



HAL
open science

Sur les changements de phase de l'eau, de l'acétamide, de l'orthocrésol et du phénol

Janine Poulle

► **To cite this version:**

Janine Poulle. Sur les changements de phase de l'eau, de l'acétamide, de l'orthocrésol et du phénol. Chimie. Faculté des Sciences de Paris, 1967. Français. NNT : . tel-04795706

HAL Id: tel-04795706

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04795706v1>

Submitted on 21 Nov 2024

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0
International License

T H E S E

présentée à

LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

pour l'obtention

du DOCTORAT 3e CYCLE

Spécialité : MINERALOGIE-CRISTALLOGRAPHIE

par Janine POULLE

Thèse : "Sur les changements de phase de l'eau, de l'acétamide, de l'orthocrésol et du phénol"

Soutenue le 30 Juin 1967 devant la Commission
composée de : Président.....

Examineurs....)
(

INTRODUCTION

A partir d'un état désordonné; vapeur, liquide ou vitreux, il est possible d'obtenir la cristallisation d'une substance polymorphe en l'une quelconque de ses variétés cristallines (stables ou métastables).

Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier les changements de phase dans les dépôts de quelques substances moléculaires obtenues par condensation de vapeur sous pression réduite et sur un support refroidi: l'eau, l'acétamide, l'orthocrésol et le phénol.

Dans un premier chapitre nous donnons un aperçu théorique sur les conditions de formation des états solides métastables et nous rappelons quelques propriétés caractéristiques de l'état vitreux.

Le deuxième chapitre rappelle les résultats acquis dans l'étude des changements de phase des quatre substances moléculaires que nous avons étudiées.

Un troisième chapitre est consacré à la description du dispositif expérimental utilisant conjointement l'analyse thermique différentielle et la diffraction des rayons X.

Les résultats obtenus font l'objet du quatrième chapitre.

CHAPITRE I

QUELQUES CONSIDERATIONS SUR LES CHANGEMENTS DE PHASE

A. SUR LA POSSIBILITE DE FORMATION D'ETATS METASTABLES.

Par condensation de vapeur sur un support refroidi, on peut obtenir au lieu de la phase cristalline stable, des états métastables amorphes ou cristallins.

Supposons qu'à une température donnée, il puisse se former des phases plus stables que la phase métastable initiale, les enthalpies libres de formation seront telles que:

$$G_0 > G_1 > G_2 > \dots > G_n ,$$

si G_0 correspond à la forme initiale et G_n à la forme stable finale. La règle des degrés d'Ostwald énonce que la phase initiale se transformera par degrés successifs en ces différents états intermédiaires avant d'atteindre la phase stable. Cependant cette règle n'est pas toujours suivie, la forme stable peut apparaître directement. Les conditions d'apparition des phases intermédiaires sont avant tout liées à la probabilité J de formation des germes qui dépend essentiellement de l'enthalpie libre ΔG_{io}^* de formation du germe critique [1][2]

$$J_{io} = K \exp \left(- \frac{\Delta G_{io}^*}{kT} \right)$$

$$\text{où } \Delta G_{io}^* = \left(\frac{A_i \sigma^3}{\rho_i^2 \Delta G_{io}^2} \right)$$

avec $\Delta G_{io} = G_o - G_i$ désignant la différence d'enthalpie libre entre les phases initiales et finales

ρ_i est la densité de la nouvelle phase

A_i est un facteur positif, approximativement le même pour les différentes phases d'une substance.

σ_{io} est l'enthalpie libre interfaciale entre les phases i et o.

La probabilité de transformation de la phase initiale 0 en forme métastable 1 ou en la forme stable n sera déterminé par le signe de l'expression:

$$\frac{\sigma_{10}^3}{(\rho_1^2(\Delta G_{10}^2))} - \frac{\sigma_{no}^3}{(\rho_n^2(\Delta G_{no}^2))}$$

ou de $f(T) = \frac{\rho_n(\Delta G_{no})}{\sigma_{no}^{3/2}} - \frac{\rho_1 \Delta G_{10}}{\sigma_{10}^{3/2}}$

si $f(T)$ est négatif, J_{10} plus grand que J_{no} : la formation de la phase métastable sera possible.

si $f(T)$ est positif, J_{10} sera inférieur à J_{no} , la phase stable apparaîtra préférentiellement [3].

Considérons les courbes de variation de l'enthalpie libre des trois phases 0, 1 et n en fonction de la température, à pression constante. Deux cas sont déterminés suivant les positions relatives des courbes :

1) Dans le cas représenté par la fig. I-1 (énantiotropie) à des températures légèrement inférieures à T_{1n} (point de rencontre des courbes G_1 et G_n), ΔG_{no} et ΔG_{10} ont des valeurs voisines; le signe de $f(T)$ dépend des rapports

$$\frac{\rho_n}{\sigma_{no}^{3/2}} \text{ et } \frac{\rho_1}{\sigma_{10}^{3/2}}$$

Fig: I-1

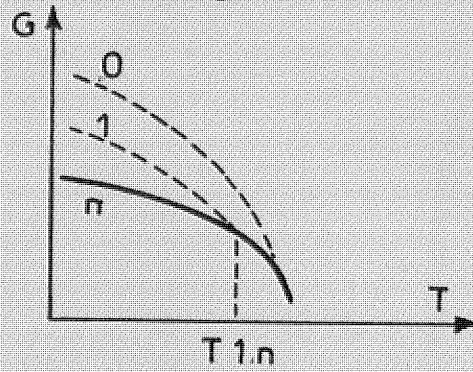
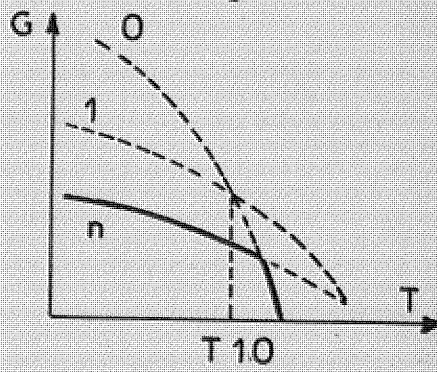


Fig: I-2



Comme les densités des phases sont très voisines et que aux alentours de T_{1n} , σ_{no} est souvent supérieur à σ_{10} , $f(T)$ peut donc être négatif: la phase métastable peut apparaître. Pour des températures plus basses, ΔG_{no} devient nettement supérieur à ΔG_{10} et $f(T)$ sera positif: la phase stable apparaît préférentiellement.

Pour une certaine température, $f(T)$ est nul. Les deux phases peuvent alors apparaître avec la même probabilité.

2) Dans le cas de la fig. I-2 (monotropie): à une température qui est légèrement inférieure à T_{10} , ΔG_{10} est inférieur à ΔG_{no} et $f(T)$ est positif: la phase stable apparaît préférentiellement.

Mais pour des températures plus basses la différence entre ΔG_{10} et ΔG_{no} se modifie; si σ_{no} est nettement supérieur à σ_{10} , $f(T)$ peut devenir négatif et la règle des degrés d'Ostwald peut à nouveau s'appliquer.

Si la phase initiale 0 est la vapeur, la phase métastable 1 peut être soit l'état amorphe, soit un état cristallin si la substance est polymorphe. Si la phase initiale 0 est l'état amorphe, on peut également obtenir une phase métastable cristalline dans le cas d'une substance polymorphe.

B. ETAT VITREUX.

Nous avons jusqu'à présent employé le terme "amorphe" sans préciser s'il s'agissait d'un liquide ou d'un solide vitreux. Les verres sont en général obtenus par surfusion du liquide quand la viscosité devient supérieur à 10^{14} poises [4]. L'état amorphe obtenu par condensation de vapeur sur un support refroidi est également considéré comme vitreux, bien que sa viscosité

ne puisse être mesurée. Dans ces dépôts, on observe un ordre à courte distance ($\lambda \approx 20 \text{ \AA}$) qui donne par diffraction de rayons X un diagramme caractérisé par des anneaux diffus.

Les variations des paramètres thermodynamiques (u, H, S, V) présentent un point anguleux au moment de la transition: liquide surfondu \rightarrow verre. Leurs dérivées présentent une discontinuité de première espèce. La courbe de la fig. I-3 par exemple représente la variation du volume spécifique avec la température [4]. D'autre part, la fluidité décroît continuellement mais rapidement pendant cette même transition [5]. La fig. I-4 représente les variations du logarithme de la fluidité Φ en fonction du rapport T'/T , T' étant la température à laquelle la phase amorphe se transforme en phase cristalline.

Bien que la phase cristalline d'une substance soit thermodynamiquement plus stable que la phase vitreuse correspondante, la plupart des verres restent dans le même état pendant une durée indéterminée sans qu'il y ait de cristallisation [5].

Le transport moléculaire pour les liquides simples obéit à une relation approchée entre la constante d'auto diffusion D , la fluidité Φ et la température T .

$$D = b T \Phi$$

b est une constante difficile à évaluer théoriquement.

On peut lui attribuer empiriquement la valeur de Stoks-Einstein

$$b = \frac{k}{3 \pi a_0}$$

où k est la constante de Boltzmann et a_0 le diamètre moléculaire.

L'expression précédente devient alors:

Fig: I-3

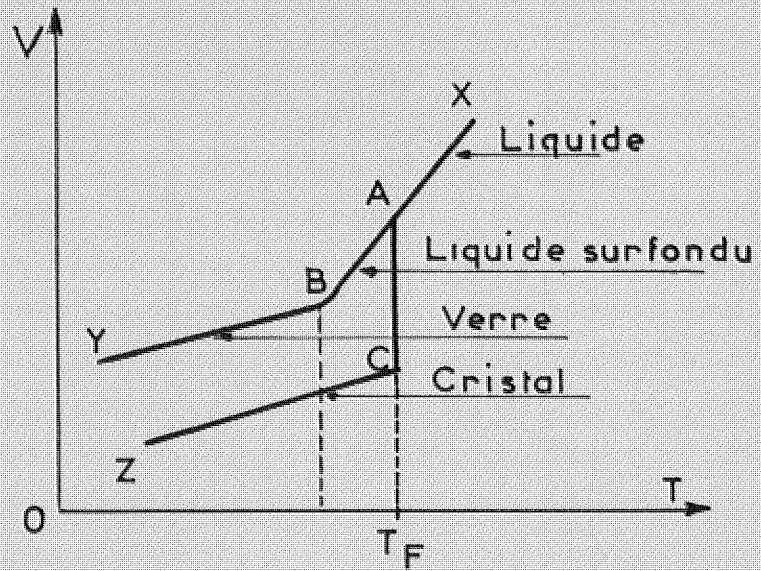
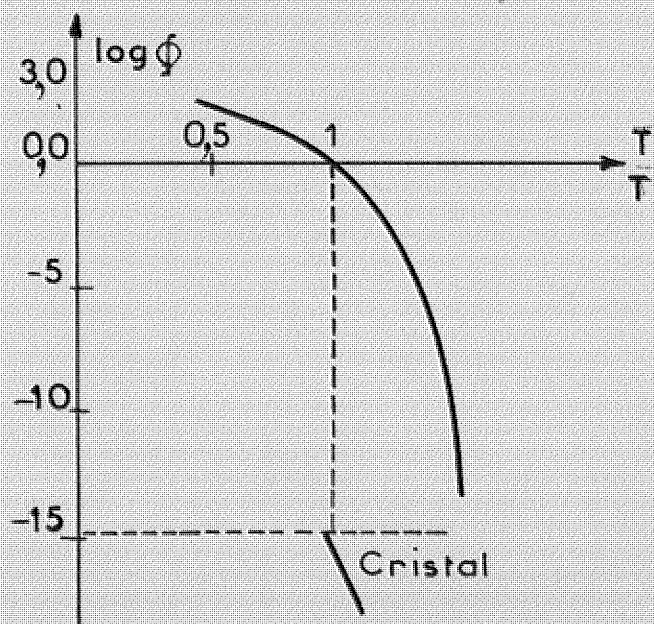


Fig: I-4



$$D = \frac{k}{3\pi a_0} T \bar{\phi}$$

où D est inversement proportionnel au diamètre moléculaire.

Une relation du même type entre la vitesse de réorientation moléculaire V_R et la fluidité semble se vérifier expérimentalement dans le domaine de température des transformations vitreuses [6].

La diffusion moléculaire est donc fonction de la viscosité et de la température. L'état vitreux étant caractérisé par sa très grande viscosité, il pourra être obtenu à partir de la vapeur par condensation sur un support refroidi si la diffusion moléculaire est suffisamment faible pour que le processus de cristallisation soit arrêté. Les molécules restent alors figées à leur point d'impact et il ne peut s'établir d'ordre à longue distance.

Pour chaque substance il devrait donc exister une température limite au-dessous de laquelle la vapeur se dépose à l'état vitreux.

Si le dépôt vitreux est réchauffé jusqu'à une température telle que la diffusion des molécules soit possible, la cristallisation se produit.

La vitesse de croissance du cristal, peut être représentée par une expression de la forme [5]

$$u = f \left(\frac{D''}{a_0} \right) \left[1 - \exp \frac{v \Delta G_v}{kT} \right]$$

où f est la fraction des sites de la surface sur laquelle des molécules peuvent être fixées.

ΔG_v est la différence d'enthalpie libre par unité de volume entre le liquide et le cristal

v est le volume moléculaire.

D'' est la vitesse de croissance qui gouverne le transport des molécules à travers l'interface cristall-liquide (D'' a les dimensions d'une constante de diffusion).

Si le mouvement des molécules est considéré comme un processus activé, on peut exprimer D'' en fonction de l'enthalpie libre d'activation de croissance $\Delta g''$.

$$D'' = a_0^2 \nu \exp \left[- \frac{\Delta g''}{kT} \right]$$

où ν est la fréquence de vibration moléculaire.

Il y a une influence certaine de la fluidité de la phase sur la vitesse de croissance des cristaux. Une telle corrélation est connue depuis longtemps [7][8].

Si l'on assimile la quantité D'' à la constante d'auto diffusion D , on peut exprimer la vitesse de croissance u par la relation

$$u = \frac{b T \bar{\Phi}}{a_0} f \left[1 - \exp \left(- \frac{\nu \Delta G_v}{kT} \right) \right]$$

soit

$$u = \frac{f k T \bar{\Phi}}{3 \pi a_0^2} \left[1 - \exp \left(- \frac{\nu \Delta G_v}{kT} \right) \right]$$

Cette équation semi-empirique donnée par HILLIG et TURNBULL [9] montre l'influence des différents facteurs en particulier de la fluidité $\bar{\Phi}$ et du diamètre moléculaire a_0 sur la vitesse de croissance.

Cette relation se vérifie au moins qualitativement dans des expériences sur des verres [10]. La vitesse de croissance est, dans la plupart des cas, accélérée par des impuretés.

