

N° d'ordre : 652

50376

1990

339

50376

1990

339

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

SCIENCES DES MATERIAUX

par



Mohammed l'Hassane LAHLAOUTI

## CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES PHYSIQUES DE L'HYDRAZINE ET DES MELANGES HYDRAZINE -EAU

Soutenu le 19 Décembre 1990 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président :	Monsieur H. FONTAINE	Professeur, UST Lille Flandres Artois
Rapporteurs :	Monsieur J. LEFEBVRE	Professeur, UST Lille Flandres Artois
	Monsieur H.A.J. OONK	Professeur, Univ. d'Utrecht (Pays Bas)
Examineurs:	Madame M.T. COHEN-ADAD	Professeur, Univ. Claude Bernard(Lyon)
	Monsieur J.M. LEROY	Professeur, UST Lille Flandres Artois
Directeur de thèse:	Monsieur J.C. DAMIEN	Maître de Conférence, UST Lille Flandres Artois

*A mes parents*

## **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé à l'université des sciences et techniques de Lille Flandres Artois dans le laboratoire de "Dynamique et structure des matériaux moléculaires"(U.A.801) que dirigent Messieurs les professeurs R.FOURET et H. FONTAINE. Je les remercie de m'avoir accueilli dans le laboratoire et de l'intérêt constant qu'ils ont porté à ce travail.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur le professeur H.FONTAINE pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury qui examinera mon travail.*

*Je tiens à remercier Monsieur J.C. DAMIEN ,maître de conférence, de m'avoir fait profiter de son expérience de grande qualité et de l'aide constante et efficace qu'il n'a cessé de m'apporter dans la conduite de ce travail.Sa compétence, ses critiques, ses suggestions et sa disponibilité m'ont toujours été très précieuses.Je lui suis extrêmement redevable et tiens à lui exprimer toute ma gratitude.*

*Je remercie Messieurs les professeurs H.A.J OONK de l'université d'Utrecht(Pays Bas) et J. LEFEBVRE de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.Ils ont accepté d'être rapporteurs de cette thèse .J'en suis très honoré et je les prie de trouver ici l'expression de toute ma gratitude.*

*Que Madame le professeur M.T COHEN-ADAD de l'université Claude Bernard (Lyon) et Monsieur le professeur J.M LEROY fassent partie de mon Jury me fait particulièrement honneur et je les en remercie vivement.*

*Monsieur M.FOULON, maître de conférence, m'a fait profiter de ces compétences en A.E.D et en résolution de structure cristallographique.Monsieur Y. GUINET, maître de conférence, a porté un intérêt constant à ce travail.Les discussions que j'ai pu avoir avec eux ont toujours été fructueuses et je tiens à les remercier et à leur exprimer ma reconnaissance.*

*Monsieur M.MULLER, ingénieur, s'est chargé avec compétence de la fabrication de tous les échantillons utilisés en Diffusion Raman et en Diffraction des rayons X, il m'a souvent aidé à mieux préparer les mélanges étudiés et les échantillons utilisés en A.E.D. Ses remarques et ses suggestions m'ont toujours été utiles. Je le remercie vivement et je tiens à lui exprimer toute ma gratitude.*

*Que tous les collègues du laboratoire soient remerciés pour leur contribution, d'une manière ou d'une autre, à ce travail.*

*Un grand merci à Monsieur RAFFAUD pour la réalisation parfaite des dessins de ce mémoire et à Monsieur FAUQUEMBERGUE pour la reproduction de cette thèse.*

