encore que $r\,\varphi$ et τ étant donné, il existe 60 géométries différentes de la molécule ·S 8· c'est à dire 60 possibilités de la construire, non superposables par translations et rotations. Les 18 fréquences propres attachées à ces différentes géométries sont les mêmes car les interactions envisagées ne vont pas plus loin que les troisièmes plus proches voisins.

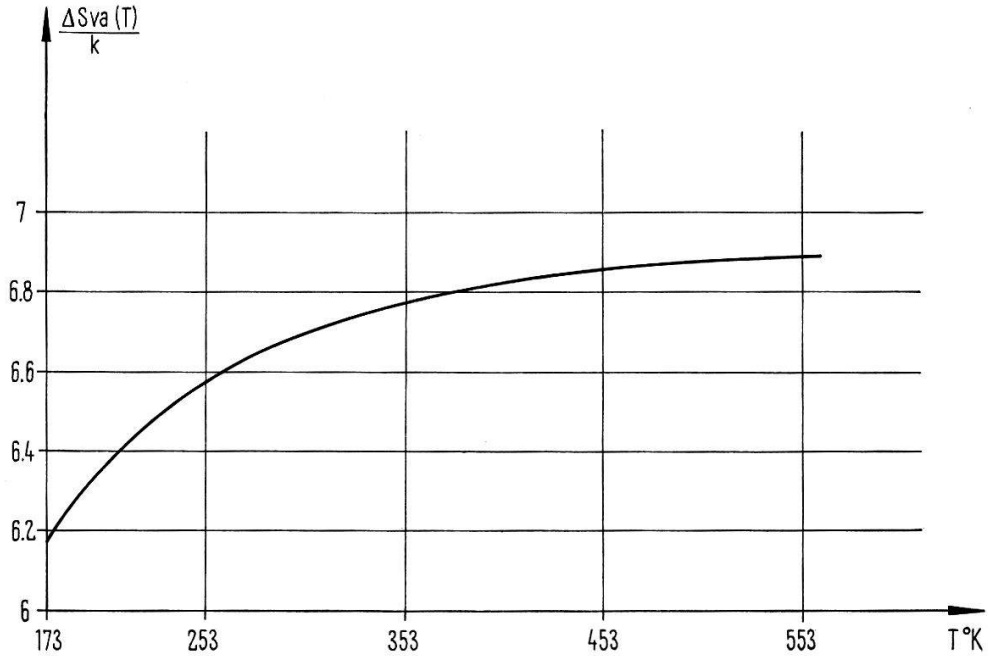


Figure III-3

Variation d'entropie de vibration lors de l'ouverture d'un anneau S 8.

Tableau III-2

Fréquences (cm^{-1})	36	37	42	72	92	112
	160	180	201	220	242	419
	429	447	454	463	469	500

La Figure III-3 donne la variation d'entropie de vibration ΔS_{va} en fonction de la température selon l'équation (III-8). Ce résultat est valable aussi bien dans le solide que dans le liquide.

2° Variations d'entropie de vibration ΔS_{vci}

Il suffit de remplacer l'indice a par l'indice c dans la formule (III-8) et de sommer sur toutes les fréquences pour obtenir l'expression désirée. On peut évaluer cette contribution en faisant la remarque suivante: pour construire la chaine ˙S8 $(n+1)$˙ à partir de ˙S8 n˙ on peut considérer qu'un anneau S8 a été ouvert et placé quelque part dans la chaine ˙S8 n˙. Il n'y a donc pas création ou destruction d'extrémités libres en passant de l'état initial à l'état final. Or, c'est ce phénomène qui, par modification des conditions aux limites pour certains atomes, peut changer notablement les fréquences de vibration comme le démontre le calcul de ΔS_{va}. De plus, bien que le membre de droite de la réaction (c) comporte 6 fréquences propres de plus que le membre de gauche, on peut voir facilement (c.f. chaine linéaire) qu'il s'agit de fréquences plus basses que celles existant déjà. Leur contribution dans l'équation (III-8) sera très faible dans le domaine de température étudié.

Nous pouvons nous attendre à des valeurs de ΔS_{vci} faibles que ce soit dans le solide ou le liquide.