C. ETATS CRISTALLINS METASTABLES.

Si l'on considère le diagramme température-pression d'une substance polymorphe (fig. I.5) on constate souvent que la courbe de fusion d'une variété cristalline se prolonge au-delà du point triple liquide-I-II;

Fig: I-6

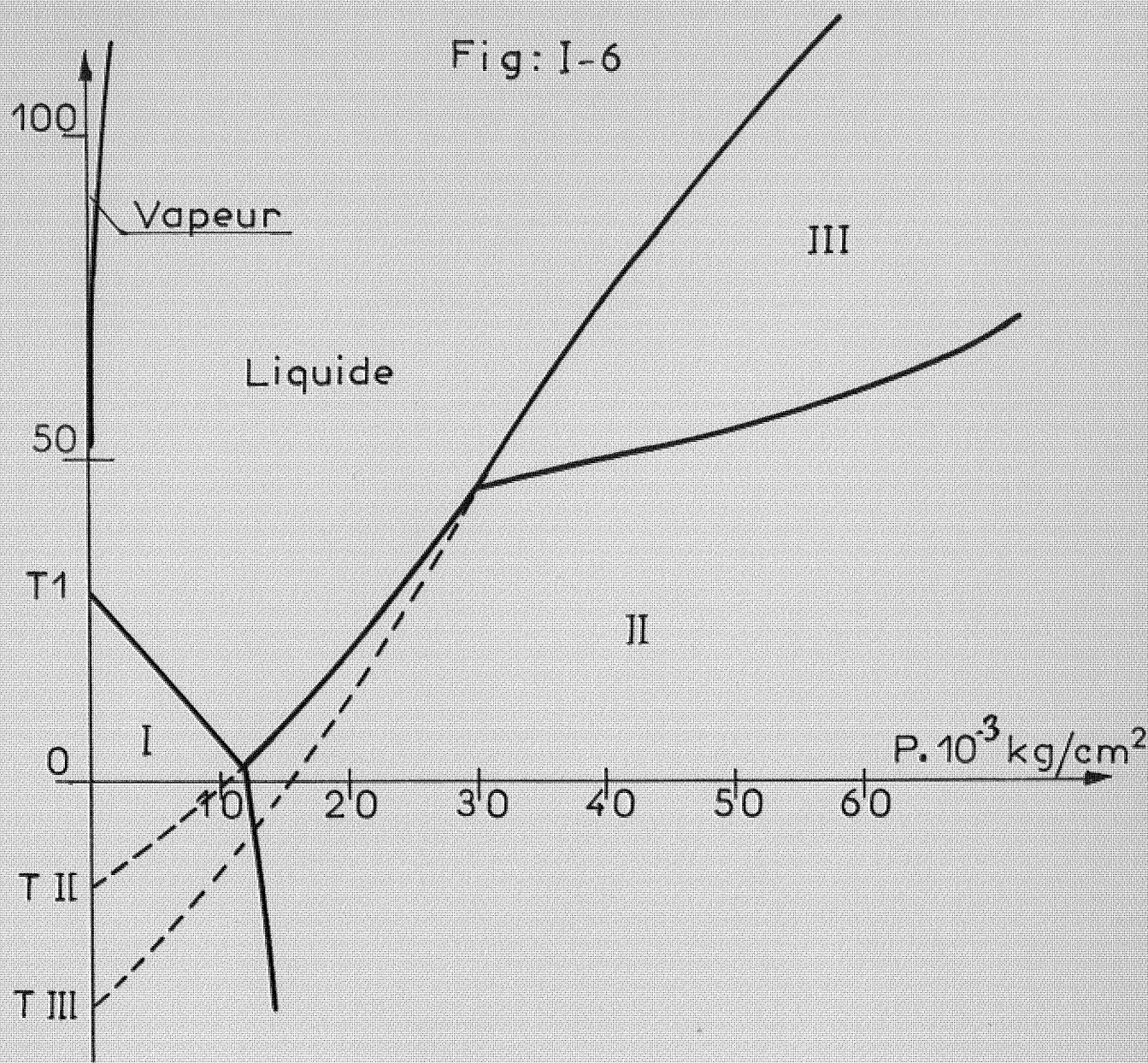
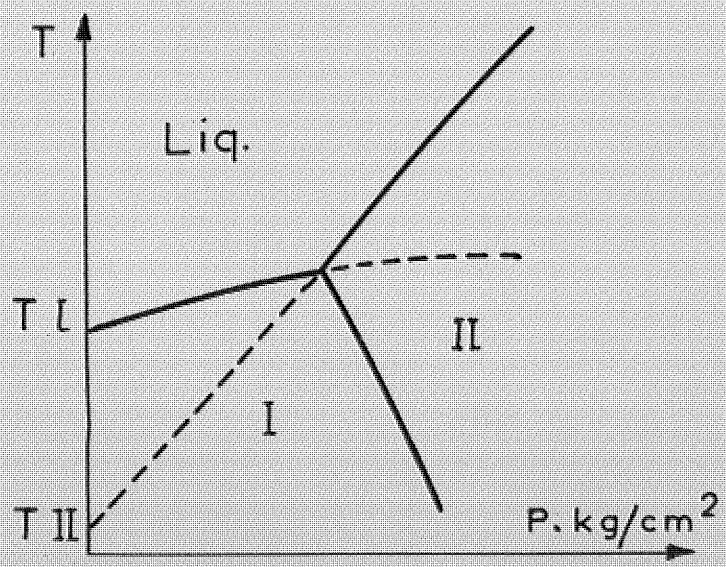


Fig: I-5



d'autre part, on peut conserver à basse température et jusqu'à la pression atmosphérique des modifications stables à haute pression, c'est-à-dire qu'une énantiotropie à haute pression peut devenir une monotropie à la pression atmosphérique.

Le cas du gallium est une bonne illustration de ces phénomènes [11][12]. En effet rappelons que par condensation de la vapeur de gallium sur un support maintenu à 4°K, BUCKEL [13][14] a obtenu un dépôt amorphe qui se transforme par réchauffement en Ga_{β} vers 20°K, puis en Ga_{α} vers 70°K. Le Ga_{α} est la variété stable à la pression atmosphérique. Le Ga_{β} correspond à la forme Ga II stable au-dessus de 1200 kg/cm² dont BRIDGMAN [15] a déterminé le diagramme température-pression en 1935.

Nous donnons fig. I.6 le diagramme d'état du gallium établi par JAYARAMAN et al. [16] en 1963.

Les formes II et III ont chacune leur domaine de stabilité. La forme III est obtenue à l'état métastable dans le domaine de la forme II. Nous avons repris sur la fig. I.6 le diagramme d'état aux environs du point triple liquide-solide-vapeur en dilatant l'échelle des pressions de façon à faire apparaître le domaine de la vapeur.

Si l'on refroidit la vapeur ou le liquide à basse température, la cristallisation peut se faire dans la forme I dont la température de fusion est $T_I = +29,78^{\circ}C$ ou dans l'une des formes II ou III dont les températures de fusion à la pression atmosphérique ont été déterminées par l'extrapolation des courbes de fusion à haute pression (ces températures de fusion sont respectivement $T_{II} = T_{\beta} = -16,3^{\circ}C$ et $T_{III} = T_{\gamma} = -35,6^{\circ}C$).

CHAPITRE II

SUR LE POLYMORPHISME DES SUBSTANCES ETUDIÉES

Nous avons choisi les substances polymorphes suivantes: l'eau, l'acétamide, le phénol et l'ortho-crésol.

L'eau et l'acétamide possèdent de nombreuses formes à haute pression; le phénol et l'ortho-crésol en possèdent une; mais pour toutes ces substances, les courbes de fusion des formes à haute pression se prolongent à l'état métastable dans le domaine de stabilité des autres formes.

1°- La glace.

Le diagramme température-pression a été établi jusqu'à $30\ 000\ \text{Kg/cm}^2$ par BRIDGMAN [17]. En plus de la forme I stable à la pression atmosphérique, cinq formes existent dans différents domaines de température et de pression (fig. II.1). La courbe de fusion de la forme VI se prolonge dans le domaine de stabilité de la forme V et celle de la forme V dans celui de la forme III.

Les cinq formes de glace, peuvent être conservées à basse température jusqu'à la pression atmosphérique [18].

Les paramètres des points triples correspondant à la coexistence de trois de ces phases solides, ou du liquide avec deux phases solides sont donnés dans le tableau II.1.

Les paramètres des mailles de différentes sortes de glace ont été déterminés par diffraction des rayons X. Dans le tableau II.2, nous avons réuni les paramètres des formes connues [18][19].

La forme cubique I' est celle qui apparaît par réchauffement d'un dépôt amorphe obtenu par condensation de la vapeur sur un support maintenu à basse température. Cette forme cubique se transforme ensuite en forme hexagonale. Ces différentes transformations ont été étudiées par diverses méthodes: les températures des transformations sont en général différentes selon la durée de la détection.

2°- L'acétamide.

Le diagramme température-pression établi par BRIDGMAN [20][21] est donné sur la fig. II.2. La forme II apparaît à une pression supérieure à 5390 Kg/cm^2 . Si cette forme II pouvait apparaître à la pression atmosphérique, sa température de fusion serait localisée vers $+ 50^\circ\text{C}$ par extrapolation de sa courbe de fusion.

Les formes III et IV ont des domaines de stabilité à pression plus élevée. Leurs courbes de transition sont difficiles à déterminer à cause du retard à la transformation.

L'acétamide peut être obtenue sous une forme métastable β par cristallisation du liquide surfondu. KORBER [22] a le premier obtenu cette phase et déterminé jusqu'à 3000 Kg/cm^2 , sa courbe de fusion qu'il trouve parallèle à celle de la forme normale. La forme β fond à $70,5^\circ\text{C}$, la forme α à 82°C .

La structure de l'acétamide stable α a été déterminée par HASSEL et LUZANSKI [23] et par SENTI et HARKER [24]. Elle appartient au groupe C_{3v}^6 du système rhomboédrique. Les paramètres de la maille sont:

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha = 91^\circ 17' \\ r = 8,05 \text{ \AA} \end{array} \right\} \text{ dans le système rhomboédrique avec 6 molécules par maille}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 11,44 \text{ \AA} \\ b = 13,49 \text{ \AA} \end{array} \right\} \text{ dans le système hexagonal avec 18 molécules par maille}$$

Fig: II-1

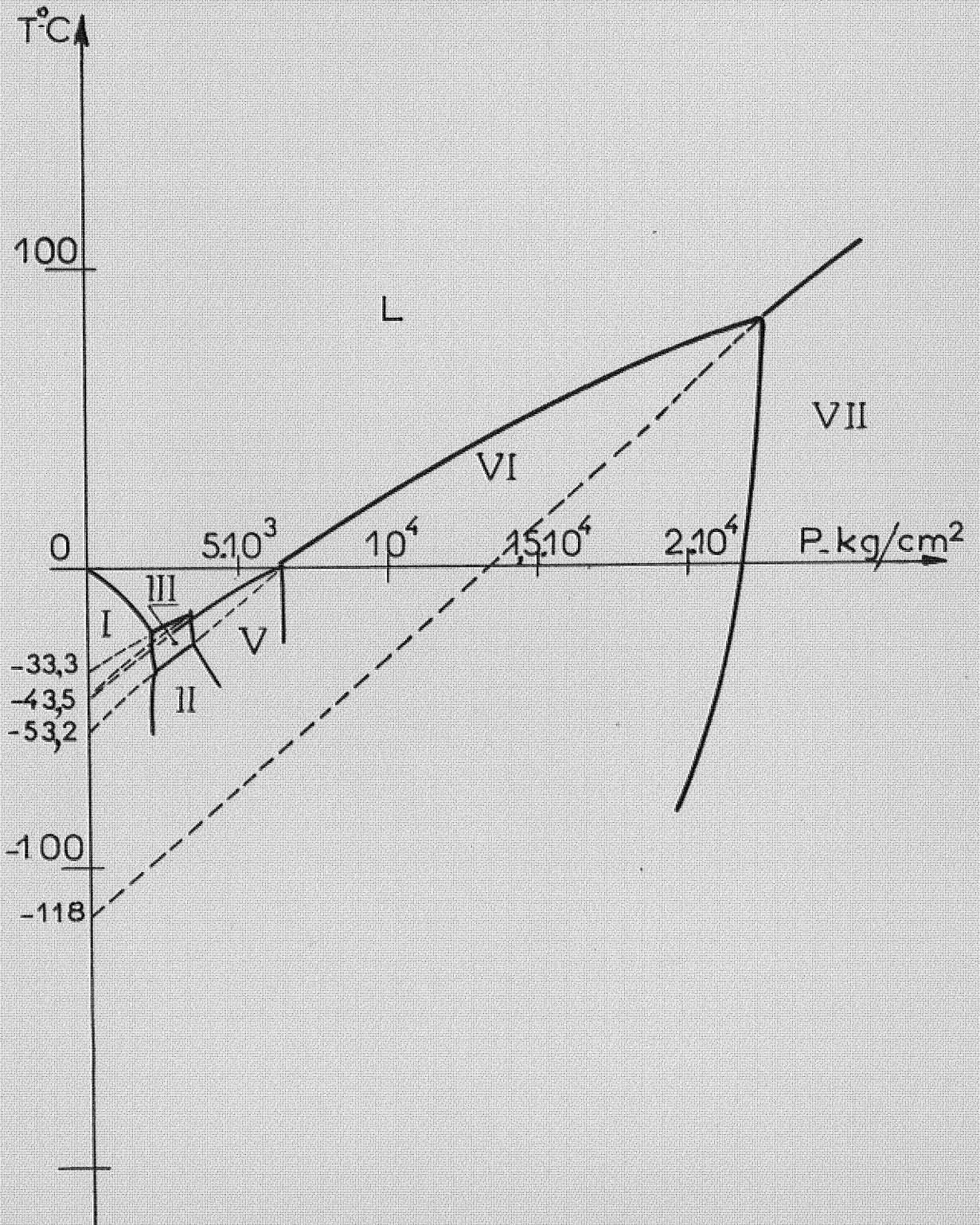


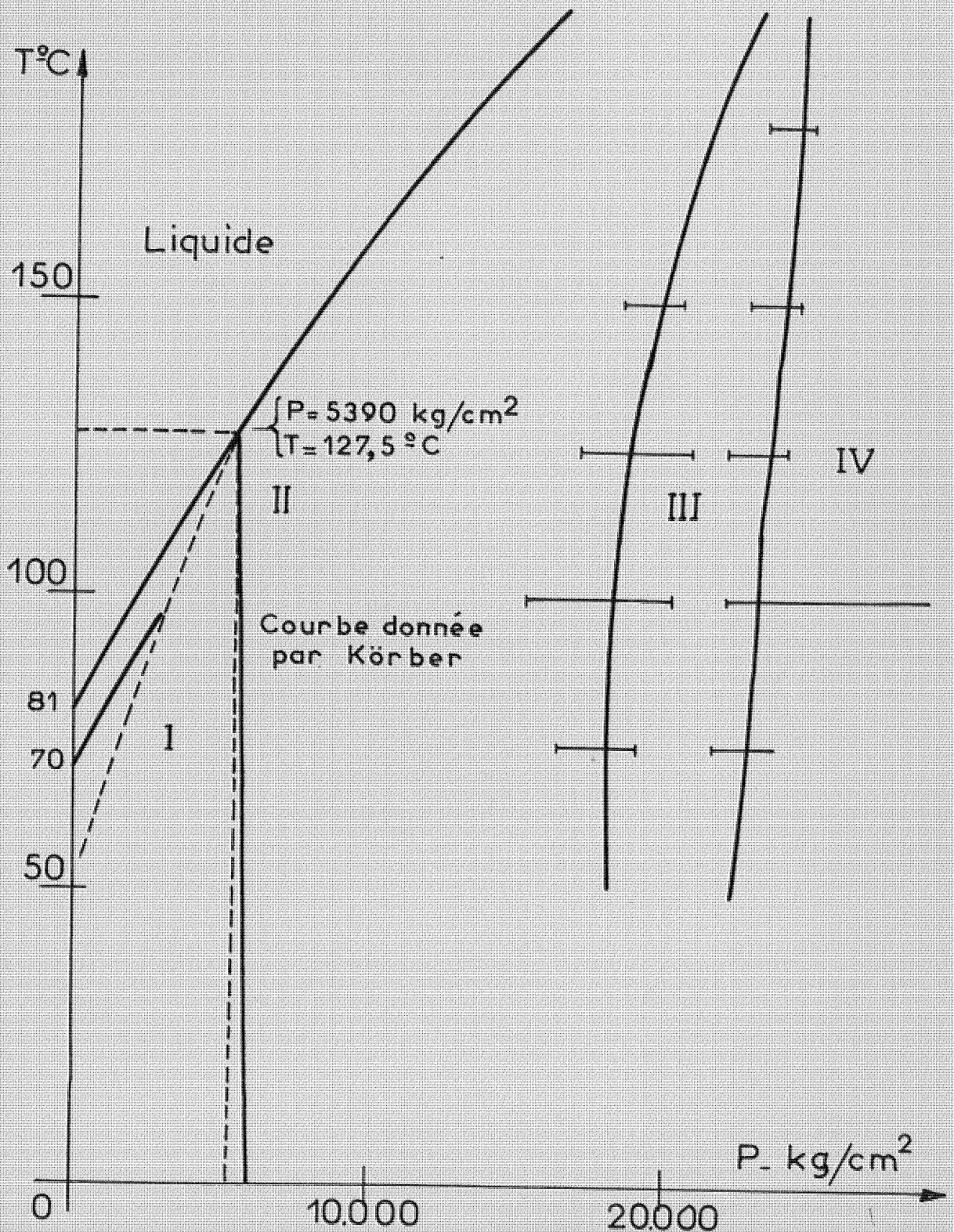
TABLEAU: II-1

Points triples	P. kg/cm ²	t°C
L - I - II	2115	-22°C
L - III - V	3530	-17°C
L - V - VI	6380	+0,16°C
I - II - III	2170	-34,7°C
II - III - V	3510	-24,3°C
L - VI - VII	22400	+81,6°C

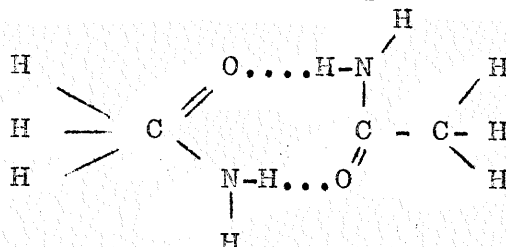
TABLEAU: II-2

Formes	Systèmes	a(Å)	c(Å)
I	Hexagonale	4,498	7,338
I'	Cubique	6,358	
II	Hexagonale	12,92	6,23
III	Quadratique	6,75	6,73
VI	Quadratique	6,27	5,79

Fig: II- 2



Les molécules sont planes, groupées par anneaux de six: les molécules adjacentes sont reliées par une liaison O...HN, comme l'indique le schéma suivant



Cette structure explique la faible volatilité de l'acétamide.

La structure de l'acétamide métastable β a été également étudiée par SENTI et HARKER [24] puis de façon plus approfondie par HAMILTON [25]. Elle appartient au groupe **spatial** Pccn du système orthorhombique. Les paramètres de la maille sont:

$$\left. \begin{array}{l}
 a = 7,76 \text{ \AA} \\
 b = 19 \text{ \AA} \\
 c = 9,51 \text{ \AA}
 \end{array} \right\} \begin{array}{l}
 \text{avec deux molécules par maille} \\
 \text{asymétrique}
 \end{array}$$

3°- L'ortho-crésol.

Le diagramme température-pression a été déterminé par BRIDGMAN [26]. La courbe de fusion de la forme I peut être prolongée dans le domaine de la forme II. Signalons que toutes les transformations de l'ortho-crésol sont très lentes.