**Table des  
Matières**



<b><u>Introduction</u></b>	<b>5</b>
<b>Chapitre I : <u>Etude en Diffraction des Rayons X</u></b>	
A) Dispositifs expérimentaux utilisé	11
B) Structure de l'hydrazine	
1) Fabrication du monocristal	
2) Résolution de la structure	
a) Résultats expérimentaux	
b) Symétrie moléculaire et liaisons hydrogène	
C) Structure du monohydrate d'hydrazine	23
1) Résultats antérieurs	
2) Nouvelle étude à T = 130 K	
D) Conclusion 1	33
<b>Chapitre II : <u>Etude en Analyse Enthalpique Différentielle</u></b>	
A) Principe et dispositif expérimental	35
1) L'Analyse Enthalpique Différentielle	
2) Fonctionnement de l'appareil et étalonnage	
B) Résultats expérimentaux	45
1) Etudes antérieures	
2) Etude actuelle	
C) Analyse des transformations obtenues par abaissement de température (paramètre vitesse de refroidissement)	49
1) Etude du monohydrate d'hydrazine	
2) Etude du mélange $(N_2H_4)_{0.4}(H_2O)_{0.6}$	
D) Analyse des transformations obtenues par élévation de température (paramètre vitesse de chauffe)	61
1) Etude du mélange $(N_2H_4)_{0.4}(H_2O)_{0.6}$	
2) Etude du mélange $(N_2H_4)_{0.214}(H_2O)_{0.786}$	
3) Etude du mélange $(N_2H_4)_{0.2}(H_2O)_{0.8}$	
E) Etude en réchauffement en fonction de la vitesse de trempe	77
1) Monohydrate d'hydrazine $(N_2H_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$	
2) Mélange $(N_2H_4)_{0.4}(H_2O)_{0.6}$	
a) Vitesse de chauffe V = 40 K/mn	
b) Vitesse de chauffe V = 10 K/mn	
3) Mélange $(N_2H_4)_{0.214}(H_2O)_{0.786}$	
4) Mélange $(N_2H_4)_{0.2}(H_2O)_{0.8}$	
F) Influence du temps de recuit	95
1) Mélange $(N_2H_4)_{0.4}(H_2O)_{0.6}$	
a) Tr = 146 K	
b) Tr = 171 K	
2) Monohydrate d'hydrazine	
G) Conclusion 2	100



### Chapitre III : Etude en Diffusion Raman

A) Rappels théoriques et dispositif expérimental	101
1) Effet Raman	
2) Caractéristiques de la liaison hydrogène	
3) Facteur de dépolarisation	
4) Description du dispositif expérimental : le spectromètre Raman	
B) Résultats expérimentaux	115
1) Spectre Raman de l'hydrazine pure $N_2H_4$	118
a) Phase liquide	
i) Mode de torsion	
ii) Modes de vibration de $NH_2$ (" <i>Bending-modes</i> ")	
iii) Mode de vibration de valence N-N	
iv) Mode de vibration de valence N-H	
b) Phase solide	
2) Spectres Raman du mélange $(N_2H_4)_{0.45}(H_2O)_{0.55}$	131
a) Phase liquide	
b) Phase solide	
c) phase trempée	
d) Refroidissement lent	
e) Analyse des transformations au réchauffement après une trempe rapide	
3) Spectres Raman du monohydrate d'hydrazine $(N_2H_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$	153
4) Cinétique des transformations de phase	164
a) Mélange $(N_2H_4)_{0.45}(H_2O)_{0.55}$	
i) Trempe à $Tr = 120$ K	
ii) Trempe à $Tr = 143$ K	
b) Monohydrate d'hydrazine $(N_2H_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$	
i) $T = 166$ K	
ii) $T = 153$ K	
C) Conclusion 3	188
<u>Conclusion</u>	189
<u>Bibliographie</u>	197

# **Introduction**

Une étude, même partielle, des propriétés physiques de l'hydrazine et des mélanges hydrazine-eau est un sujet présentant a priori de l'intérêt de plusieurs points de vue différents:

\* Certains mélanges donnent des transitions vers des phases vitreuses par trempe thermique. Une bonne connaissance préalable des domaines d'existence des différentes phases de l'hydrazine et des conditions de cristallisation est évidemment nécessaire.

Certaines propriétés ont été mises en évidence antérieurement mais les études sont anciennes et souvent incomplètes, que ce soit en AED (Analyse Enthalpique Différentielle), en diffusion Raman ou en absorption Infrarouge.

\* Les calculs éventuels pour les approches théoriques seront a priori facilités par la simplicité de la molécule.

\* L'éventail des propriétés accessibles est assez large car les échantillons différents nécessaires en RMN, absorption Infrarouge, diffusion Raman, diffraction et diffusion des RX, ( et même neutrons car  $N_2D_4$  existe commercialement) peuvent être assez facilement obtenus.

\* Ce sujet s'insère en outre tout à fait bien parmi les centres d'intérêt du Laboratoire de Dynamique et Structures des Matériaux Moléculaires ( Transitions de phases, Cinétique de transformations, Dynamique moléculaire, Structures ...).

\* Un dernier aspect enfin, et non des moindres, mérite d'être signalé: l'hydrazine et ses dérivés présentent un intérêt industriel considérable.