III-4 *Calcul de la variation d'entropie de configuration*

Cette contribution est donnée par la relation $\Delta S_{conf} = k \ln W$ avec W = nombre total de configurations différentes du cristal contenant N_a anneaux $S8$, N_1 molécules ˙S8˙ ouvertes, ...N_n molécules ˙S8 n˙ ouvertes... On évalue W en calculant: W_1 = nombre de possibilités différentes de placer les N_1 molécules dans les N sites puis W_2 = nombre de possibilitée différentes de placer les N_2 molécules dans les $N - N_1$ sites restants etc. [46, 47].

$$\Delta S_{conf.} = k \ln \prod_{p=1}^{\infty} \frac{(g_p z^{p-1} p)^{N_p} ((N - N_1 - 2N_2 - \cdots - (p-1) N_{p-1})/p)!}{N_p! ((N - N_1 - 2N_2 - \cdots - (p-1) N_{p-1})/p - N_p)!}. \quad \text{(III-10)}$$

g_1 est le nombre de configurations différentes et possibles de la molécule ˙S8˙ ouverte dans un même site. Nous avons vu que cette molécule possède 60 géométries; chacune de ces géométries peut exister un nombre discret de fois correspondant à des directions générales privilégiées dans le site ou au fait par exemple que l'anneau peut s'ouvrir en sept endroits différents. Cependant, de même qu'un anneau a une probabilité voisine de zéro d'effectuer une rotation le ramenant sur lui-même de 45° ou 90° autour de l'axe c (Fig. I.1), de même la probabilité d'avoir une transition entre deux configurations de même géométrie ou non appartenant à des directions générales différentes sera très faible dans un temps comparable à celui de mise en équilibre.

Par contre, les transitions entre différentes géométries d'une même direction générale paraissent plus probables; donc g_1 sera de l'ordre de grandeur de 60.

D'une manière générale, g_p ($p > 1$) représente le nombre de configurations que peut occuper une chaine ·S8 p· dans le réseau. g_p peut s'écrire g_0^p où g_0 représente une partie des géométries de la molécule ·S8· ouverte permettant d'aller d'une région assez bien définie à une autre. A partir du volume que peut occuper un anneau, on peut se convaincre que g_0 sera variable entre 1 et 10.

z représente le nombre de coordination; c'est le nombre de possibilités de choisir le $p$ième segment ·S8· lorsque la chaine en comporte déjà ($p - 1$). Il peut valoir environ 10.

III-5 *Calcul de l'équilibre thermodynamique*

L'équation (III-3) peut être exprimée en fonction des variables $N_1, N_2, \ldots, N_p, \ldots$ si l'on tient compte des équations (III-7) et (III-10). Il suffit de chercher alors le minimum de ΔG par rapport à ces variables; avec la condition III-2 il vient:

$$
\begin{aligned}
n_1 &= \frac{N_1}{N} = g_1\, e^{\Delta S_{va}/k}\, e^{-\Delta H_a/kT} \\
n_2 &= \frac{N_2}{N} = g_2\, z\, e^{(\Delta S_{va} + \Delta S_{vc1})/k}\, e^{-(\Delta H_a + \Delta H_c)/kT} \\
&\vdots \\
n_p &= \frac{N_r}{N} = g_p\, z^{p-1}\, e^{\left(\Delta S_{va} + \sum_{i=1}^{p-1} \Delta S_{vci}\right)/k}\, e^{-(\Delta H_a + (p-1)\Delta H_c)/kT} \qquad \text{(III-11)} \\
&\vdots
\end{aligned}
$$

III-6 *Application au soufre liquide*

Au dessous de 160 °C le soufre liquide respecte les hypothèses énoncées aux paragraphes précédents, en particulier $n_a = N_a/N \simeq 1$. Si dans les expressions (III-11) on pose tous les ΔS_{vci} égaux à une valeur ΔS_{vc} par exemple et $g_p = g_0^p$ ($p > 1$), alors, $n_2, n_3, \ldots$ représentent une progression géométrique et on retrouve les deux lois d'action de masse correspondant aux réactions (a) et (c). Par identification avec les résultats de Tobolsky il vient:

mesures de Tobolsky: $\Delta S_a/k = 11{,}53 \rightarrow \Delta S_{va}/k + \ln g_1$: calculs

mesures de Tobolsky: $\Delta S_c/k = 3{,}66 \rightarrow \Delta S_{vc}/k + \ln (z\, g_0)$: calculs.