Sur le diagramme (fig. II.3) nous représentons aussi la courbe de fusion donnée par TAIMANN [27], d'une forme énantiotrope qui fondrait à 22,4°C à la pression atmosphérique et dont le point triple avec le liquide et la forme I se trouverait à $P = 640 \text{ Kg/cm}^2$ et $t = 38,8^\circ\text{C}$.

DEFFET a trouvé en 1940 [28] deux modifications énantiotropes à la pression atmosphérique, dont les températures de fusion sont respectivement 22,5°C et 27°C.

La forme stable fond à $30,4^{\circ}\text{C}$.

L'extrapolation de la courbe de fusion de la forme II permet de localiser vers $+5^{\circ}\text{C}$ la température de fusion de la forme II si celle-ci pouvait exister à la pression atmosphérique.

4° - Le phénol.

La courbe température-pression a été établie par TAMMANN [29], BRIDGMAN [30] et PUSCHIN [31], dans une gamme de pressions s'étendant jusqu'à 4000 Kg/cm^2 . Les différents diagrammes sont portés sur la fig. II.4.

TAMMANN [29] a réussi à conserver du phénol II à la pression de 380 Kg/cm^2 à 10°C par un cycle température pression indiqué sur le diagramme (le phénol a été maintenu à -80°C pendant une heure, puis, amené dans l'état figuré par le point B sur la fig. II.4).

La courbe de fusion du phénol II peut être prolongée dans la zone de stabilité du phénol I, jusqu'au point A de coordonnées: $P = 1250 \text{ kg/cm}^2$, $t = 43,2^{\circ}\text{C}$.

Les points de cette courbe qui se situent sur la prolongation de la courbe de fusion du phénol II ont été établis expérimentalement par PUSCHIN et alt. [31].

Selon TAMMANN et BRIDGMAN, l'équilibre phénol I \rightleftharpoons phénol II subit un retard à la transformation qui s'accroît à basse température. Aux environs de 0°C , les deux formes coexistent dans un état "quasi stable" (domaine hachuré sur le diagramme).

Fig:II-3

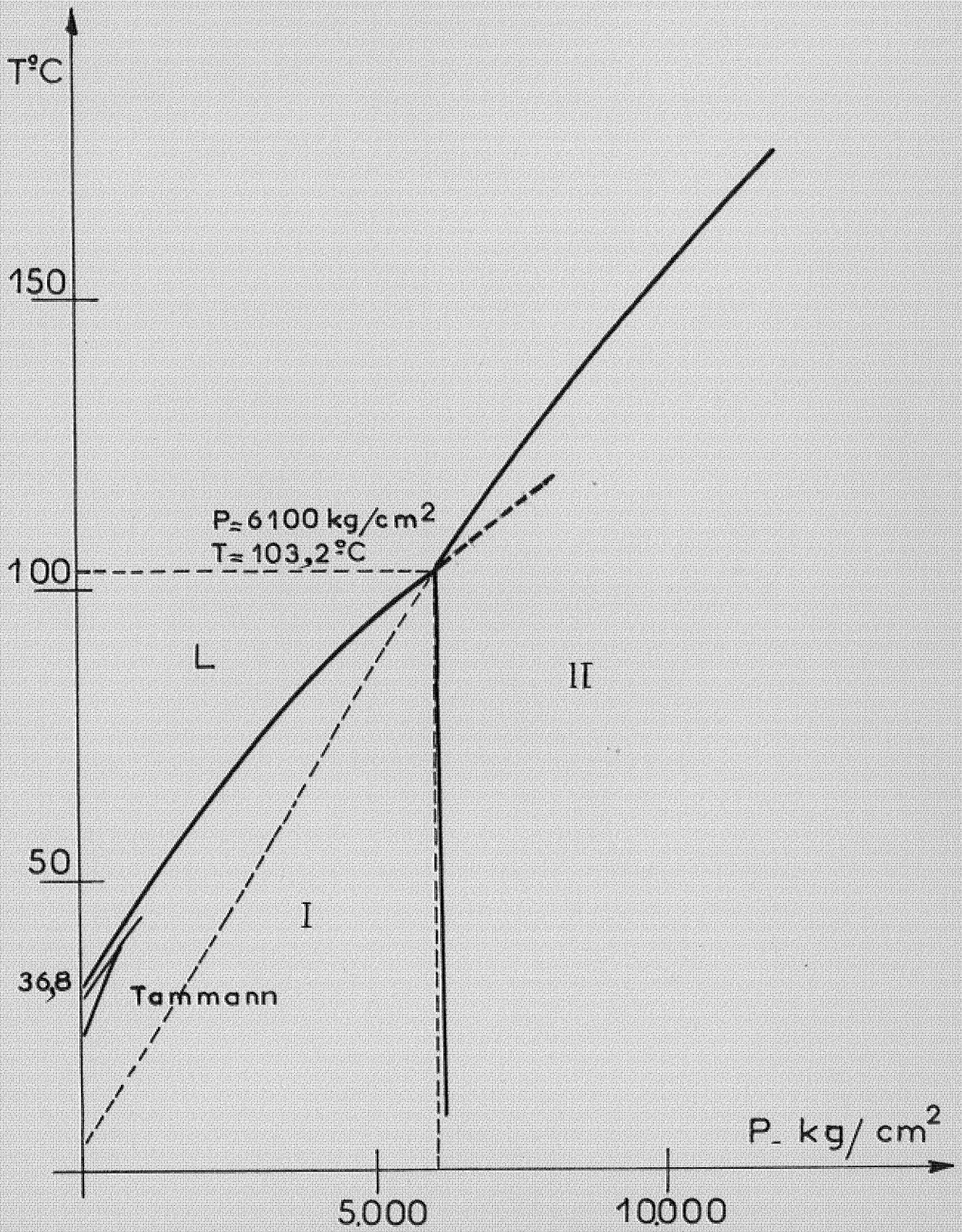
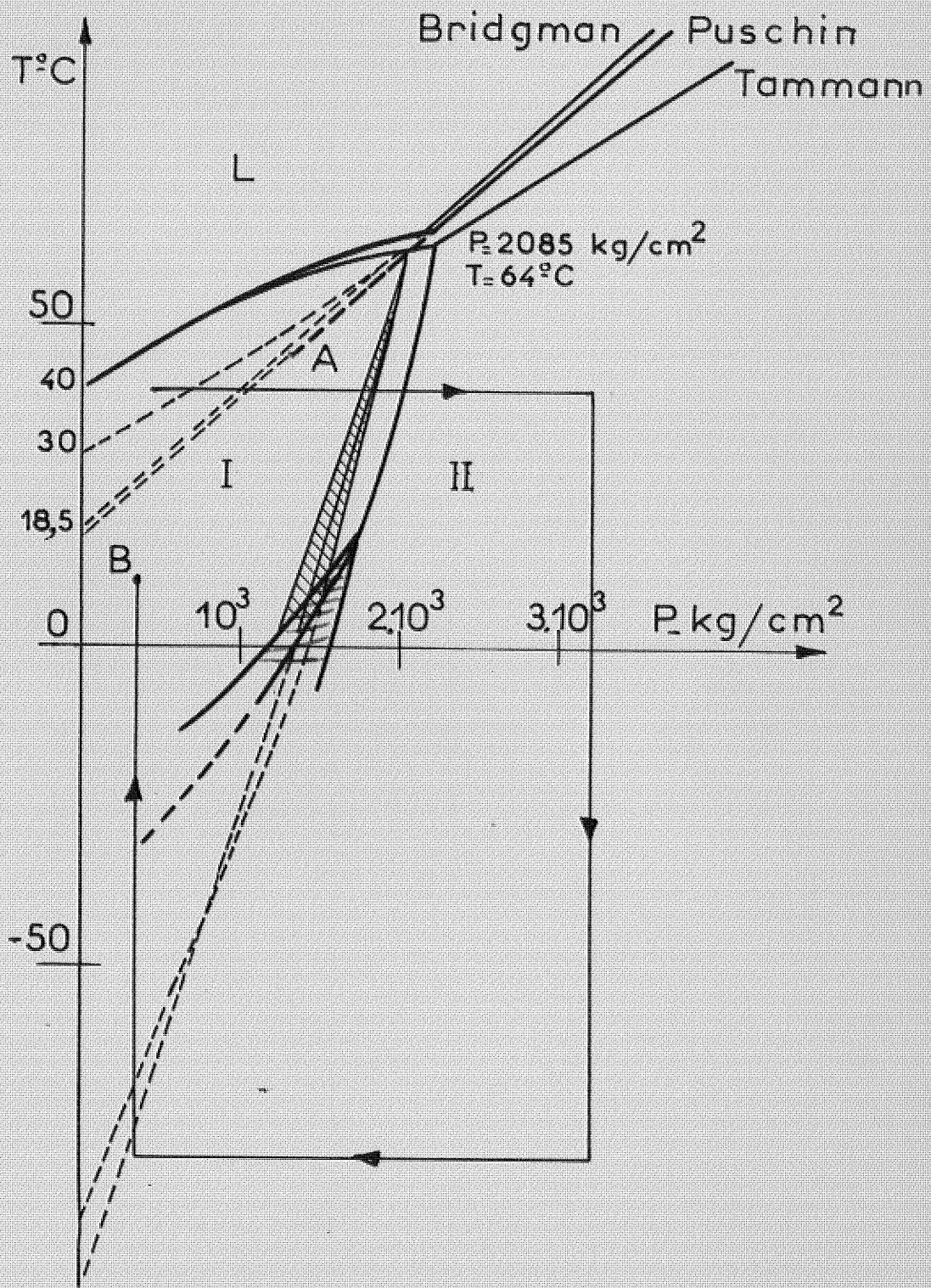


Fig:II-4



CHAPITRE III

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

I - APPAREILLAGE.

L'appareillage utilisé dans nos expériences a été conçu et réalisé par M. N.T. LINH [32].

Dans une enceinte où règne une pression de 10^{-1} mm de mercure, on fait arriver de la vapeur qui se condense sur l'une des faces d'un support maintenu à basse température. Deux soudures de thermocouple placées chacune sur une face permettent d'effectuer l'analyse thermique différentielle. Conjointement, on réalise in situ des clichés de diffraction de rayons X du dépôt obtenu.

L'ensemble de l'appareillage est représenté fig. III-1. L'enceinte est composé de deux parties distinctes, se raccordant par un rodage plan.

A. Partie supérieure de l'enceinte.

1) Cryostat (C) et support (B).

La forme du cryostat (fig. III-1) a été déterminée de façon à refroidir au mieux le support placé verticalement à l'intérieur de la chambre.

Le récipient de liquide cryogénique est en laiton, relié au verre pyrex par un raccord de Covar.

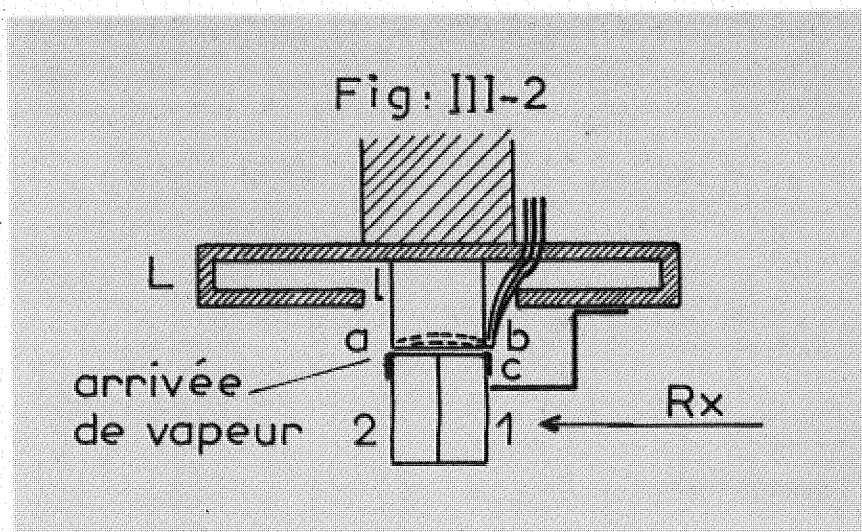
Le support est vissé dans le fond de ce récipient, ce qui permet un très bon contact thermique: en utilisant l'azote liquide comme fluide cryogénique, nous avons obtenu pour le support une température minimale de l'ordre de -190°C . Il fallait supprimer le gradient de température qui peut exister entre le cryostat et le support, afin que tout le dépôt que l'on veut étudier se fasse sur

une surface dont la température soit bien définie. A cet effet, nous avons aménagé dans le support un espace annulaire (fig. III.2) qui sépare le support du corps du cryostat. Il y a ainsi une zone de discontinuité créée par l'intervalle où la vapeur ne peut se condenser.

2) Dispositif d'analyse thermique différentielle.

Nous réalisons l'analyse thermique différentielle en suivant les variations de la différence de température entre le corps étudié et le support pris comme référence.

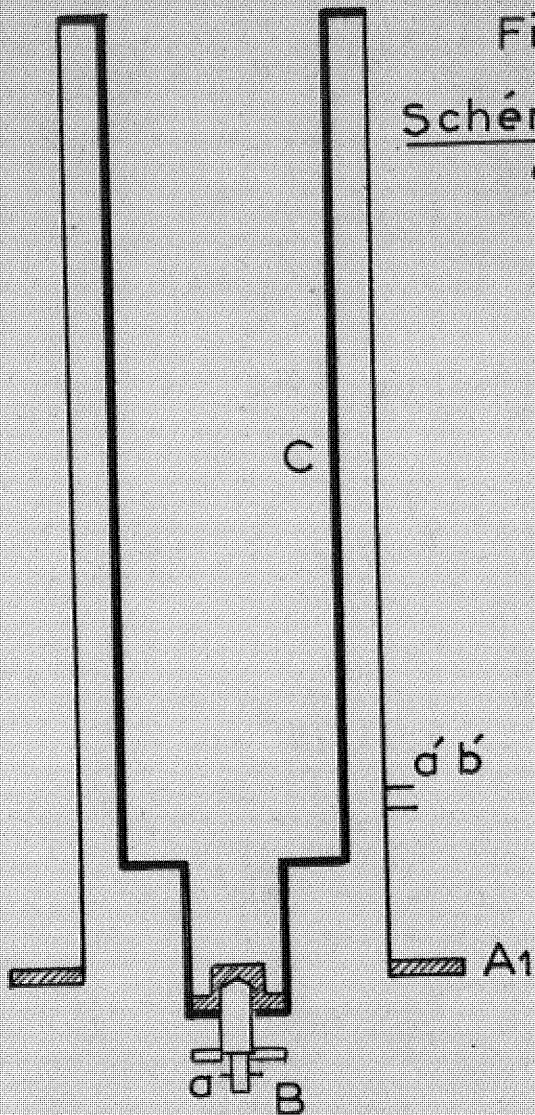
Pour cela nous disposons d'un couple thermo-électrique (BTE-CTE) ayant deux soudures (a) et (b) montées en opposition: la soudure (a) reçoit une partie du dépôt; la soudure (b) est placée le plus près possible de la soudure (a), à l'abri du dépôt et protégée de plus par un grillage (P) (fig. III.2).



La force électromotrice entre les soudures (a) et (b) est amplifiée puis détectée à l'aide d'un millivoltmètre enregistreur.

Fig: III-1

Schéma du dispositif expérimental



Partie supérieure

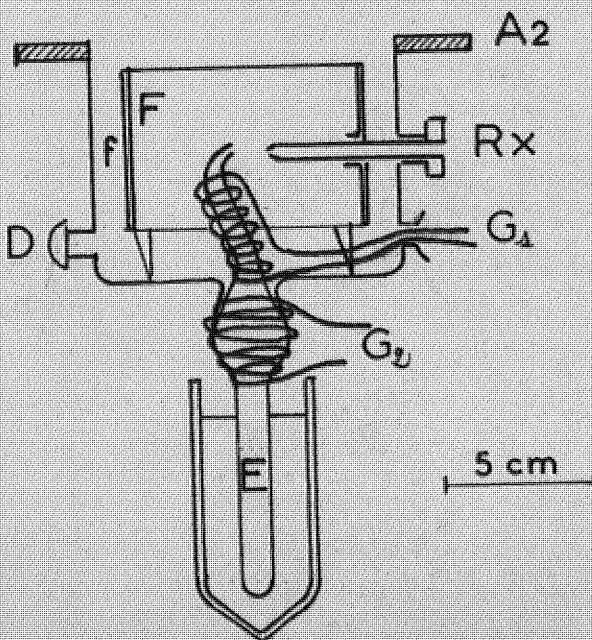
A1 — Rodage plan

B — Support

C — Cryostat

a & b. Soudure du thermocouple

a' & b'. Sortie des fils du thermocouple



Partie inférieure

A2 — Rodage plan

D — Raccord de pompage

E — Réservoir de substance

G1 — Résistance intérieure

G2 — Résistance extérieure

H — Collimateur

F — Cylindre porte film

f — Puits en plomb

5 cm

On utilise un amplificateur à courant continu ayant un gain de $10^{\frac{1}{2}}$. Les variations aléatoires de la force électromotrice du thermocouple différentiel sont corrigées en opposant une tension continue auxiliaire.

Une variation de la température du dépôt résultant d'une transformation, se traduira par une variation de la valeur de la force électromotrice, variation que l'on détecte sur l'enregistrement.