Pour l'industrie chimique, en particulier, l'hydrazine est le point de départ essentiel pour de nombreuses synthèses.

Pour l'industrie spatiale, elle-même ou ses dérivés (UDMH, MMH) sont utilisés comme carburants pour les mouvements de satellites en orbite (projets Ariane ou Hermès).

Un travail de recherche centré sur l'étude d'une molécule de cette importance était donc a priori intéressant.

Ce mémoire est divisé en trois parties.



Dans la première partie, sont présentés les principaux résultats obtenus en diffraction des rayons X sur diffractomètre automatique.

Cette étude ne faisait pas explicitement partie des objectifs qui m'avaient été fixés au démarrage de ce travail de thèse.

Cependant, les informations nouvelles obtenues étaient implicitement importantes puisqu'elles permettaient d'éclairer voire d'orienter d'autres études entreprises avec d'autres techniques ou sur d'autres composés.

Je remercie Monsieur Michel FOULON de m'avoir autorisé à faire état dans ce mémoire des résultats qu'il a obtenus.

Il a paru utile de reprendre les collections de données et les affinements de structures pour les deux composés définis que sont l'hydrazine et le monohydrate d'hydrazine en utilisant les mesures obtenues en diffraction des rayons X sur diffractomètre automatique, a priori plus nombreuses et plus précises que celles qui étaient disponibles dans les études antérieures.

Le groupe de symétrie obtenu pour l'hydrazine ne correspond pas à celui jusqu'alors proposé dans la littérature.

Pour l'hydrazine comme pour le monohydrate d'hydrazine, la structure a été affinée à plusieurs températures et l'étude apporte des informations nouvelles sur les paramètres de la maille, la position des atomes d'hydrogène, la conformation moléculaire et les liaisons atomiques, en particulier sur les liaisons hydrogènes.

Dans la seconde partie sont présentés les résultats obtenus par les techniques d'Analyse Enthalpique Différentielle.

Nous avons en particulier repris et confirmé l'essentiel du diagramme binaire des phases en équilibre en complétant l'étude antérieure.

Notre étude a permis de mettre en évidence une nouvelle phase pour certains composés.

La suite de l'étude a porté essentiellement sur l'analyse des transformations des phases hors d'équilibre en fonction de plusieurs paramètres permettant de faire varier le traitement thermique auquel est soumis l'échantillon, comme la vitesse de trempe, la vitesse de réchauffement ou le temps de recuit.

Plusieurs mélanges, correspondant à des fractions molaires  $x$  différentes, ont ainsi été étudiés.

La dernière partie est consacrée aux résultats obtenus par une étude détaillée faite sur un spectromètre à diffusion Raman et portant sur plusieurs mélanges hydrazine-eau dans des phases différentes.

Les études antérieures en diffusion Raman et en absorption Infrarouge ont porté sur la mesure des fréquences et sur l'attribution des modes internes de la molécule d'hydrazine en phase liquide. Nous avons repris et complété ces études.

Une étude systématique de l'évolution du spectre Raman en fonction de divers traitements thermiques a également été faite.

Nous avons aussi réalisé une étude de la cinétique d'évolution de la phase obtenue après trempe rapide, en observant surtout les modifications des raies d'allongement de type N-H ou O-H.

Ce groupe de raies n'est pas le seul qui fasse apparaître des modifications avec le traitement thermique de l'échantillon.

Toutefois, dans cette région du spectre, les modifications sont vite apparues très caractéristiques et relativement importantes.

Nous avons en conséquence décidé de privilégier une étude approfondie portant sur une région limitée du spectre, plutôt qu'une étude plus superficielle sur un domaine plus étendu.

Il importe de signaler que:

le point de départ de ce travail a été une série d'essais préliminaires faits dans le Laboratoire de Recherche de la société NORSOLOR du groupe ORKEM, où nous avons été accueillis à plusieurs reprises et dont nous tenons à remercier le Directeur et le Personnel.

la plupart de ces études, initialement entreprises au Laboratoire sur des produits commerciaux, ont été reprises en utilisant des produits de grande pureté préparés pour nous dans le Laboratoire de Physico-Chimie minérale II (associé au C.N.R.S n°110) du Professeur COHEN-ADAD à l'Université Claude Bernard de LYON 1.

Nous avons noué avec cette équipe des relations importantes et durables.