On peut tirer les conclusions suivantes:

- Si l'on prend $\Delta S_{va}/k = 6{,}85$ tiré de la Figure III-3 pour une température moyenne dans le liquide, et $g_1 = 60$, on trouve 10,9 pour $\Delta S_a/k$ calculé; cette valeur concorde bien avec celle tirée des mesures. Le calcul confirme encore que $\Delta S_a/k$ est à peu près constant en fonction de la température.
- Si l'on prend $\Delta S_{vc} \simeq 0$ (§ III-3) et $z \simeq 10$ (§ III-4), il y a accord entre $\Delta S_c/k$ calculé et tiré des mesures à condition de prendre $g_0 \simeq 4$. Cette valeur correspond bien aux prévisions.

III-7 *Application au soufre orthorhombique à température ambiante*

Nous avons vu que les grandeurs $\Delta S_{va}/k$, $\Delta S_{vc}/k$, g_1, g_0 et z ne varient pas sensiblement lorsqu'on passe du liquide au solide (les variations d'entropie de vibration dépendent quelque peu de T toutefois). Nous désirons maintenant évaluer la concen-

tration $c_{3\infty}$ à l'équilibre des extrémités de chaines susceptibles de donner un signal R.P.E. du type $\beta\,\beta'$ dans le soufre orthorhombique.

$$c_{3\infty}(T) = 2\sum_{i=2}^{\infty} n_i(T) \simeq 2\,z\,g_0\,e^{\Delta S_{va}/k}\,e^{-(\Delta H_a + \Delta H_c)/kT}\,. \qquad \text{(III-12)}$$

Les molécules ·S8· ouvertes n'étant vraisemblablement pas paramagnétiques ou tout au moins ne donnant pas de signal R.P.E. détectable [10], n_1 n'apparait pas dans la somme (III-12). Celle-ci fait intervenir une progression géométrique de raison $z\,g_0 \exp(-\Delta H_c/k\,T)$; ΔS_{vc} est considéré comme négligeable. ΔH_c est connu par l'étude de la recristallisation du soufre mou (§ II-4) et vaut environ 0,29 eV. On peut donc facilement se convaincre que cette raison est très petite dans le domaine de température étudié. La concentration $c_{3\infty}$ calculée doit donc correspondre aux molécules ·S16· uniquement.

Expérimentalement, nous avons observé dans le soufre orthorhombique purissime (Na, Cl $<$ 1 ppm; autres éléments non détectables par spectroscopie) un signal R.P.E. du type $\beta\,\beta'$ dont nous donnons un enregistrement à température ambiante à la Figure II-6. La concentration est de 6,5 . 10^{14} centres par gramme ($\pm$ 50%) ce qui correspond à 2,8 . 10^{-7} extrémités de chaines/nombre total des molécules S8 ouvertes et fermées. Cette concentration était juste détectable par notre installation; la cavité résonnante permettait de mesurer des échantillons de 0,6 gramme au maximum.

L'identification de ces centres à ceux de chaines ·S16· est confirmée par les deux observations suivantes:

- La forme réelle des raies $\beta\,\beta'$ fait intervenir l'interaction dipolaire. Nous avons conclu au § II-4 que la concentration maximum c_{max} de ces centres piégés à 77° K correspondait à une distance moyenne entre deux centres de deux longeurs de molécule ·S8· ouverte. L'interaction dipolaire est alors forte (signal arrondi); lors des recuits, les centres sont de plus en plus dilués et cette interaction diminue considérablement (signal pointu). Nous avons vérifié que les centres $\beta\,\beta'$ existant à température ambiante dans le soufre orthorhombique et que l'on gèle à 77 °K donnent un signal faisant intervenir une interaction dipolaire comparable à celle de c_{max} malgré leur faible concentration.
- La valeur de $c_{3\infty}$ mesurée est expliquée par la formule III-12 à condition d'admettre encore pour ΔH_a la valeur de 0,4 eV. Or, cette valeur est conforme aux prévisions; nous avons vu que la barrière d'énergie de rupture d'une liaison S–S dans la chaine vaut 0,5 eV; ΔH_a peut être de cet ordre de grandeur (légèrement inférieur du fait de l'instabilité énergétique de la molécule ·S8· ouverte).

L'existence de chaines ·S16· entrainent, d'après le modèle, l'existence de molécules ·S8· ouvertes en plus grande concentration ($1^0/_{00}$ environ). Nous n'avons pas trouvé de méthodes satisfaisantes pour le vérifier.