Un deuxième thermocouple, dont la soudure (c) est placée sur le support à côté de la soudure (b), donne la température du support, donc la température de la transformation.

Les fils du thermocouple sont placés comme l'indique la figure III.2. Un passage a été aménagé de façon à ne pas rompre la zone de discontinuité.

B. Partie inférieure de l'enceinte.

1) Appareillage à vide.

Il est constitué d'une pompe à palette; un piège à air liquide est placé entre la pompe et l'enceinte pour éviter les remontées d'huiles et obtenir un vide plus propre.

La pression est mesurée par une jauge à thermocouple. Dans toutes nos expériences, la pression est de 10^{-1} mm de mercure.

Le dispositif est relié à l'enceinte par un rodage sphérique.

2) Vaporisation de la substance.

La substance est placée dans le réservoir (E) du dispositif de vaporisation raccordé à l'enceinte par un rodage conique. La vapeur est amorcée jusqu'à proximité du support par un tube fin, chauffé à l'intérieur de

l'enceinte par une résistance (G_1) qui empêche la vapeur de se condenser avant d'atteindre le support. Une résistance (G_2) est également prévue sur la partie extérieure du tube à dégagement; la substance est chauffée dans une cuve thermostatique pour provoquer l'évaporation.

3) Diffraction des rayons X.

Les substances se condensent sous forme polycristalline ou amorphe. Nous avons obtenu des clichés de diffraction Debye Scherrer dont l'enregistrement a été fait de deux façons différentes: dans une chambre cylindrique sur film normal, dans une chambre plane sur film polaroïde.

a) Chambre cylindrique.

La chambre de diamètre 70,5cm est constituée d'un cylindre creux en laiton, F (fig.III.1). Elle est placée à l'intérieur de l'enceinte, soutenue par trois pieds. Une butée de centrage fixe automatiquement la position du collimateur quand la chambre est placée dans l'enceinte.

Le film est maintenu sur la chambre par deux couronnes de laiton serrées grâce à quatre vis. Il est enfermé dans un sachet en matière plastique, scellé sous vide pour éviter la contamination du dépôt par l'eau contenue dans l'émulsion photographique, qui pourrait s'évaporer et se condenser sur le support.

La partie irradiée du support est constituée par le biseau d'une lame de cuivre de 3mm d'épaisseur.

Les centrages horizontaux sont réalisés grâce à deux trous diamétralement opposés percés dans le cylindre et grâce au puits en plomb dont le fond est tapissé de sulfure de zinc et qui est diamétralement opposé au collimateur(H)(fig. III.1).

Les raies du support en cuivre servent de référence dans l'interprétation des clichés Debye Scherrer ce qui peut pallier à un léger décentrage accidentel.

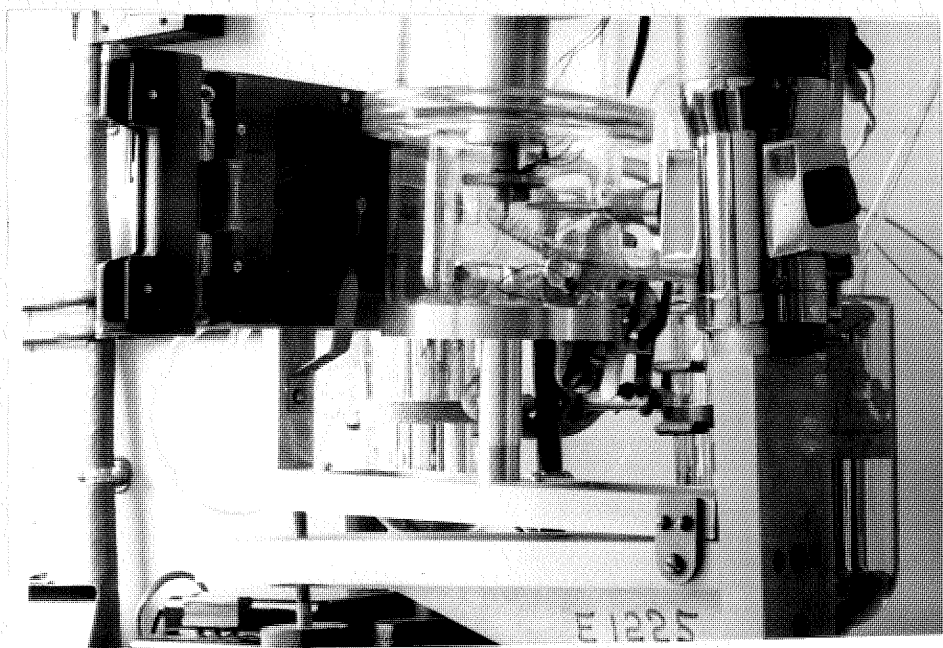
Comme le faisceau de Rayons X passe sur l'extrémité du biseau recouverte du dépôt, le cliché est dissymétrique. Cette dissymétrie est beaucoup plus accentuée pour les raies du cuivre que pour celles des substances moléculaires étudiées. En effet les raies du cuivre ne s'observent nettement que d'un seul côté. On peut néanmoins se servir de ces raies comme référence en déterminant le centre du cliché à l'aide des raies de la substance.

Nous utiliserons le rayonnement K_{α} filtré du cuivre (filtre de nickel de 2/100mm d'épaisseur).

b) Chambre plane enregistrement sur film polaroïde.

La chambre est placée à l'extérieur de l'enceinte; il est ainsi possible de faire une série de clichés sur le même dépôt et de suivre son évolution au cours du réchauffement.

La figure III.3 représente le dispositif dans son ensemble.



Le passage du faisceau diffracté de rayons X se fait par une fenêtre en mylar.

La chambre est placée le plus près possible de l'enceinte mais la distance minimum est trop grande et les raies du cuivre n'apparaissent pas sur le cliché; seuls les premières raies des substances étudiées sont visibles, ce qui est toutefois suffisant pour déterminer les différentes transformations de phase et suivre l'évolution de la structure du dépôt au cours du réchauffement.

Le temps de pose est de 30 minutes.

II - MODE OPERATOIRE.

A. Préparation d'un dépôt de substance sur le support froid, sous une pression de 10^{-1} mm de mercure.

Tous les corps que nous avons étudiés sont déposés de la même manière, seuls changent pour chacun les températures auxquelles le réservoir (E) d'évaporation est maintenu.

Les corps organiques choisis étant assez hygroscopiques, il est nécessaire avant de commencer l'étude, d'effectuer une déshydratation aussi complète que possible. Il est également nécessaire de dégazer le support.

La substance et le support sont chauffés sous vide: le support est porté jusqu'à 100°C environ, la substance étant maintenue à une température telle qu'il n'y ait pas d'évaporation trop importante, pendant un temps variant entre 15 et 30 minutes selon la substance; un temps plus long provoquant une trop grande évaporation.

On arrête alors le chauffage du support et de la substance; celle-ci est plongée dans un bain d'azote liquide pour arrêter son évaporation et l'on purge l'enceinte plusieurs fois avec de l'azote sec.

Quand le vide a de nouveau atteint 10^{-1} mm de

mercure, le support est refroidi à l'azote liquide jusqu'à -190°C .

Le réservoir (E) contenant la substance est alors sorti de son bain d'azote liquide et plongé dans un bain fixé à une température donnée, déterminée par la vitesse de dépôt désirée (de l'ordre de $3\mu\text{m}$ par minute).

Pour éviter que les substances à haut point de fusion ne se déposent sur des parties froides avant d'atteindre le support, il est nécessaire de chauffer le tube à dégagement à l'extérieur et à l'intérieur de l'enceinte (résistances (G_1) et (G_2) , fig. III.1).

Dès que le dépôt a une épaisseur de $0,1\text{mm}$ environ, le réservoir (E) est plongé à nouveau dans l'azote liquide.

B. Etude du dépôt à l'analyse thermique différentielle.

Une résistance indépendante de l'enceinte, placée dans le cryostat permet d'évaporer l'azote liquide résiduel et de réchauffer le support.

La vitesse de réchauffement est comprise entre $8^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ et $40^{\circ}\text{C}/\text{mm}$.

On observe les transformations sur le thermogramme.

La température du support, donnée par la soudure (c), est indiquée sur le thermogramme par des tops qui permettent de déterminer la température de la transformation à mieux que $0,5^{\circ}\text{C}$. Pour notre étude, cette sensibilité est suffisante.

Afin d'observer la fusion de la substance, on rompt le vide et on fait une rentrée d'azote juste avant la température de sublimation.

C. Etude du dépôt par diffraction des rayons X.

1) Chambre cylindrique intérieure à l'enceinte.

Un seul cliché peut être fait pour chaque dépôt puisque le film est contenu dans l'enceinte.

Le support est réchauffé jusqu'à la température θ à laquelle on désire identifier la structure du dépôt, puis refroidi à la température de l'azote liquide afin de fixer son évolution: les transformations étant toutes irréversibles, la structure obtenue à la température θ se conserve par refroidissement, ce que nous vérifions par l'enregistrement des courbes d'analyse thermique différentielle.

2) Chambre plane intérieure à l'enceinte.

Dans ce cas, plusieurs clichés peuvent être faits sur le même dépôt, les films, changés rapidement et développés en 15 secondes. Un cliché douteux peut être recommencé immédiatement. Le temps de pose est de 30 minutes.

On a une série de clichés à des températures diverses qui permettent de suivre les transformations de phase au cours du réchauffement.

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX

La provenance des différents produits utilisés est la suivante:

- a) l'eau: bidistillée, bipermutée sur quartz.
- b) l'acétamide: Produit ERBA "purissime"; température de fusion 82°C.
- c) l'ortho-crésol: Produit FLUKA "purissime"; température de fusion 30,5°C.
- d) le phénol: d'origine MERCK, distillé sur du zinc et sous argon sec; température de fusion 40,8°C.

A. NATURE DES DEPOTS OBTENUS A -190°C.

Nous avons étudié, par diffraction des rayons X dans la chambre cylindrique placée à l'intérieur de l'enceinte, la nature des dépôts obtenus par condensation de la vapeur sur un support maintenu à 183°K (-190°C), sous un vide de 10^{-1} mm de mercure.

Toutes les substances que nous avons étudiées, l'eau, l'acétamide, l'ortho-crésol et le phénol [32] présentent des clichés Debye-Scherrer caractéristiques d'une substance amorphe: des anneaux diffus qui montrent un maximum accusé de l'intensité pour un certain angle de diffraction θ_{rd} .

Nous présentons les différents diagrammes Debye Scherrer obtenus (fig. IV.1). Remarquons que le

cliché de l'ortho-crésol amorphe présente plusieurs anneaux juxtaposés, d'intensités différentes (cliché 3 de la fig. IV.1).

Nous avons calculé les angles de diffraction approchés correspondants aux différents anneaux visibles et nous donnons la distance d qui correspond à ces angles par la formule de Bragg.

B. CRISTALLISATION A PARTIR DE LA PHASE VITREUSE.

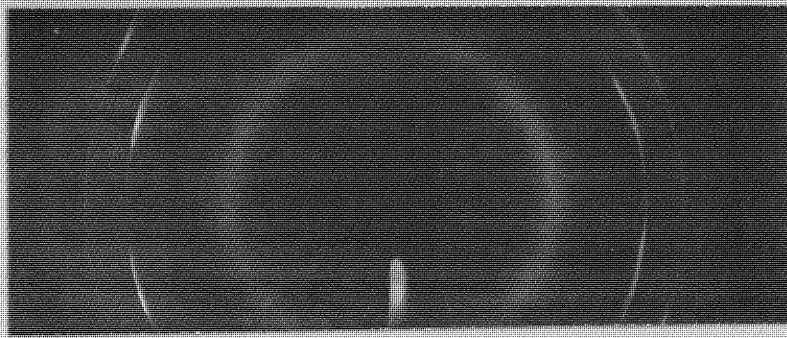
B.1 - Détection par l'analyse thermique différentielle.

Au cours du réchauffement, nous obtenons à l'enregistrement, des signaux exothermiques correspondants au dégagement de chaleur se produisant lors du passage d'une phase à l'autre. Les transformations sont irréversibles, aucun signal n'apparaît par un nouveau cycle de refroidissement et réchauffement.

Les transformations de l'état vitreux à l'état cristallin sont repérées par la température T_M correspondant au sommet du signal, donc, d'après KISSINGER [33] au maximum de la vitesse de réaction.

Pour tous les corps étudiés, la température T_M croît avec la vitesse de réchauffement. Afin de déterminer dans quelles limites se situe ce déplacement du signal de cristallisation, nous avons plus particulièrement étudié le phénomène dans le cas du phénol. Nous avons fait varier la vitesse de réchauffement de 5°C/mn à 40°C/mn et nous avons observé que la température T_M varie de 11°C entre ces vitesses limites.

Le déplacement du pic de transformation prouve que la cristallisation à partir de l'état vitreux se fait avec une énergie d'activation puisque la vitesse de la réaction dépend de la température. TURNBULL [5]



1 : G L A C E

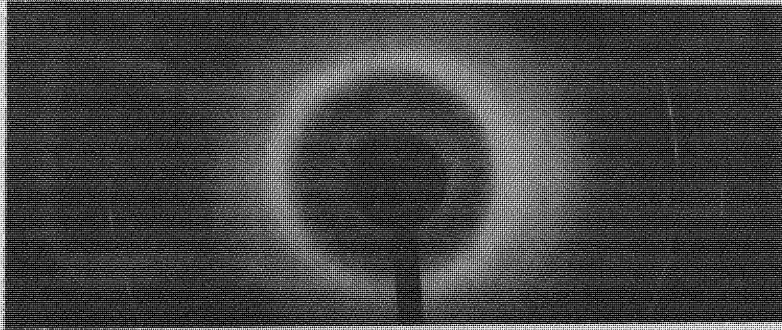
$$\theta_1 \neq 0,207 \text{ rd} - d \neq 3,6 \text{ \AA}$$

$$\theta_2 \neq 0,357 \text{ rd} - d \neq 1,95 \text{ \AA}$$



2 : A C E T A M I D E

$$\theta_{\text{rd}} \neq 0,21 - d \neq 3,8 \text{ \AA}$$

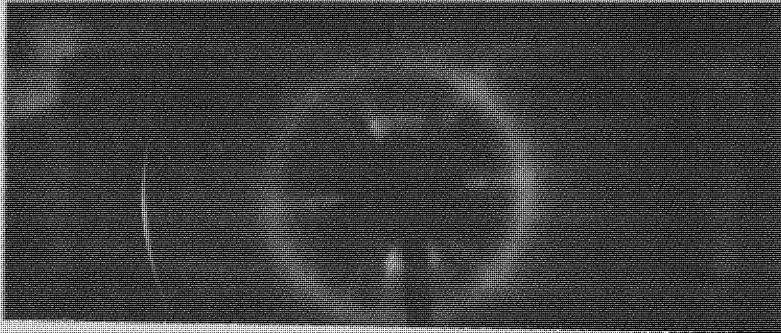


3 : O R T H O - C R E S O L

$$\theta_{1\text{rd}} \neq 0,17 - d \neq 4,5 \text{ \AA}$$

$$\theta_{2\text{rd}} \neq 0,226 - d \neq 3,5 \text{ \AA}$$

$$\theta_{3\text{rd}} \neq 0,27 - d \neq 2,9 \text{ \AA}$$



4 : P H E N O L

$$\theta_{\text{rd}} \neq 0,20 - d \neq 3,87 \text{ \AA}$$

FIG: IV.1

considère également la cristallisation d'une phase amorphe comme un processus se faisant avec une énergie d'activation.

KISSINGER donne une relation permettant de calculer l'énergie d'activation E^* de la réaction en fonction de la vitesse de réchauffement V et de la température de la transformation T_M .

$$\frac{\partial \log \frac{V}{T_M^2}}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = - \frac{E^*}{R}$$

Nous avons porté sur le tableau IV.1 les différentes températures de transformation T_{M_i} observées au cours des quelques expériences faites sur le phénol suivant les vitesses de réchauffement V . La courbe de la fig. IV.1 représente les variations de T_M en fonction de V . Nous avons également calculé les quantités V/T_M^2 (tableau IV.1 - dernière colonne). La courbe de la fig. IV.3 représente les variations de $\log \frac{V}{T_M^2}$ en fonction de $1/T$;

la pente de la droite obtenue nous donne une valeur de l'énergie d'activation de la réaction de l'ordre de $E^* = 14$ kcal/mole. La dispersion des résultats est trop grande pour nous donner une meilleure précision.

Les variations assez grandes de la température T_{M_i} en fonction de la vitesse de réchauffement peuvent expliquer les différentes températures données par les auteurs pour la dévitrification de la glace [34][35][36], et la difficulté de définir en général une température fixe de dévitrification.

Nous donnons à titre d'exemple, des courbes d'enregistrement des signaux de cristallisation de la phase amorphe: pour le phénol nous avons représenté les trois courbes (a)(b)(c) sur la fig. IV.4.