La maîtrise technique, la connaissance des hydrazines [1], la disponibilité et l'ouverture d'esprit des chercheurs qui nous ont accueillis à Lyon, méritent d'être signalés.

la compréhension détaillée d'un certain nombre de thermogrammes a été grandement facilitée par des discussions très fructueuses avec des spécialistes de l'Université d'UTRECHT (NL) et en particulier avec le Professeur H. OONK.

Nous verrons que beaucoup de points restent encore à élucider, mais beaucoup d'autres seraient sans doute restés dans l'ombre sans ces remarquables collaborations.

CHAPITRE I

**Etude en Diffraction  
des Rayons X.**

### **A) DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX UTILISES**

Les expériences ont été faites sur un diffractomètre automatique Philips PW 1100 (*Fig I-1*). Le faisceau incident de rayon X monochromatique (raie  $K\alpha_1$ , longueur d'onde moyenne  $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ) est obtenu par réflexion sur une lame de graphite.

Un collimateur permet de limiter le diamètre du faisceau.

Un goniomètre permet de faire varier indépendamment quatre paramètres de rotation : trois d'entre eux concernant directement le cristal (angles  $\omega$ ,  $\chi$ ,  $\phi$ ), le dernier (angle  $2\theta$ ) est relatif au détecteur.

Ces rotations permettent de placer une famille de plans réticulaires (h, k, l) espacés de  $d_{hkl}$  en position de réflexion sélective d'angle  $\theta$  selon la loi de Bragg.

Toutes les études structurales et la plupart des études en diffusion Raman ont été effectuées à basses températures. Celles-ci sont obtenues à l'aide d'un appareil à flux gazeux Leybold-Heraeus. (*Fig I-2*)

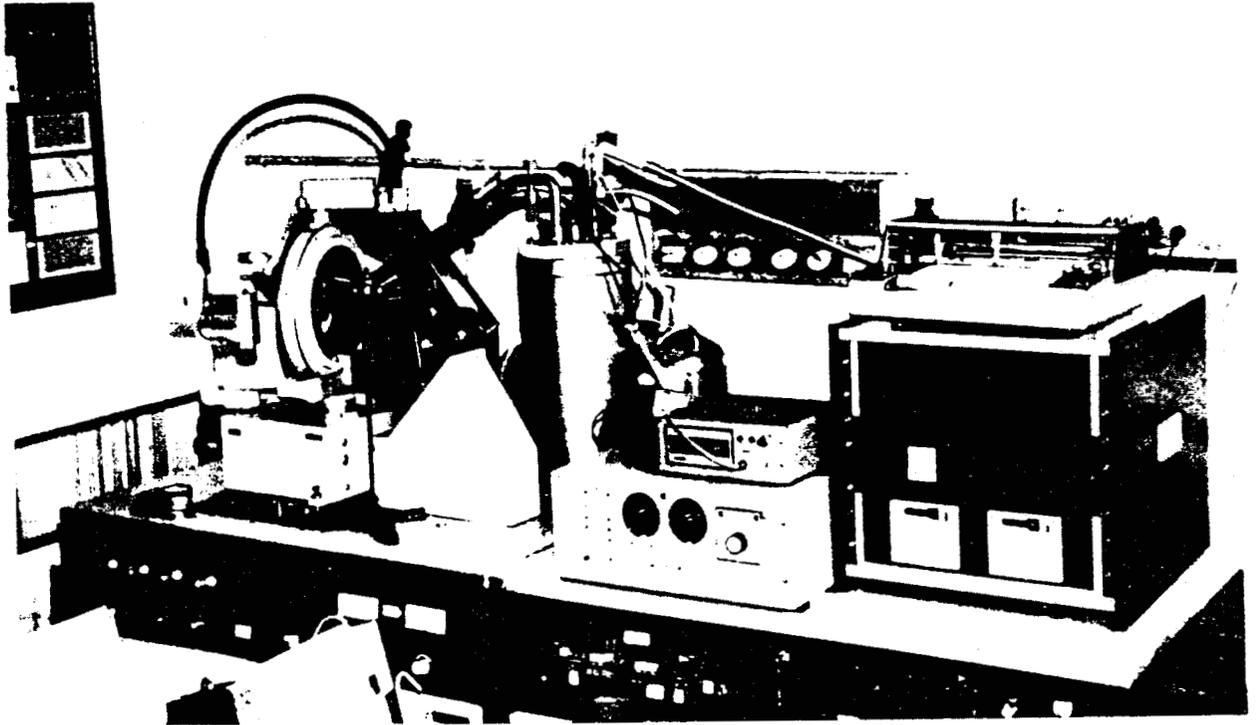
De l'azote froid et sec est obtenu par ébullition d'azote liquide dans l'évaporateur. Deux flux gazeux circulent dans une canne de transfert isolée thermiquement.