Il faut remarquer encore que la pureté et la propreté de manipulation influent grandement sur les signaux mesurés et sur la concentration des centres $\beta\,\beta'$ détectés. Celle-ci est plus grande lorsque l'échantillon est sous forme de gros agglomérat; elle disparait presque lorsque le soufre est broyé dans l'air. Il apparait alors de très larges signaux (ΔH = 500–1000 Gauss) plus ou moins intenses et de facteurs de Landé variables. De tels signaux ont aussi été mesurés dans le sélenium [61]. La raie δ peut aussi apparaitre dans certains cas. Par contre, lorsque le soufre purissime est broyé

sous atmosphère interte le signal $\beta\,\beta'$ diminue moins d'intensité et les signaux larges ainsi que δ apparaissent plus faiblement. Les échantillons de soufre irradiés aux neutrons à 77 °K puis ramenés à température ambiante redonnent environ la concentration $\beta\,\beta'$ initiale; par contre, par technique de condensation on observe très souvent les raies $\gamma\,\delta$ et les larges signaux. Le soufre du commerce (pureté environ 95%) laisse apparaitre de larges signaux ainsi que δ.

III.8 *Mesures d'équilibres à différentes températures et processus de mise en équilibre*

La relation (III-12) montre que la concentration des centres paramagnétiques à l'équilibre dépend de la température. L'étude de cette loi nous a conduit à distinguer: 1° disparition des centres 2° restitution des centres. D'une manière générale, on constate que, hors équilibre, la vitesse de restitition est toujours beaucoup plus faible que celle de destruction.

Autant que possible, les traitements thermiques ont été faits dans la cavité de mesure de manière à garder la même géométrie entre deux mesures et ainsi à éviter de grandes erreurs dans l'évaluation des concentrations. Les morceaux de soufre aussi grands que possible étaient entourés d'un très fin serpentin de quartz, le tout contenu dans le tube porte-échantillon. La température du soufre pouvait varier entre − 150 °C et + 120 °C lorsque de l'azote gazeux porté à ces températures parcourait le serpentin. Cette manière de faire permettait d'étudier des échantillons de 0,5 gramme. Les traitements thermiques excèdant un à deux jours devaient être faits hors de la cavité, soit dans le four à recuit (Fig. II-8) pour $T <$ Tamb. soit dans un four conventionnel pour $T >$ Tamb. Nous avons du recourir alors à la trempe à 77 °K de manière à pouvoir mesurer réellement l'état crée par le traitement thermique en évitant toute restauration ultérieure. Ce mode de faire présentait plusieurs inconvénients dont la non reproductibilité et le fait que les échantillons étaient réduits à 0,1 gramme.

1° Disparition des centres

Nous avons vérifié que le soufre orthorhombique laissé à 10 °C pendant quelques jours voit sa concentration de centres diminuer de deux fois environ pour rester stable ensuite. A 0 °C, la diminution est de 10 fois et à − 8 °C après 15 jours le signal a disparu. Ces valeurs sont cohérentes avec l'équation (III-12). La cinétique du recuit est du premier ordre et fait intervenir une constante $D'_{c2}(T)$ suivant une loi d'Arrhénius (Fig. III-4). L'énergie d'activation du processus vaut environ 0,5 eV et correspond à la rupture d'une liaison S–S. Il s'agit certainement de la barrière de potentiel à franchir lorsque la réaction (c) est décrite dans le sens $^{\bullet}S16^{\bullet} \rightarrow {}^{\bullet}S8^{\bullet} + S8$. L'interprétation est simple: au moment où la liaison est brisée, les centres paramagnétiques liés aux deux extrémités de $^{\bullet}S16^{\bullet}$ disparaissent.

On peut voir que $D'_{c2}(13\,°C) = 10^{-1}$ heure^{-1} alors qu'au § II-4 il nous aurait été possible de tirer une valeur pour $D'_{c2}(13\,°C)$ valant $5 . 10^3$ heure^{-1} dans le cas de séparation d'anneaux S 8 des extrémités de très longues chaines. Cependant, ces deux valeurs ne sont peut être pas directement comparables (très courtes et très longues chaines); d'autre part, dans le deuxième cas, la valeur obtenue dépend d'une extrapolation et de mesures grossières de la variation de vitesse de recristallisation au cours du temps.

Lorsque le soufre orthorhombique en équilibre à température ambiante est brusquement trempé à 77 °K, les centres se trouvent dans un état gelé, c'est à dire que

D'_{c2} est voisin de zéro. Nous avons alors vérifié que leur paramagnétisme est proportionnel à $1/T$; il n'y a pas de point de Curie.