La courbe (a) correspond à une vitesse de réchauffement de $40^\circ\text{C}/\text{mn}$, la courbe (b) à la vitesse

$t^{\circ}\text{C}$	$T_M^{\circ}\text{K}$	$10^3/T_M^{\circ}\text{K}$	$10^6/T_M^{\circ}\text{K}$	v	$10^4 v/T_M^2$
- 76°	196,2	5,097	25,79	4,67	1,204
- 75°	197,2	5,048	25,48	5	1,274
- 75,2	197,0	5,0764	25,77	6	1,546
- 74,5	198,7	5,03	25,4	7,5	1,905
- 72	201,2	4,975	24,8	9	2,232
- 73,8	199,4	5,015	25,08	11	2,76
- 74,35	198,85	5,029	25,29	12,9	3,26
- 71,8	201,4	4,965	24,65	13,3	3,26
- 70,8	202,4	4,94	24,44	14,4	3,52
- 70,5	202,7	4,92	24,2	14,7	3,56
- 70,3	204,9	4,93	24,43	15,4	3,76
- 68,9	204,3	4,895	23,92	15,4	3,68
- 71,5	201,7	4,96	24,6	16,1	3,96
- 69,2	204	4,9	24,08	17	4,09
- 70,	202,7	4,92	24,2	18	4,35
- 72,8	204,4	4,99	25,1	18	4,52
- 68,1	205,1	4,876	23,75	20	4,75
- 67	206,2	4,84	23,4	25,75	6,02
- 66,5	206,7	4,836	23,4	30,	7,02
- 68,1	205,1	4,876	23,75	35,2	8,36
- 64,9	208,3	4,8	23	40	8,97

Tableau IV.1
Cristallisation du phénol vitreux

Fig: IV-2

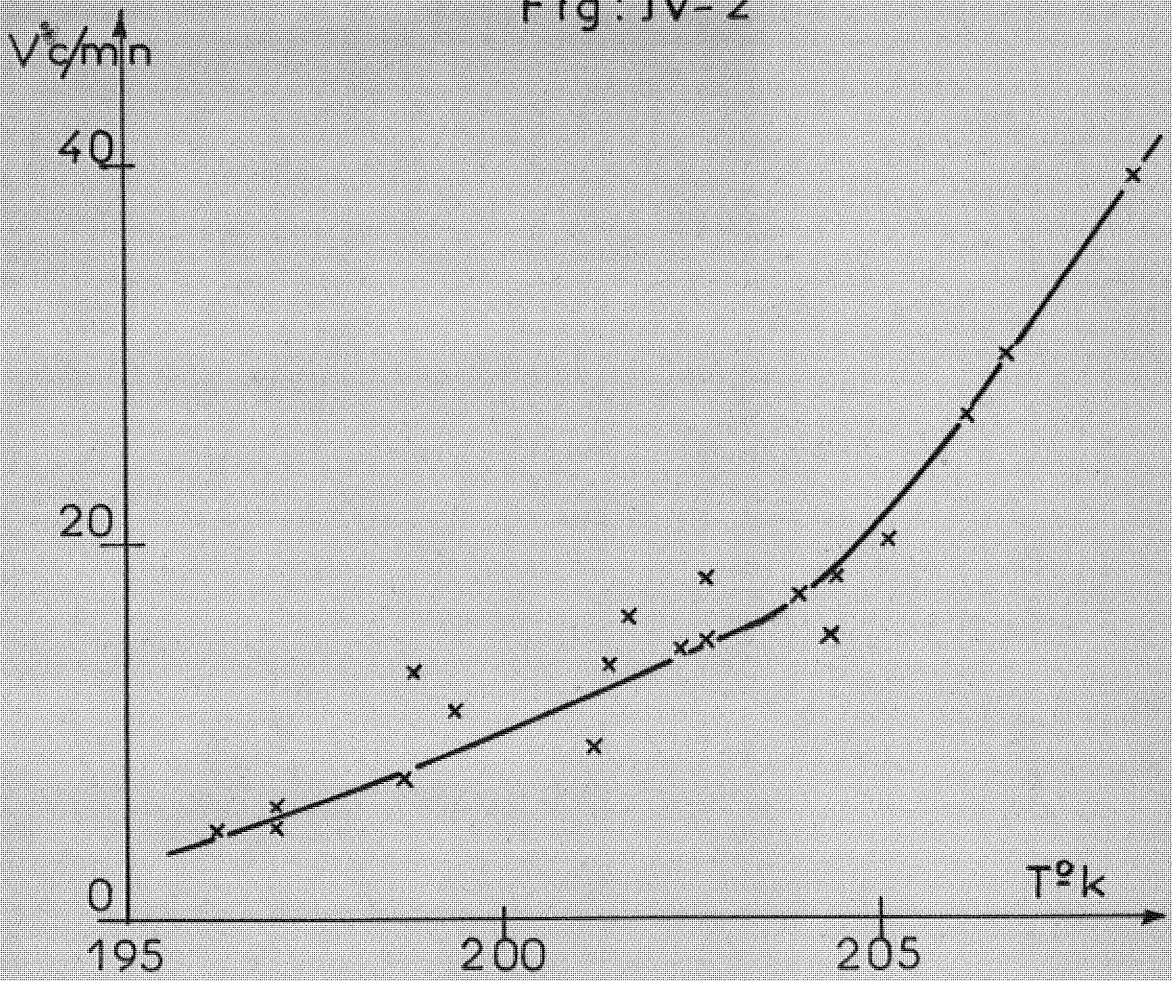


Fig: IV-3

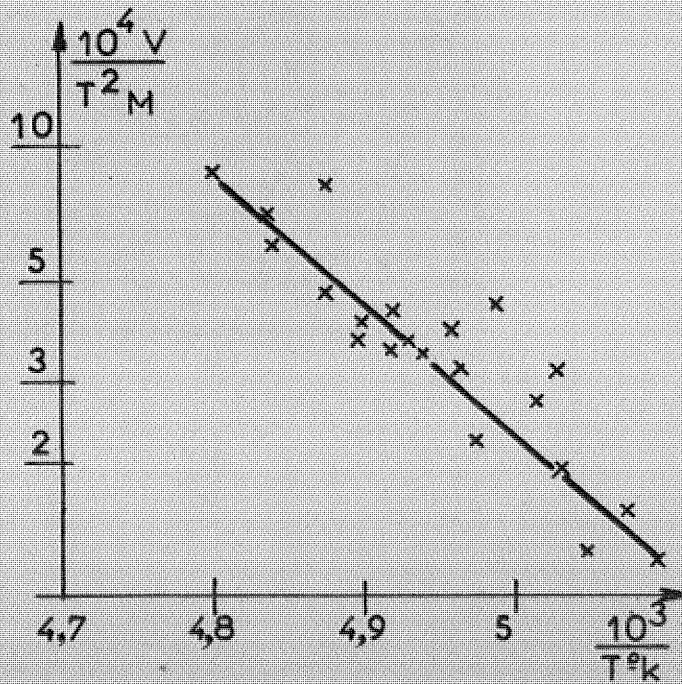


Fig: IV-4

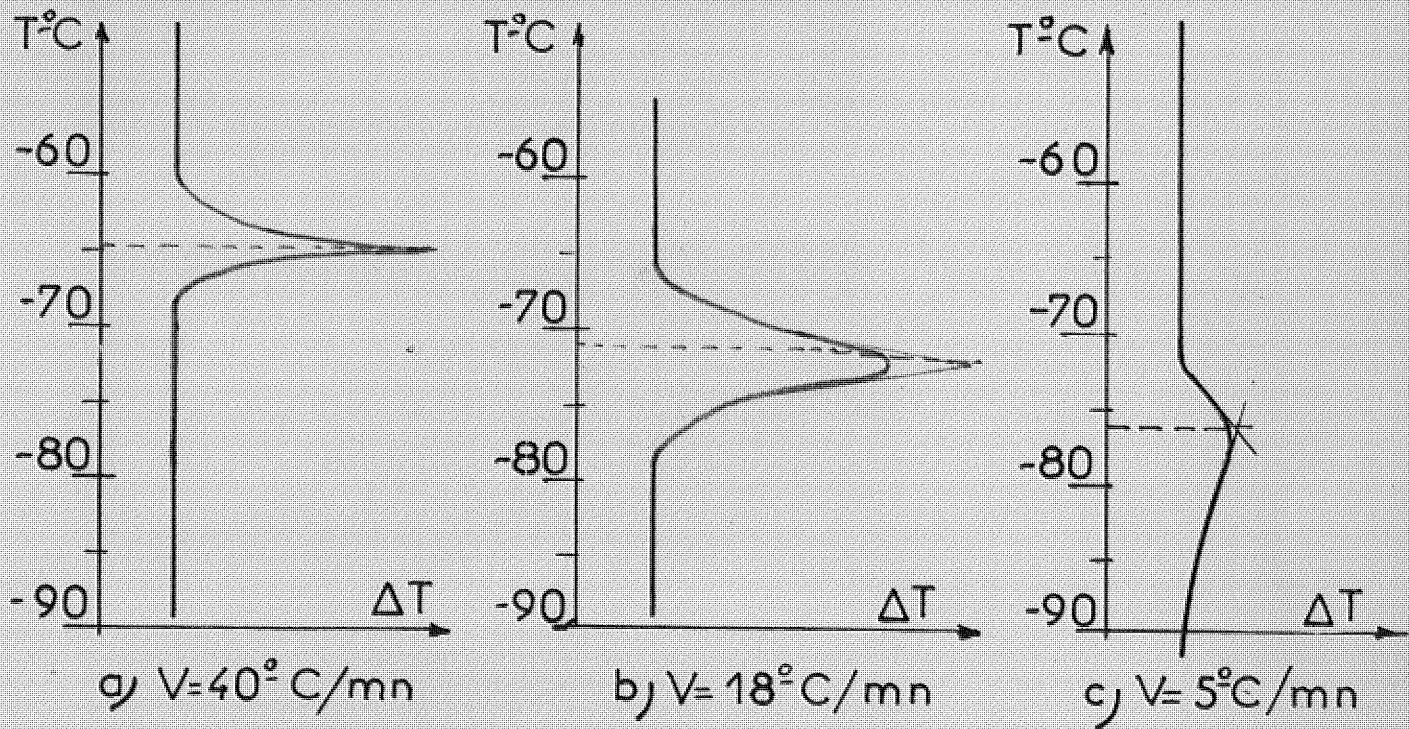


Fig: IV-5

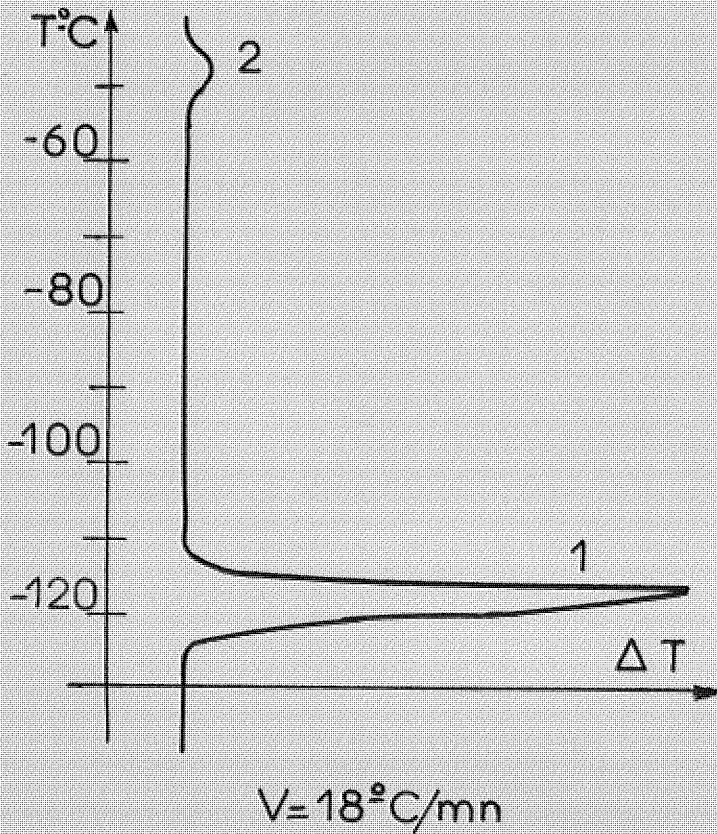


Fig: IV-6

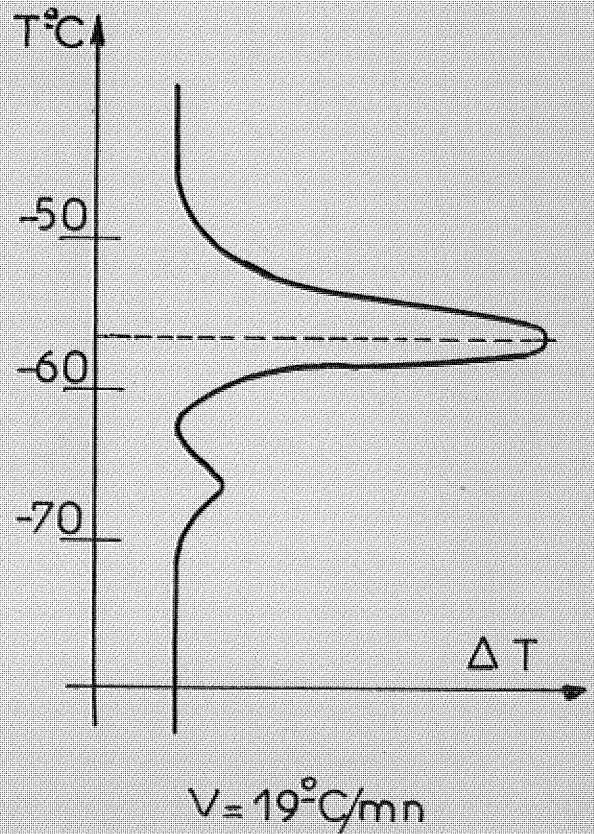


Fig: IV-7

$V = 30^{\circ}\text{C}/\text{mn}$

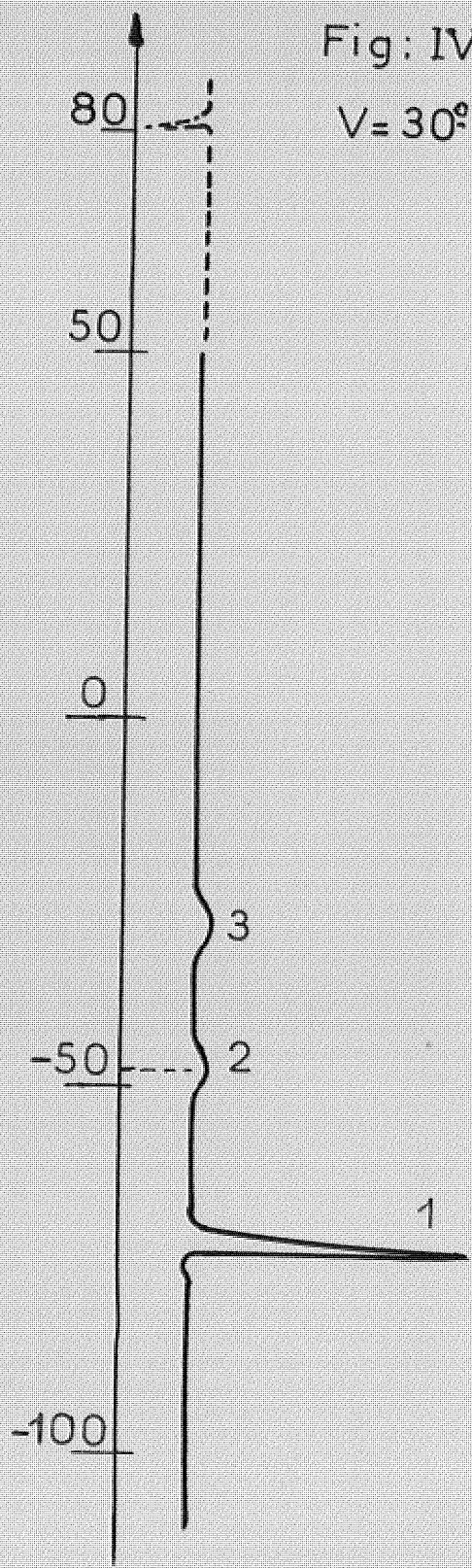


TABLEAU: IV-2

	T_M			T_E °K	T_F °K	$\lambda = \frac{T_E}{T_F}$
	5°C/mn	18°C/mn	39°C/mn			
Eau	-124°C (149°K)	-117°C 156°K)	—	373,2°K	273,2°K	1,36
Acétamide	-75°C (198°K)	-70,5°C (202,5°K)	—	495,2°K	354,7°K	1,39
Ortho crésol	-63°C (210°K)	-58°C (215°K)	—	464,7°K	303,6°K	1,53
Phénol	-76°C (197°K)	-69,5°C (203,5°K)	-65°C (208°K)	455,2°K	313,6°K	1,45

$V = 18^\circ\text{C}/\text{mm}$ et la courbe (c) à $V = 5^\circ\text{C}/\text{mm}$.

Pour l'eau la courbe de la fig. IV.5 correspond à une vitesse de $18^\circ\text{C}/\text{mm}$.

Pour l'ortho-crésol (fig. II.6) le thermogramme correspond à la vitesse de $19^\circ\text{C}/\text{mm}$ et pour l'acétamide (fig. IV.7), à une vitesse de l'ordre de $30^\circ\text{C}/\text{mm}$.

Les températures de dévitrification des différentes substances sont données dans le tableau IV.2. Nous avons également calculé le rapport $\lambda = T_E/T_F$ de la température d'ébullition à la température de fusion. D'après TURBULL [5] ce rapport indique la tendance d'une substance à passer à l'état vitreux par surfusion du liquide.