Le gaz froid est dirigé sur le cristal par l'intermédiaire du diffuseur. Pour éviter la formation de givre, on entoure ce jet froid par un jet coaxial d'azote à température légèrement supérieur à  $0^\circ\text{C}$ .

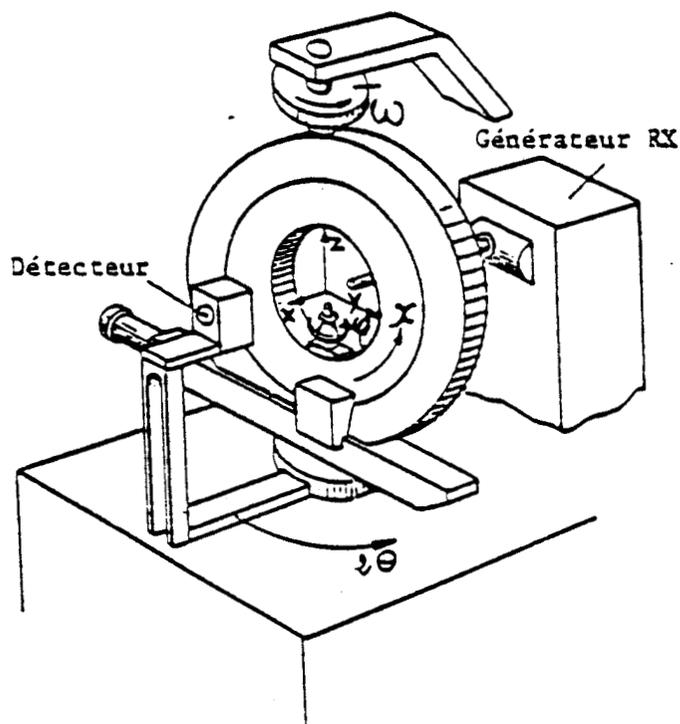
Ce système permet d'obtenir, sur l'échantillon, des températures comprises entre 90 et 310 K. On peut effectuer des trempes quasi-instantanées de l'échantillon étudié en plaçant celui-ci sous le flux gazeux régulé à la température à laquelle on veut faire la trempe.

### **B) STRUCTURE DE L'HYDRAZINE**

Dans la perspective d'avoir à mener une étude sur les propriétés physiques de l'hydrazine et des mélanges hydrazine-eau, il nous a paru utile de reprendre l'étude structurale de l'hydrazine afin de confirmer, compléter ou améliorer si possible les résultats trouvés antérieurement par Collin & Lipscomb [2].



Vue d'ensemble du dispositif diffractométrique



Les rotations  $\omega$ ,  $\chi$ ,  $\phi$

Goniomètre à quatre cercles.

Fig I-1

Cette étude ancienne, faite à  $T = 233 \text{ K}$ , indique que l'hydrazine cristallise dans un système monoclinique de groupe spatial  $P2_1/m$  avec deux molécules par maille ( $Z=2$ ).

Les paramètres de la maille sont:

$$a = 3.56 \text{ \AA} , b = 5.78 \text{ \AA} , c = 4.53 \text{ \AA} \text{ et } \beta = 109.5^\circ.$$

La liaison N-N de la molécule se trouve dans le plan miroir, la valeur de la distance N-N étant de  $1.46 \text{ \AA}$ .

Cette structure propose une configuration éclipsée de la molécule d'hydrazine dans le cristal.

L'évolution des techniques expérimentales de diffraction des rayons X et la possibilité de collecter les données à basse température ont permis d'avoir des informations plus précises sur la structure de la phase solide, sur la position des atomes d'hydrogène donc sur la symétrie moléculaire et sur les liaisons hydrogène.

### 1) Fabrication du monocristal:

Les différentes méthodes de fabrication d'un bon monocristal *in situ* ont été étudiées et adaptées au diffractomètre automatique par M. Muller [3].

L'hydrazine liquide utilisée est un produit commercial donné pur à 98%.

Ce liquide est introduit dans un tube de Lindeman de diamètre 0.3 ou 0.5 mm scellé sous vide.