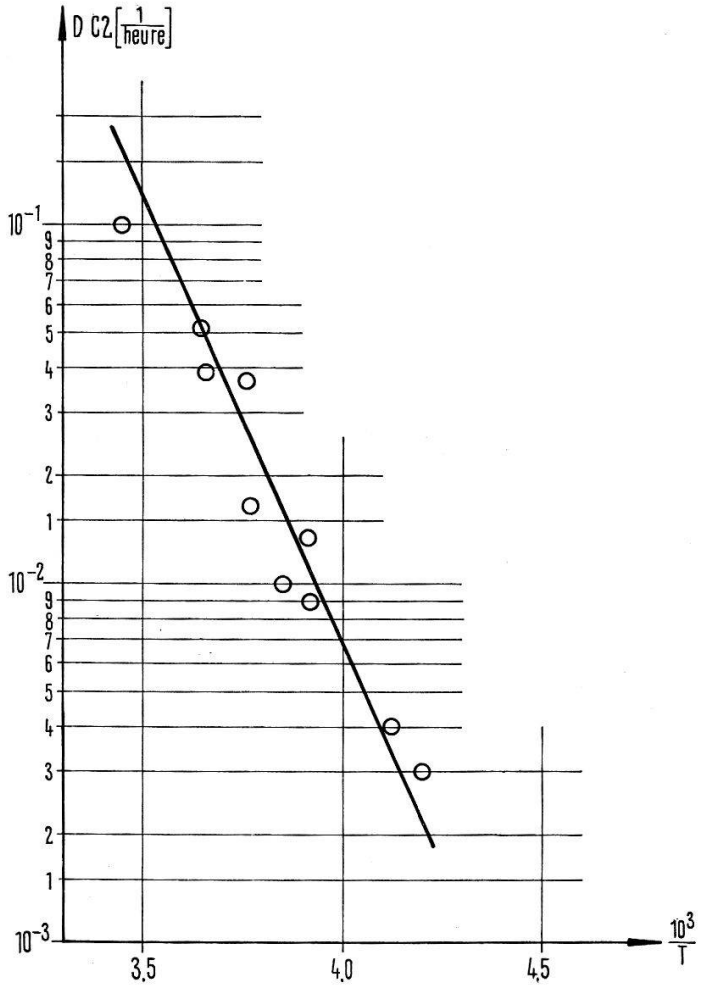


Figure III-4

Disparition des centres dans le soufre orthorhombique.

La transformation du soufre orthorhombique (noté α) en soufre monoclinique (noté β) à partir de 90 °C constitue aussi un phénomène intéressant la destruction des centres paramagnétiques. Il existe une température de transition $T_t = 95{,}5$ °C où la vitesse de réaction $\alpha \rightarrow \beta$ est égale à celle $\beta \rightarrow \alpha$. Pour $T > T_t$ la variété β est stable et on peut écrire $dc_\alpha/dt = -D_{\alpha\beta}\, c_\alpha$ (c_α = concentration de la variété orthorhombique). De même pour $T < T_t$ on aura pour la variété β: $dc_\beta/dt = -D_{\beta\alpha}\, c_\beta$. Au voisinage de T_t il faut tenir compte des deux phénomènes. GERNEZ [62] a mesuré entre 100 et 111 °C les vitesses de transformation $\alpha \rightarrow \beta$ en maintenant entre deux surfaces de verre un échantillon α vacciné β à une extrémité. Ces vitesses sont donc proportionnelles à $D_{\alpha\beta}$; nous avons vérifié que cette grandeur suit une loi d'Arrhénius (Fig. III-5). L'énergie du processus $E_{\alpha\beta}$ vaut 4,5 eV $\pm$ 0,3. Nos mesures du phénomène de disparition des centres paramagnétiques entre 90 et 105 °C font apparaitre une cinétique du premier ordre: $dc_3/dt = -D'_{\alpha\beta}\, c_3$. Nous avons reporté les valeurs de $D'_{\alpha\beta}$ en fonction de $1/T$ (Fig. III-5) et mesuré une énergie d'activation valant 5,4 eV $\pm$ 1 correspondant donc assez bien à $E_{\alpha\beta}$. On remarque que des mesures ont pu être faites pour $T < T_t$ c'est à dire là où la probabilité de transition $\beta \rightarrow \alpha$ est beaucoup plus grande que celle

correspondant à $\alpha \rightarrow \beta$. Ceci montre que si la disparition des centres est liées à la transformation $\alpha \rightarrow \beta$, la restitution ne dépend pas de la réaction inverse; elle est beaucoup plus lente.