Les travaux de STAVELEY et Col. [37][38] sur des gouttelettes de carbures aromatiques (benzène..... toluène), d'hydrocarbures aliphatiques, d'ester.... ont montré la relation entre ce rapport λ et la facilité avec laquelle une substance est vitrifiable par surfusion.

Ce rapport permet de classer les substances:

$\lambda > 2$ vitrification aisée

$1,5 < \lambda < 2$ vitrification difficile

$\lambda < 1,5$ vitrification impossible

Les rapports λ des corps que nous avons étudiés ne sont pas élevés et correspondent aux corps non vitrifiables par surfusion du liquide. Nous pouvons en conclure que par condensation de vapeur on peut vitrifier des corps difficilement vitrifiables par surfusion. On peut donc espérer obtenir à l'état vitreux, sur un support refroidi à plus basse température, des corps dont le rapport $\lambda = T_E/T_F$ correspond à des valeurs encore plus faibles.

Dans les cas étudiés, la phase vitreuse se transforme toujours en phase cristalline. Pour deux substances, l'eau et l'acétamide, nous avons observé que la phase cristalline obtenue n'est pas la forme stable.

- Pour la glace, un deuxième signal (signal 2 sur la fig. IV.5), à une température de l'ordre de -55°C , indique un nouveau changement de structure; on observe ensuite à 0°C , la fusion de la phase stable.

- Pour l'acétamide, l'interprétation des thermogrammes est plus difficile. Outre le signal correspondant à la dévitrification, nous constatons la présence de deux signaux correspondant à des transformations lentes (signaux 2 et 3 sur la fig. IV.7) dont les positions et les formes varient d'une expérience à l'autre. Dans la plupart des cas, ils se situent à $-50^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ et à $-30^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

B.2 - Etude par diffraction des rayons X avec la chambre polaroïde.

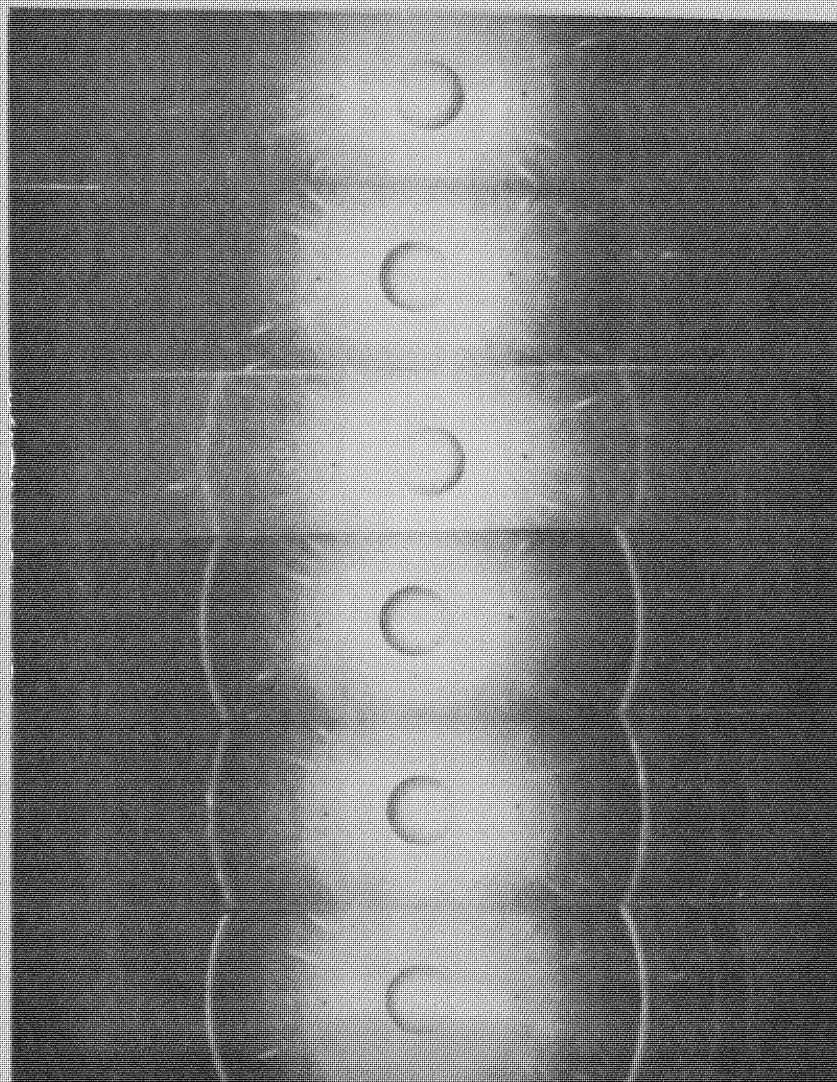
Pour préciser le mécanisme de la cristallisation et vérifier si les signaux détectés à l'analyse thermique différentielle indiquent des changements de structure, nous avons fait des clichés à différentes températures sur un même dépôt, au cours du réchauffement.

La chambre polaroïde située à l'extérieur de l'enceinte nous a permis très facilement cette étude:

Nous avons observé la cristallisation en phase stable à partir de l'état amorphe pour l'ortho-crésol et le phénol; pour l'eau et l'acétamide, le dépôt amorphe cristallise en une phase métastable. Les clichés Debye Scherrer montrent l'apparition et la disparition progressive des différentes raies et les variations relatives d'intensité. Les temps de pose sont de trente minutes. Nous avons rapprochés les différents clichés pour faciliter l'observation des raies.

La première série de clichés (fig. IV.8) représente la cristallisation de l'ortho-crésol amorphe.

ORTHO - C R E S O L



$T = 93^{\circ}\text{K} \quad (-180^{\circ}\text{C})$

$T = 207^{\circ}\text{K} \quad (-66^{\circ}\text{C})$

$T = 210^{\circ}\text{K} \quad (-66^{\circ}\text{C})$

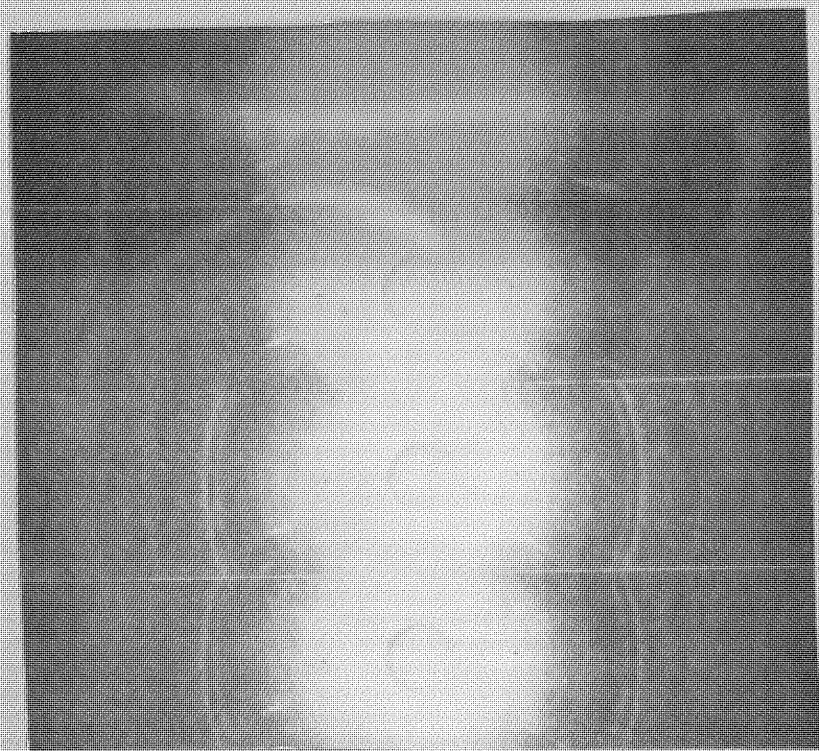
$T = 213^{\circ}\text{K} \quad (-58^{\circ}\text{C})$

$T = 220^{\circ}\text{K} \quad (-53^{\circ}\text{C})$

$T = 228^{\circ}\text{K} \quad (-45^{\circ}\text{C})$

FIG: IV.8

P H E N O L



$T = 93^{\circ}\text{K}$ (-180°C)

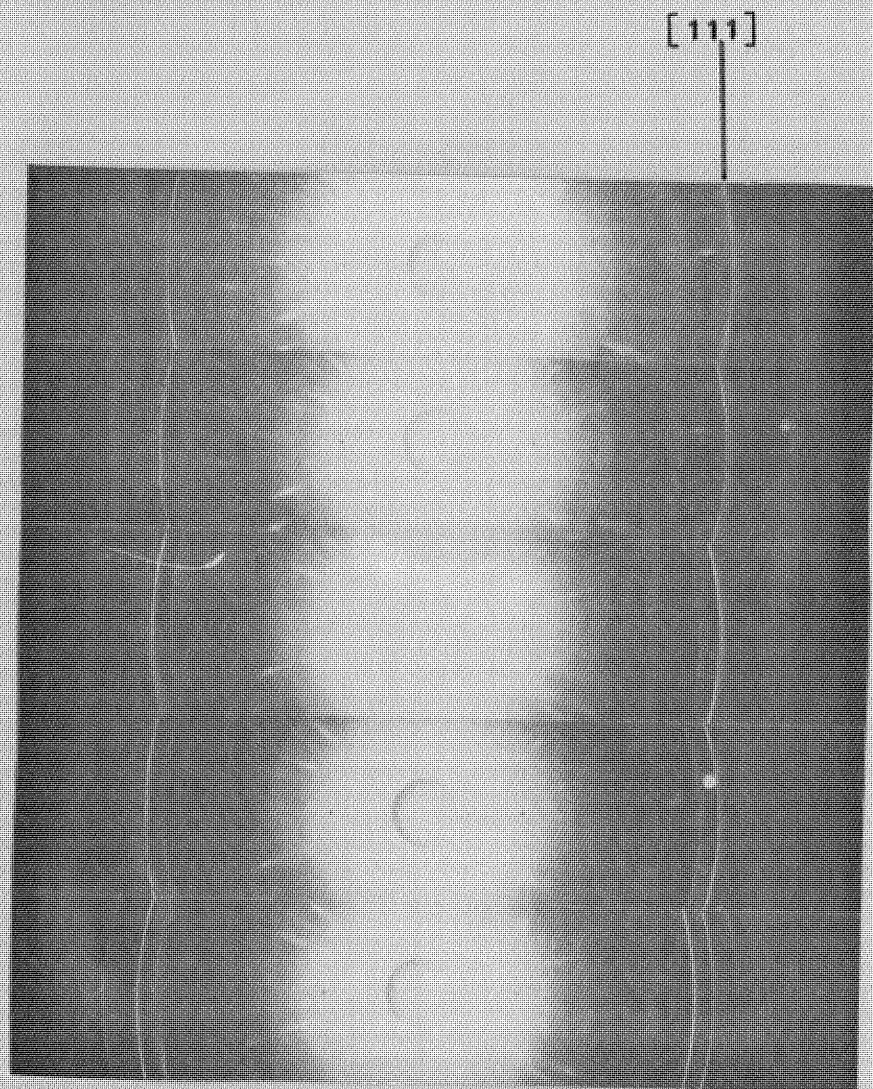
$T = 192^{\circ}\text{K}$ (-81°C)

$T = 213^{\circ}\text{K}$ (-66°C)

$T = 243^{\circ}\text{K}$ (-30°C)

FIG: IV.9

G L A C E



[111]

$T = 160^{\circ}\text{K} \quad (-113^{\circ}\text{C})$

$T = 173^{\circ}\text{K} \quad (-100^{\circ}\text{C})$

$T = 203^{\circ}\text{K} \quad (-70^{\circ}\text{C})$

$T = 211,5^{\circ}\text{K} \quad (-61^{\circ}\text{C})$

$T = 228^{\circ}\text{K} \quad (-45^{\circ}\text{C})$

[100]

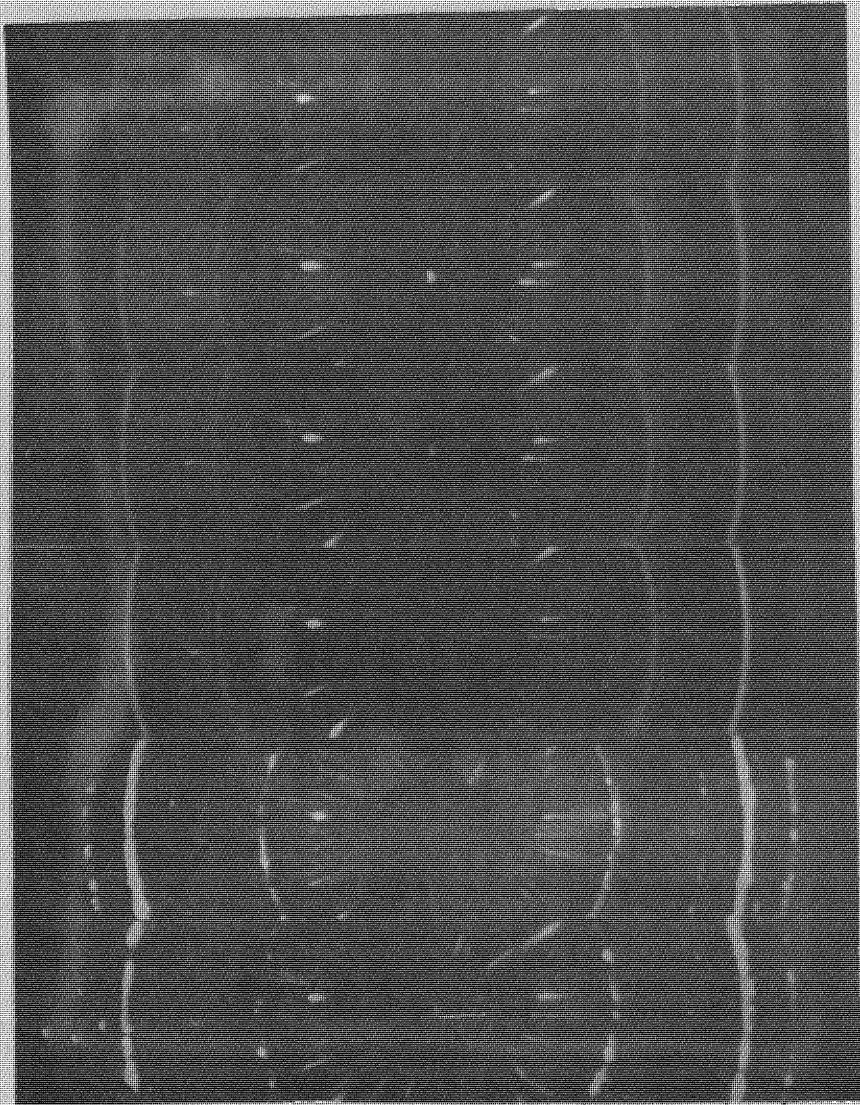
[00.2]

[10.2]

FIG: IV.10

ACETAMIDE

[110] [121] [220]
[111] [040]



T = 205°K (-68°C)

T = 215°K (-58°C)

T = 235°K (-38°C)

T = 255°K (-18°C)

T = 288°K (+15°C)

T = 323°K (+50°C)

[300]
[110] [113] [10.4]

FIG: IV.11

A partir du deuxième cliché la cristallisation commence. La netteté des raies se précise au cours du réchauffement (la nature du léger signal apparaissant à $-67,5^{\circ}\text{C}$ (fig. IV.6) n'a pu être précisée).

La seconde série de clichés (fig. IV.9) représente la cristallisation du phénol amorphe. Les deux premiers clichés sont faits sur le phénol amorphe. L'un à très basse température, l'autre juste avant la dévitrification (-81°C). Le troisième cliché représente l'état cristallin après la dévitrification. Aucun changement de structure n'est observé sur le dernier cliché.

La troisième série (fig. IV.10) représente les deux différents états cristallins de l'eau. Les clichés de l'état amorphe ont été supprimés; nous avons indexé pour plus de clarté la raie observée sur le premier cliché et les trois raies du dernier cliché en utilisant les calculs faits dans le paragraphe suivant.

D'après les auteurs, la première phase cristalline observée par cristallisation du dépôt amorphe est cubique diamant, la phase normale étant hexagonale. Nous remarquons que les raies $[10.0]$ et $[10.2]$ de la structure hexagonale apparaissent très progressivement tandis que la raie $[00.2]$ se substitue à la raie $[111]$ du cubique.

La quatrième série (fig. IV.11) représente la cristallisation de la phase amorphe de l'acétamide en deux phases successives de structure nettement différentes. Nous avons également indexé les raies principales des deux phases en supprimant les premiers clichés du dépôt amorphe. D'après les températures indiquées sur la figure, on remarque que la température de transition entre les phases se situe entre -18°C et $+15^{\circ}\text{C}$. D'autres séries de clichés non présentées ici, situent la transition le plus souvent aux environs de -35°C . La transition correspondrait donc au signal 3 du thermogramme de la fig. IV.7.

Les indications du thermogramme pouvaient nous faire supposer un changement de structure supplémentaire correspondant au signal 2. Sur toutes les expériences réalisées jusqu'à présent, aucun changement de structure n'a pu être décelé par l'étude aux rayons X, la nature de ce signal reste donc difficile à interpréter pour l'instant.