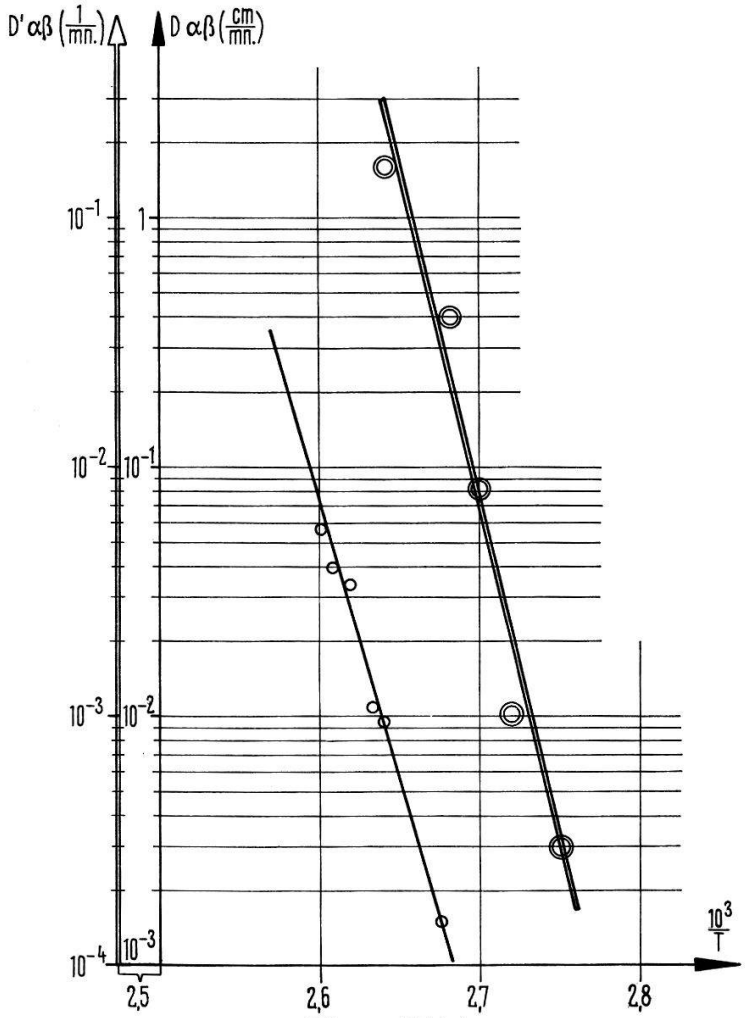


Figure III-5

Vitesse de transformation $\alpha \rightarrow \beta$ (═══) et (constantes de temps)$^{-1}$ caractérisant la disparition des centres paramagnétiques (———).

Pour expliquer le fait que l'on ne détecte pas de centres dans le soufre monoclinique, il faut admettre que l'équilibre est déplacé, un ou plusieurs paramètres de l'équation III-12 pouvant varier. Nous pensons qu'il s'agit essentiellement de l'augmentation de ΔH_a. En effet, ce paramètre vaut 1,46 eV dans le liquide et on peut constater dans la littérature que les propriétés physiques du soufre subissent une plus grande discontinuité entre la phase orthorhombique et la phase monoclinique qu'entre la phase monoclinique et la phase liquide. Il suffirait d'ailleurs que ΔH_a augmente de 0,15 eV par rapport à la valeur trouvée dans le soufre orthorhombique pour que nous ne détection plus rien.

2° Restitution des centres paramagnétiques

La restitution des centres à leur concentration d'équilibre pour une température T, c'est à dire lorsque $c_3\ (T, t = 0) < c_{3\infty}(T)$, comporte deux cas:

a) la concentration d'équilibre $c_{3\infty}(T)$ est connue, seule la cinétique de restitution est inconnue. C'est le cas pour $T =$ Tamb. et éventuellement $T <$ Tamb. On constate

que pour restituer 50% des centres à température ambiante, il faut attendre de 15 jours à un mois; après 50 jours, 80% des centres sont restitués. A 10 °C la restitution se fait comme à température ambiante.

b) les concentrations $c_{3\infty}(T)$ et la cinétique de restitution sont inconnues. Il est intéressant dans ce cas de vérifier si $c_{3\infty}$ suit l'équation (III-12). Alors qu'à 60 °C (maximum de vitesse de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$), l'équation (III-12) prévoit que $c_{3\infty}(60\,°C)/c_{3\infty}(\text{Tamb.}) = 30$ environ, nous n'avons pu mesurer qu'une augmentation de deux à trois fois et cela après deux mois. Il semble donc que l'équilibre s'établisse plus lentement encore qu'à température ambiante (il aurait fallu attendre une année au moins pour le montrer) ou que l'équilibre ne corresponde pas à celui calculé. En faveur de cette deuxième explications, on peut remarquer qu'une augmentation de 5% de ΔH_a diminue considérablement la concentration d'équilibre calculée. Or, on sait que la transition orthorhombique $\rightarrow$ monoclinique augmente vraisemblablement ΔH_a au moins de 30%. Il n'est pas exclu que cette valeur soit modifiée déjà lorsqu'on approche du point de transition.

L'explication théorique de la cinétique de restitution dépend des schémas postulés. En effet, alors que le calcul de l'équilibre thermodynamique ne fait intervenir que l'état initial et final des réactions envisagées, l'établissement de l'équilibre doit tenir compte explicitement des états intermédiaires s'ils existent. On peut imaginer au moins deux modèles pour la réaction (c):

- la réaction est spontanée: deux barrières de potentiel seulement.
- la réaction admet un état intermédiaire $^{\bullet}S\,8\,n^{\bullet} + {}^{\bullet}S\,8^{\bullet}$ (voir Fig. III-1); dans ce cas, il faut faire intervenir quatre barrières de potentiel.

Nos mesures ne sont pas suffisamment abondantes et précises pour interpréter correctement un modèle ou l'autre. On peut dire que le modèle «état intermédiaire» expliquerait plus facilement l'augmentation des temps de mise en équilibre lorsque la température augmente.

Remerciements

Au terme de ce travail, j'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur J.-P. Borel qui a dirigé ce travail. L'intérêt qu'il m'a témoigné, les moyens qu'il a mis à ma disposition ainsi que ses conseils et ses idées m'ont été d'un précieux secours.

Je remercie aussi l'équipe des mécaniciens et le personnel du laboratoire. Ma reconnaissance va au Dr P. Servoz-Gavin du laboratoire de résonance magnétique du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, sans qui les irradiations aux neutrons à basses température n'auraient pas été possibles aussi facilement. Mes remerciements vont enfin au Dr P. Cornaz pour les discussions fructueuses que nous avons eues et à J. Buttet avec qui j'ai travaillé en collaboration étroite et amicale.

Bibliographie

[1] *Elemental Sulfur*, edited by B. Meyer (Inters. Publ. N.Y. 1965).
[2] *Nouveau Traité de Chimie Minérale sous la direction de* Paul Pascal, Tome XIII (1960).
[3] B. Meayer, Chem. Rev. *62*, 429 (1964).
[4] A. S. Cooper, W. L. Bond, S. C. Abrahams, Acta Cryst. *14*, 1008 (1961).
[5] D. M. Gardner, G. K. Fraenkel, J. Am. chem. Soc. *78*, 3279 (1956).
[6] F. Tuinstra, Acta Cryst. *20*, 341 (1966).