Deux structures étant connues pour l'acétamide, celle de la phase stable α et celle de la phase métastable β , obtenue par cristallisation du liquide surfondu, nous avons cherché à identifier les deux formes observées sur nos clichés; pour cela des diagrammes plus précis ont été réalisés dans la chambre cylindrique intérieure à l'enceinte (Chapitre III).

. B.3-Etude aux rayons X dans la chambre cylindrique,
des deux phases de l'acétamide et de la phase
"cubique" de la glace.

a) Acétamide:

Des clichés de Debye Scherrer ont été réalisés dans la chambre cylindrique à l'intérieur de l'enceinte (Chapitre III), sur les deux phases cristallines observées précédemment, avec un temps de pose de 2h30:

un cliché de la phase métastable à -60°C
(fig. IV.12).

un cliché de la phase stable à $+20^{\circ}\text{C}$
(fig. IV.13).

Sur ce deuxième cliché, nous remarquons que les raies ne sont pas d'intensité uniforme: elles paraissent ponctualisées. Cela est dû au fait que le dépôt se présente sous forme de gros cristaux. Nous observons en général cette ponctualisation si le dépôt subit la transformation de la phase β en phase α .

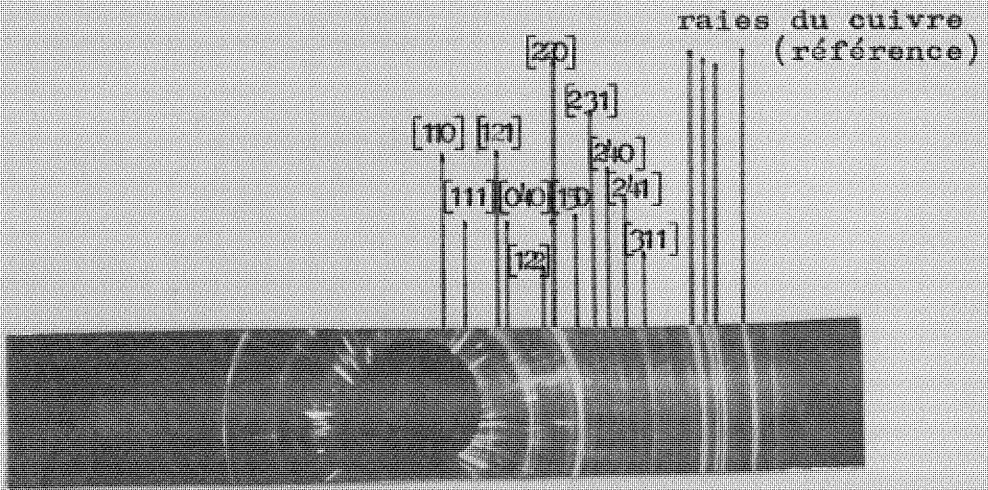


FIG: IV.12 - ACETAMIDE METASTABLE

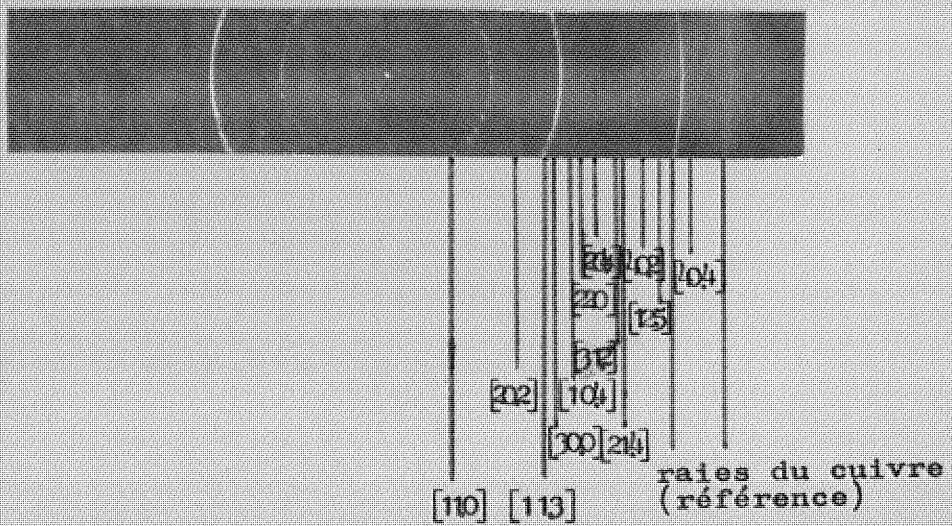


FIG: IV.13 - ACETAMIDE STABLE

Pour éviter les erreurs de mesures dues au décentrage éventuel de l'échantillon, le diamètre de la chambre est calculé sur chaque cliché, par référence aux raies du cuivre (support) et en utilisant la relation de Bragg.

Nous avons calculé d'autre part, d'après les résultats de SENTI et HARKER [24] et de HAMILTON [25], les diamètres des anneaux qui doivent apparaître sur le cliché si nous sommes en présence de la phase stable α ou de la phase métastable β (le rayon de la chambre intervenant à la fin du calcul de ces diamètres 2ℓ , ce mode de calcul présentait des avantages par rapport au calcul des distances réticulaires d à partir des mesures faites sur le cliché).

Sur les tableaux IV.3 et IV.4, nous avons porté les quantités 2ℓ calculées d'après les structures connues et nous avons juxtaposé sur ces tableaux, les paramètres correspondants provenant de nos mesures. Nous donnons également, les intensités relatives des raies obtenues et les facteurs de structure correspondants donnés par les auteurs [24][25]. Aux d'erreurs d'expérience près, nous constatons que la phase métastable peut être identifiée à la phase β et que la forme cristalline obtenue par réchauffement de celle-ci est la forme α .

b) Glace:

Un cliché de la glace "cubique" a été réalisée à -80°C (fig. IV.14): trois raies caractéristiques de cette forme de glace sont visibles sur le cliché.

D'après les résultats de BLACKMAN et LISGARTEN [39], le paramètre de la maille cubique diamant de la glace est $a = 6,351 \text{ \AA}$. Nous avons calculé à l'aide de ce paramètre les distances réticulaires des premières raies [111], [220], [311], caractéristiques de la glace cubique diamant. Les calculs effectués d'après notre cliché

Acétamide - Forme β orthorhombique

Indices h k l	d Å [25]	F _{hkl} préssumé	2 θ mm calculé	2 θ mm mesuré	Intensité
110	7,185	45	14,9	15	assez intense
111	5,87	30	18,9	18,5	faible
121	5,05	31	21,5	21,75	intense
040	4,75	150	22,6	22,75	assez intense
122	3,679	60	29,2	29	faible
220	3,5925	196	30	30	intense
150	3,413	70	31,7	31,5	faible
231	3,135	41	34,4	34	faible
240	3,003	36	36	35,5	faible
241	2,865	35	37,8	38	faible
311	2,103	33	44	44	faible

Tableau IV.3

Acétamide. Forme α stable rhomboédrique

Indices h.k.l.	d Å [24]	$[F_{h.k.l}]^2$ préssumé	2θ mm calculé	2θ mm mesuré	Intensité
11.0	5,7	14,8	19,46	19	intense
20.2	3,993	2,4	28	27,5	faible
11.3	3,55	37,7	31,6	31,25	intense
30.0	3,302	7,5	33,7	33	faible
10.4	3,192	7,8	35,3	35	faible
22.0	2,87	17,9	39,25	39	assez intense
20. $\bar{4}$	2,787	2,6	40,3	40	faible
31.2	2,545	3	44	43	faible
21.4	2,503	6,1	44,9	44,5	faible
40. $\bar{2}$	2,325	14,9	48,5	47,5	faible
12.5	2,189	11,5	51,5	51	faible
40,4	1,996	10,5	57	56,5	faible
33.3	1,755	9,0	65,5	65,0	faible
21.7	1,708	11,3	67	66,75	faible

Tableau IV.4

correspondent à ces distances aux erreurs d'expériences près (tableau IV.5). Nous avons également porté sur ce tableau les distances réticulaires des premières raies du système hexagonal.

Nous remarquons sur le cliché de la fig IV.14 un halo très nettement limité autour de la raie [111]. Les distances d [10.0) et d [10.1] sont sensiblement égales à celles correspondant aux raies limitant ce halo. D'autre part, on peut remarquer que les distances d [111] (cubique) et d [00.2] (hexagonal) sont pratiquement égales. Pour passer du système cubique diamant au système hexagonal il est nécessaire qu'il se produise des réarrangements spatiaux. On pourrait donc expliquer la présence du halo par un passage très progressif d'une structure à l'autre.

La glace vitreuse se transforme donc bien en glace cubique conformément aux résultats cités dans la littérature, la transformation en glace hexagonale semble ensuite se faire très progressivement; c'est d'ailleurs ce que nous avons remarqué dans l'étude par l'analyse thermique différentielle qui nous donne de façon générale un signal (signal 2 sur la fig. IV.4) de très faible amplitude qui peut ne pas apparaître de façon décelable dans certaines expériences, pour la transition cubique → hexagonal.

C. ETUDE DE L'INFLUENCE D'UN SUPPORT CRISTALLIN SUR L'OBTENTION DE LA PHASE AMORPHE ET SUR SA CRISTALLISATION.

Les phases amorphes que nous avons étudiées semblent se conserver indéfiniment dans cet état, à leur température d'obtention même dans des dépôts épais (1mm).

On peut se demander quelle est l'influence du support cristallin dans la formation de l'état amorphe.

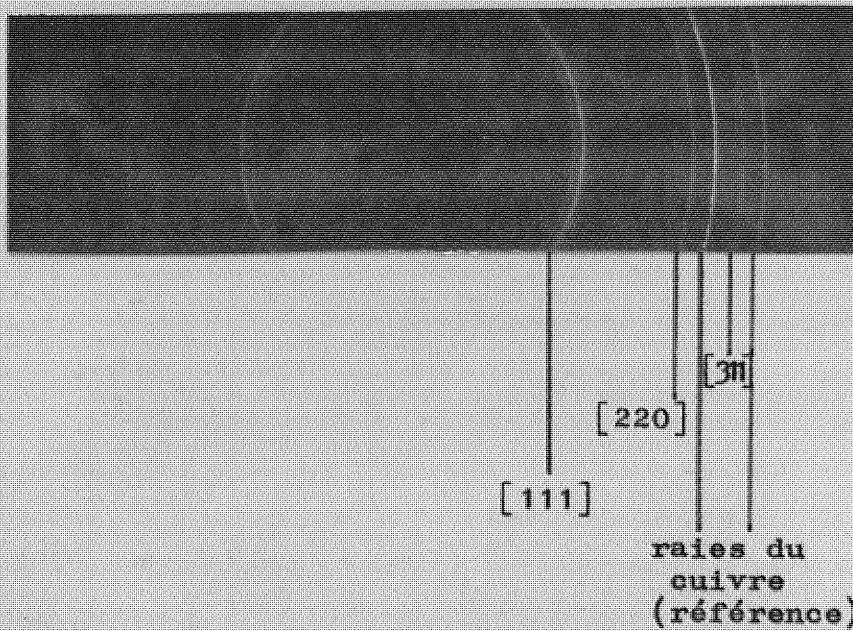


FIG: IV.14 - FORME CUBIQUE DE GLACE

Indices hkl cubique	$d_{[39]}^{\circ \text{Å}}$	$d_{\text{mesure}}^{\circ \text{Å}}$	Indices [hkl] hexa- gonal	$d_{[39]}^{\circ \text{Å}}$
[111]	3,667	3,69	([100] [002] [101]	3,891 3,666 3,596
[220]	2,255	2,271	[110]	2,246
[311]	1,915	1,9015	([103] [112]	2,061 1,916

TABLEAU: IV.5

A cet effet, nous avons réalisé une série d'expériences de la façon suivante:

On effectue un premier dépôt, dont on étudie la transformation cristalline à l'analyse thermique différentielle, puis on abaisse à nouveau la température du support à sa valeur minimale, ce qui conserve la phase cristalline puisque les transformations sont irréversibles; on vérifie alors la structure par diffraction de rayons X à l'aide de la chambre polaroïde. Puis dans les conditions opératoires habituelles, on effectue un deuxième dépôt qui se superpose au premier et que l'on étudie à l'analyse thermique différentielle, avec la même vitesse de réchauffement que le premier dépôt.

L'observation des thermogrammes nous indique si le deuxième dépôt est partiellement ou totalement amorphe.

Dans le cas d'une substance cristalline possédant plusieurs phases, on utilise successivement ces différentes formes cristallines comme support et des clichés de diffraction des rayons X permettent de déterminer dans quelle phase se fait la cristallisation du deuxième dépôt amorphe.

Nous allons étudier ensemble le cas du phénol et de l'ortho-crésol qui donnent des résultats similaires puis séparément les cas de l'eau et de l'acétamide.

1) Cas du phénol et de l'ortho-crésol.

Rappelons que le dépôt amorphe de ces substances ne se transforme qu'en une seule phase cristalline.

Nous trouvons que le deuxième dépôt est totalement amorphe et qu'il se dévittrifie à la même température que le premier; les deux signaux de transformation sont identiques.

En effet, dans le cas de l'ortho-crésol, on peut voir fig. IV.15 les deux thermogrammes similaires que nous avons obtenus:

- le thermogramme (a) représente la cristallisation du premier dépôt, le thermogramme (b) celle du deuxième dépôt.

- la faible différence qui existe entre les deux températures T_M de dévitrification n'est pas supérieure à la dispersion que l'on peut avoir d'une expérience à l'autre.

Pour ces deux corps, la présence du support cristallin, constitué par la phase stable, n'influence donc ni la formation de la phase amorphe ni sa transformation cristalline. Le support se comporte de façon neutre dans le sens de la cristallisation.

2) Cas de l'eau et de l'acétamide.

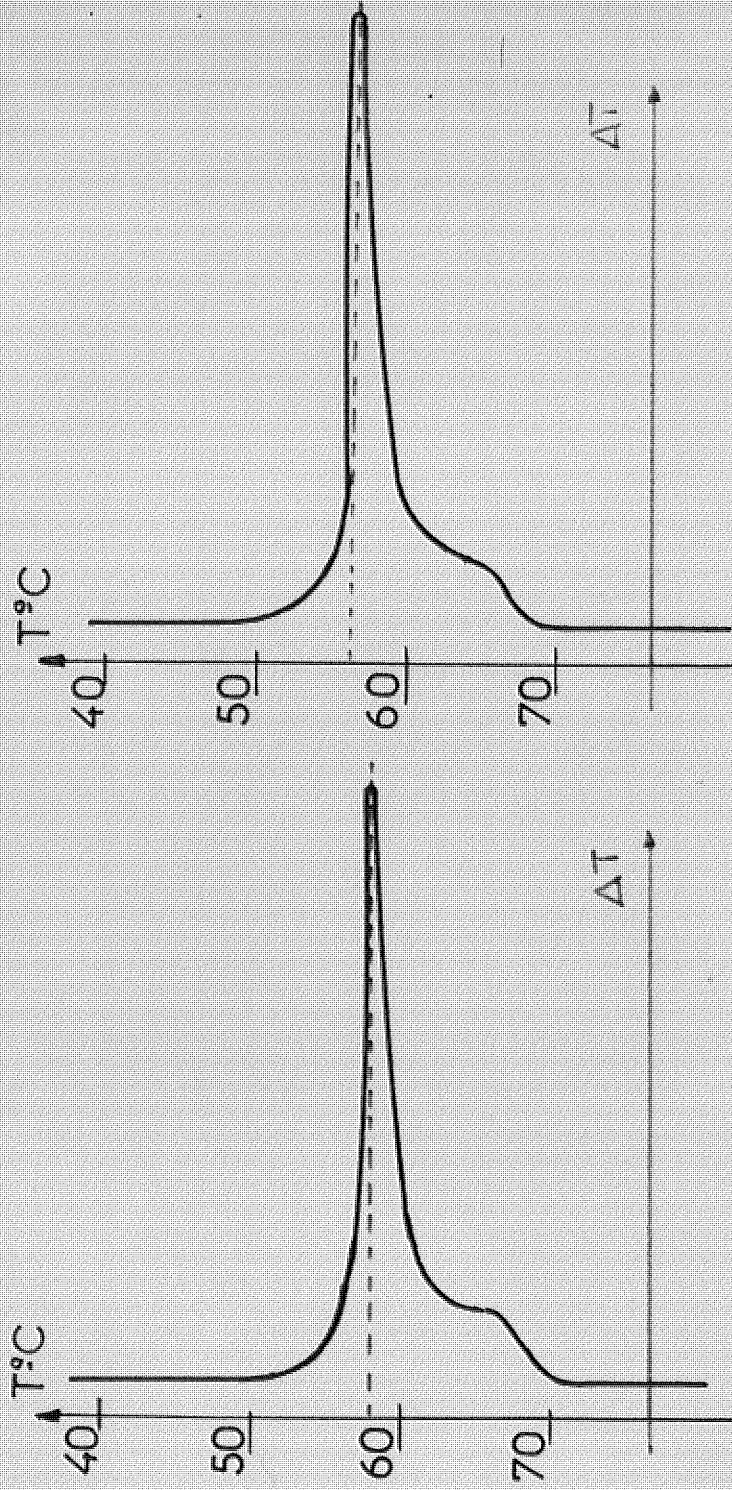
Nous avons vu que la phase amorphe de ces deux corps cristallisait soit en phase cubique puis en phase hexagonale pour la glace soit en phase β puis en phase α pour l'acétamide.