[7] F. O. Rice, C. Sparrow, J. Am. chem. Soc. *75*, 848 (1953).
[8] F. O. Rice, J. Ditter, J. Am. chem. Soc. *75*, 6066 (1953).
[9] J. Berkowitz, J. R. Marquart, J. chem. Phys. *39*, 275 (1963).
[10] J. Buttet, Helv. phys. Acta, à paraitre.
[11] L. Brewer, G. D. Brabson, B. Meyer, J. chem. Phys. *42*, 1385 (1965).
[12] L. Brewer, G. D. Brabson, J. chem. Phys. *44*, 3274 (1966).
[13] A. Chatelain, J. Buttet, Helv. phys. Acta *37*, 77 (1964).
[14] H. E. Radford, F. O. Rice, J. chem. Phys. *33*, 774 (1960).
[15] *Free Radicals in Inorganic Chemistry* (p. 6), Adv. in Chem. Series (1962).
[16] G. E. Pake, *Paramagnetic Resonance* (Benjamin 1962).
[17] D. J. E. Ingram, *Free Radicals as Studied by ESR* (Butterworth 1958).
[18] Ch. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance* (Harper and Row 1963).
[19] A. G. Pinkus, L. H. Piette, J. phys. Chem. *63*, 2086 (1959).
[20] A. Chatelain, J. Buttet, Helv. phys. Acta *35*, 503 (1962).
[21] J. Buttet, A. Chatelain, Proc. of the XIIth Coll. Amp. (1963), p. 150.
[22] A. Chatelain, J. Buttet, Chapitre 11, Référence [1].
[23] F. K. Kneubühl, J. chem. Phys. *33*, 1074 (1960).
[24] A. V. Tobolsky, W. J. MacKnight, *Polymeric Sulfur* (Inters. Publ. N.Y. 1966).
[25] W. G. Hodgson, S. A. Buckler, G. Peters, J. Am. chem. Soc. *85*, 543 (1963).
[26] D. J. E. Ingram, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., 2437 (1957).
[27] Th. Henriksen, J. chem. Phys. *38*, 1926 (1963).
[28] F. K. Truby, J. chem. Phys. *40*, 2768 (1964).
[29] H. C. Box, H. G. Freund, J. chem. Phys. *40*, 817 (1964).
[30] K. Akasaka, J. chem. Phys. *43*, 1182 (1965).
[31] *Pryor Mechanisms of Sulfur Reactions*, Chap. 3 (McGraw Hill Book 1962).
[32] P. W. Schenk, R. Steudel, Z. anorg. allg. Chem. *342*, 253 (1966).
[33] P. W. Schenk, R. Steudel, Angew. Chem. *10*, 437 (1965).
[34] G. J. Dienes, G. H. Vineyard, *Radiation Effects in Solids* (Inters. Publ. N.Y. 1957).
[35] A. C. Damask, G. J. Dienes, *Point Defects in Metals* (Gordon and Breach N.Y., London 1963).
[36] H. G. van Bueren, *Imperfections in Crystals* (North Holland Publ. Comp., Amsterdam 1961).
[37] R. C. Fletcher, W. L. Brown, Phys. Rev. *92*, 585 (1953).
[38] W. L. Brown, R. C. Fletcher, K. A. Wright, Phys. Rev. *92*, 591 (1953).
[39] Petersen, Z. phys. Chem. *8*, 601 (1891).
[40] Wartenberg, Z. phys. Chem. *67*, 446 (1909).
[41] W. J. MacKnight, A. W. Tobolsky, Chap. 5, Référence [1].
[42] P. Mondain Monval, Ann. Chim. [11] *3*, 52 (1935).
[43] J. Schenk, Physica *23*, 546 (1957).
[44] P. W. Schenk, U. Thuemmler, Z. Elektrochem. *63*, 1002 (1959).
[45] P. W. Schenk, U. Thuemmler, Z. anorg. allg. Chem. *315*, 271 (1962).
[46] D. J. Fast, *Entropie* (Bibl. techn. Philips 1961).
[47] Paul J. J. Flory, *Principles of Polymer* (Chem. Cornell Univ. Press 1953).
[48] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford 1956).
[49] Lhord Ahlberg Andrews, J. chem. Phys. *5*, 649 (1937).
[50] S. Bhagavantam, T. Venkatarayudu, Proc. Ind. Acad. Sc. *8A*, 101 (1938).
[51] K. Venkateswarlu, P. Thirugnanasambandam, Trans Farad Soc. *55*, 1993 (1959).
[52] C. W. F. T. Pistorius, J. molec. Spectrosc. *3*, 101 (1959).
[53] D. W. Scott, J. P. MacCullough, J. molec. Spectrosc. *6*, 372 (1961).
[54] D. W. Scott, J. P. MacCullough, F. H. Kruse, J. molec. Spectrosc. *13*, 313 (1964).
[55] E. D. Eastman, W. C. MacGavock, J. Am. chem. Soc. *59*, 147 (1937).
[56] S. Bhagavantam, T. Venkatarayudu, Proc. Ind. Acad. Soc. *8A*, 115 (1938).
[57] Sapper Blitz, Z. anorg. Chem. *198*, 184 (1931).
[58] Fizeau, C. R. *68*, 1125 (1869).
[59] Dewar, Chem. News. *85*, 289 (1902).
[60] P. W. Bridgmann, Proc. Am. Acad. Arts Sci. *76*, 1 (1945).
[61] P. I. Sampath, J. chem. Phys. *45*, 3519 (1966).
[62] Gernez, C. R. *101*, 313 (1885).