Nous allons considérer les deux cas suivants: dépôt de vapeur sur la phase cristalline métastable et dépôt de vapeur sur la phase cristalline stable.

a - Dépôt de vapeur sur la phase cristalline métastable.
(Phase cubique pour la glace, phase β pour l'acétamide).

On observe des phénomènes identiques aux précédents, c'est-à-dire que, en ce qui concerne la formation de la phase vitreuse et la cristallisation en phase métastable le deuxième dépôt se comporte exactement comme le premier. Les résultats sont vérifiés à l'analyse thermique différentielle et par diffraction des rayons X.

Fig: IV-15



a 1^{er} depot

b 2^e depot

b - Dépôt de vapeur sur la phase stable.

On peut se poser les questions suivantes: la phase stable provoque-t-elle la cristallisation du dépôt vitreux en phase stable, ou le nouveau dépôt cristallisera-t-il toujours sous forme métastable?

1) Cas de la glace:

Un premier cliché a été réalisé sur le premier dépôt réchauffé jusqu'à -23°C : la structure est hexagonale (fig. IV.6; cliché 1). On observe en effet la succession des trois raies caractéristiques $[10.0][00.2]$ et $[10.2]$.

Un deuxième dépôt est alors effectué sur le premier; après que l'on ait observé sa dévitrification à -120°C par l'analyse thermique différentielle, un cliché est réalisé à -86°C . On observe sur ce cliché une raie épaisse à l'emplacement de la raie $[00.2]$ de la phase hexagonale, tandis que les raies $[10.0]$ et $[10.2]$ sont pratiquement identiques à celles du cliché précédent; rappelons que la raie $[00.2]$ de la glace hexagonale est pratiquement confondue avec la raie $[111]$ de la forme cubique. D'autre part, on remarque le halo environnant la raie centrale (paragraphe B.3). On peut conclure de ces observations que le cliché indique la présence simultanée de la phase hexagonale du premier dépôt et de la phase cubique du deuxième dépôt dont la transformation hexagonale est déjà amorcée.

Le troisième cliché effectué à -23°C montre la structure hexagonale pour le dépôt qui a une épaisseur double; nous constatons que la largeur des raies $[10.0]$ et $[10.2]$ a nettement augmenté, le halo du cliché précédent a disparu.

En résumé, l'analyse thermique différentielle et la diffraction des rayons X semblent s'accorder pour prouver qu'une couche vitreuse déposée sur un support

cristallin hexagonal se transforme par échauffement d'abord en phase cubique et bien sûr, à une température supérieure, en phase hexagonale.

2) Cas de l'acétamide.

Sur un premier dépôt cristallin stable, le deuxième dépôt est vitreux et se transforme par échauffement en phase métastable. Nous donnons fig. IV.17 un exemple des clichés qui ont été réalisés (les clichés étant peu intenses nous donnons un schéma annexe représentant la position des raies des différentes structures).

Le cliché 1 est effectué sur le dépôt stable chauffé jusqu'à +25°C. Une deuxième couche est alors déposée: elle se dévitriifie à -70°C.

Le cliché 2 pris à -65°C montre la présence de la phase métastable β . Sur la photo la raie [121] apparaît très faiblement, la raie [220] étant confondue avec la raie [11.3] de la phase stable.

Le cliché 3 pris après réchauffement jusqu'à +25°C montre la structure stable des deux couches superposées. On voit nettement maintenant la raie [11.0] qui n'apparaissait pas sur les clichés précédents. Ce dernier résultat montre que la forme β s'est transformé en α .

Toutefois on constate que la transformation métastable-stable du deuxième dépôt peut se faire à une température légèrement inférieure à celle du premier dépôt. La différence des températures observées ne semble pas supérieure à la dispersion des résultats signalés précédemment.

En résumé, il semble que la présence de la phase cristalline stable sur le support n'influence pratiquement pas la transformation cristalline de la phase vitreuse.

Ces différentes expériences montrent la neutralité du support cristallin et que, à ces températures, la diffusion dans ces solides moléculaires se fait très lentement.

CRISTALLISATION DE LA GLACE AMORPHE SUR UN
SUPPORT DE GLACE HEXAGONALE

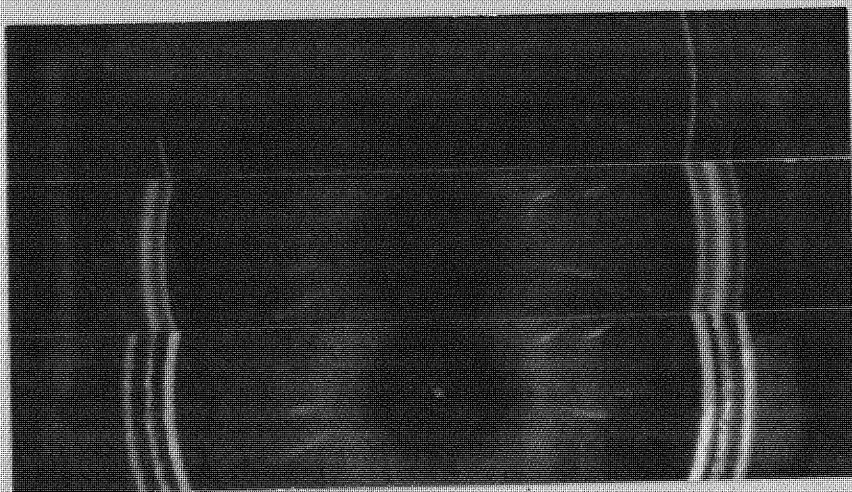


FIG: IV.16

- 1 ((()))
10.0 10.2
00.2
- 2 ((()))
111
- 3 ((()))
10.0 10.2
00.2

CRISTALLISATION DE L'ACETAMIDE AMORPHE SUR
UN SUPPORT D'ACETAMIDE STABLE

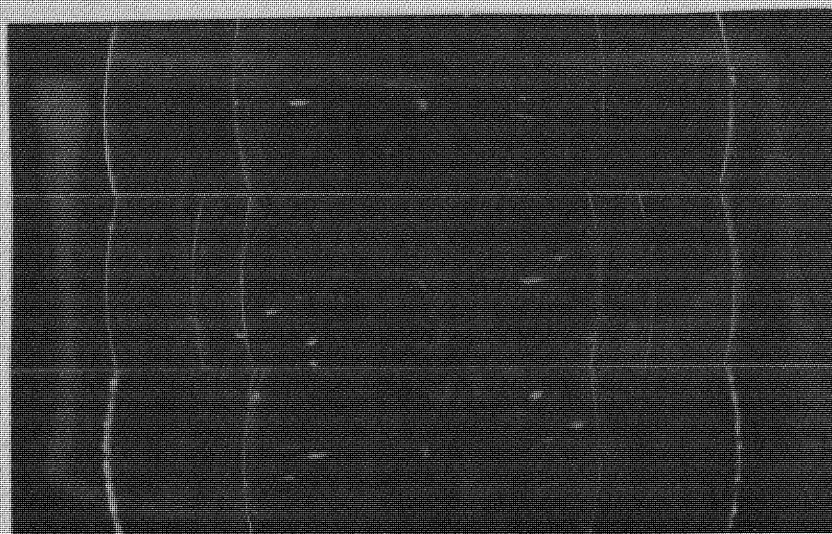


FIG: IV.17

- 1 ((()))
11.3 11.0
- 2 ((()))
220 121
- 3 ((()))
11.3 11.0

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons contribué à la mise au point d'une méthode qui permet d'étudier les changements de phase par analyse thermique différentielle et de détecter parallèlement les changements de structure par diffraction des rayons X. Les substances moléculaires sont déposées sur un support refroidi à -190°C en couches de l'ordre du dixième de millimètre. Le dispositif très sensible d'analyse thermique différentielle, nous a permis de suivre toutes les transformations. Nous avons pu confirmer l'existence de la glace vitreuse et de sa transformation en glace cubique.

Nous avons étudié l'influence de la vitesse de réchauffement sur la température T_M de la dévitrification du phénol vitreux, mis en évidence précédemment au laboratoire [32]. Nous avons trouvé que T_M pouvait varier de 11°C entre les vitesses limites, ce qui nous donne des indications sur la cinétique de la dévitrification.

Pour la première fois à notre connaissance, nous avons obtenu de l'acétamide et de l'ortho-crésol amorphes. Nous avons pu établir les conditions d'apparition de ces phases et donner un ordre de grandeur de leurs températures T_M de cristallisation, à savoir:

- $58^{\circ}\text{C} < T_M < 62^{\circ}\text{C}$ pour l'ortho-crésol
- $70^{\circ}\text{C} < T_M < 75^{\circ}\text{C}$ pour l'acétamide

Par cristallisation de la phase amorphe, l'ortho-crésol s'est toujours transformé en phase stable.

L'acétamide amorphe cristallise en une phase métastable que nous avons identifiée à celle qui fond à $70,5^{\circ}\text{C}$. Cette forme métastable β se transforme en phase α

à une température assez variable de l'ordre de -30°C .

L'état cristallin du support ne semble pas avoir d'influence sur la formation du dépôt amorphe et sur les transformations cristallines ultérieures.

Des substances difficilement vitrifiables par surfusion du liquide, peuvent ainsi être obtenues à l'état vitreux par condensation de la vapeur. En condensant sur un support refroidi à plus basse température (celle de l'hélium liquide par exemple) il devrait être possible de vitrifier des substances de plus haute symétrie.

Cette méthode peut donc être intéressante en vue d'une étude systématique de l'état vitreux.

Parmi les perspectives possibles, il serait évidemment intéressant de connaître la structure à courte distance de ces divers corps vitreux, l'analyse du spectre de diffraction des rayons X par ces corps, devrait permettre une telle étude; en effet, dans le cas de corps monoatomiques, la transformée de Fourier d'un tel spectre donne la fonction de répartition radiale selon la formule [40]:

$$r [\sigma(r) - \sigma(0)] = 2 \int_0^{\infty} s i(s) \sin 2\pi s r ds$$

où r est la distance entre l'origine et le point d'observation

σ_0 la densité d'atomes à l'origine

σ_r la densité d'atomes à la distance r

$i(s)$ étant l'intensité pour un module s du vecteur de diffusion ($s = \frac{2 \sin \theta/2}{\lambda}$, θ étant l'angle de diffusion).

Cependant, dans le cas de corps moléculaires, l'interprétation des résultats de diffraction des rayons X

présente de très grandes difficultés. Ces résultats dépendent en effet, d'une part de la corrélation angulaire entre les molécules (corrélation non négligeable pour des corps solides vitreux) et d'autre part, des liaisons intermoléculaires qui, modifiant la carte de densité électronique, ne permettent pas dans les calculs, d'utiliser les facteurs atomiques habituels.

Cependant, dans le cas de l'eau, où le carré du facteur atomique de l'hydrogène est très faible devant celui de l'oxygène, on peut espérer obtenir des renseignements valables en utilisant la méthode de calcul réservée aux corps monoatomiques. Un tel travail a été par ailleurs entrepris en collaboration entre la laboratoire de Minéralogie-Cristallographie (M. BONDOT) et notre laboratoire (N.T. LINH, H. JAMET).

Après résolution des diverses difficultés expérimentales, en particulier, la nécessité de l'augmentation de l'épaisseur du dépôt amorphe, on peut espérer obtenir bientôt les premiers résultats.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. VOLMER - Kinetik der Phasenbildung. Dresden und Leipzig, (1939), p. 200-205.
- [2] I. STRANSKI et D. TOTOMANOV - Z. Phys. Chem. (A) (1933), 163, p. 399.
- [3] L.S. PALATNIK et V.S. ZORINE - Zhur. Fiz Khim (1959) 33, p. 1859.
- [4] J.D. MACKENZIE "Modern Aspect of the vitreous state" London Butterworths (1960), p. 1.
- [5] D. TURNBULL et M.H. COHEN - "Modern Aspect of the vitreous state" London Butterworths (1960), p. 38
- [6] W. KAUZMANN - Chem. Rev. (1948), 43, p.219.
D.J. DENNEY - J. Chem. Phys. (1959) 30, p. 159.
- [7] G. TAMMANN-"Aggregat Zustände" Leipzig (1922).
- [8] M. VOLMER - "Kinetik der Phasenbildung" Steinkopf Leipzig (1939).
- [9] M.B. HILLIG et D. TURNBULL - J. Chem. Phys. (1956) 24, p. 914.
- [10] M. VOLMER et M. MARDER - Z. Phys. Chem. (1931) 154 A, p. 97.
- [11] A. DEFRAIN - Bull. Soc. Sci. de Bretagne (1964) 39, p. 17.
- [12] L. BOSIO, A. DEFRAIN, I. EPELBOIN - J. Phys. Radium (1966) 27, p. 61.
- [13] W. BUCKEL et R. HILSCH - Z. für Physik (1954) 138, p. 109.
- [14] W. BUCKEL et W. GEY - Z. für Physik.(1963) 176, p. 336-3
- [15] P.W. BRIDGMAN - Phys. Rev. (1935) 48, p. 893.
- [16] A. JAYARAMAN, W. KLEMENT, R.C. NEWTON et G.C. KENNEDY J. Phys. Chem. Solids (1963) 24 p. 7.
- [17] P.W. BRIDGMAN - Proc. an. Acad. Arts Sc. (1912) 47, p. 44 - J. Chem. Phys. (1935) 3, p. 597 - J. Chem. Phys. (1937) 5, p. 964.

- [18] J.E. BERTIE, L.D. CALVERT et E. WHALLEY - Canad. J. (1964) 42, n°6, p. 1373.
- [19] KAMB - Sciences (1967) 150, N° 3693, p. 205.
- [20] P.W. BRIDGMAN - Proc. Am. Acad. (1916) 32, p. 91-116.
- [21] P.W. BRIDGMAN - Proc. Am. Acad. (1938) 72, p. 227-268.
- [22] F. KORBER - Z. Phys. Chem. (1913) 82, p. 45.
- [23] O. HASSEL et N. LUZANSKI - Z. Phys. Chem. (1929) 3B, p. 282.
- [24] F. SENTI et D. HARKER - J. Am. Chem. Soc. (1940) 62 p. 2008.
- [25] W.C HAMILTON - Acta Crystal (1965) 18, 5, p. 866-70
- [26] P.W. BRIDGMAN - Phys. Rev. (1914) 3, p. 126.
- [27] G. TAMMANN - "Kristalliserung und Schmelzen" Leipzig (1903), p. 267.
- [28] L. DEFFET - Bull. Soc. Chem. Bulg. (1940), 49, n°10 p. 223.
- [29] G. TAMMANN - Z. Phys. Chem. (1909) 69, p. 569-584.
Z. Phys. Chem. (1910) 75, p. 75-80.
- [30] P.W. BRIDGMAN - Proc. Am. Acad. Sc. (1915) 51, p.55
- [31] N.A. PUSCHIN et J.V. GREBENSCHTSCHIKOV Z. Phys. Chem. (1924), 113, p. 57-58.
- [32] A. DEFRAIN, N.T. LINH - C.R. Acad. Sc. (1966) p. 1336.
- [33] H.E. KISSINGER - J. Research Natl. Bur Standards (1956) 57, N°4, p. 217-221.
- [34] J.A. Mc MILLAN et S.C. LOS - Nature (1965) 206 p. 806-7.
- [35] R.H. BEAUMONT, H. CHIARA et J.A. MORRISON - J. Chem. Phys. (1961) 34, p. 1456.
- [36] L.G. DOWELL et A.P. RINFRET - Nature (1960) 188 p. 1144-8
- [37] H.J. DE NORDWALL et L.A.K. STAVELEY - J. Chem. Soc. (1954), p. 222.
- [38] D.G. THOMAS et L.A.K. STAVELEY - J. Chem. Soc. (1952) p. 4592.
- [39] M. BLACKMAN et N.D. LISGARTEN - Proceed Roy. Soc. (1957) 239, p. 93-107
- [40] H. CURIEN - J. de Chimie Physique (1964) 61, p. 92.

Je tiens à exprimer ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur H. CURIEN qui a bien voulu m'accueillir dans le troisième Cycle de Minéralogie Cristallo-graphie.

Ce travail a été effectué dans le Groupe de Recherche de Monsieur I. EPELBOIN, Directeur de Recherche au C.N.R.S.. Monsieur I. EPELBOIN m'a toujours dirigée et éclairée de ses conseils et je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

Je suis très obligée à Monsieur A. DEFRAIN, Maître de Recherche au C.N.R.S., qui m'a constamment guidée avec bienveillance et qui a orienté mon travail vers l'étude des substances moléculaires.

Je tiens à remercier Monsieur BONDOT, Maître Assistant à la Faculté des Sciences, qui a bien voulu me donner quelques conseils pour les perspectives possibles de l'étude des substances amorphes par diffraction des rayons X.

Je remercie Monsieur N.T. LINH qui m'a aidée tout au long de ce travail et grâce auquel j'ai pu utiliser l'appareillage expérimental qu'il avait mis au point.

Je remercie aussi tous les Chercheurs et Techniciens du Laboratoire de Physique des Liquides et d'Electrochimie pour la sympathie dont ils m'ont entourée et pour l'aide qu'ils m'ont apportée.