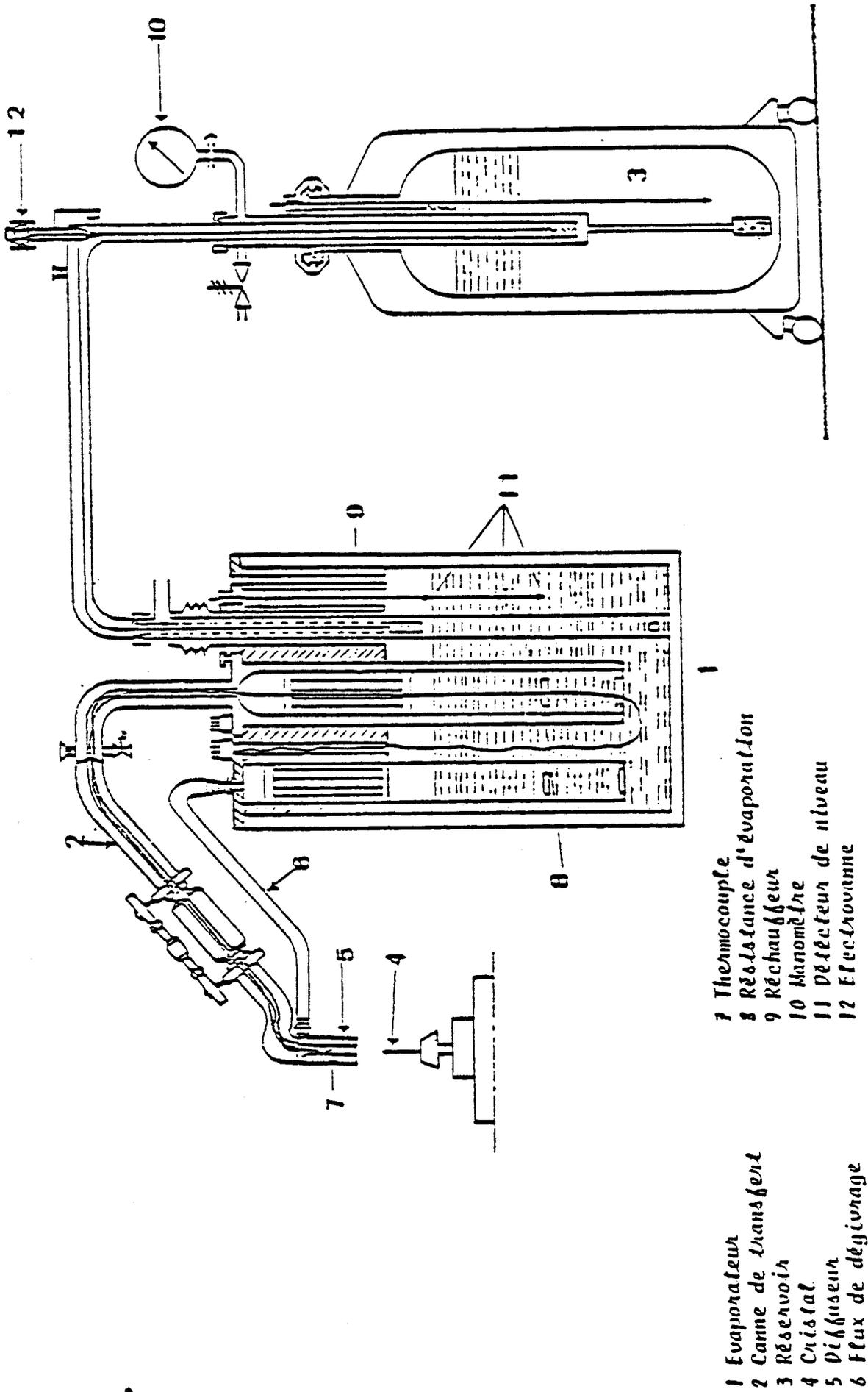
Ce tube est ensuite monté sur la tête goniométrique du diffractomètre automatique pour une fabrication *in situ* du monocristal au moyen d'un système cryogénique à flux gazeux.

Des conditions de cristallisation favorables sont obtenues en utilisant le gradient thermique qui existe entre les flux interne et externe d'azote gazeux réglés respectivement à 221 et 280 K.

La cristallisation se fait par déplacement du tube dans le gradient thermique et on peut observer à la lunette binoculaire la progression de l'interface solide-liquide.

Cette méthode nous a permis de nous rendre compte de l'importance de l'initiation de la cristallisation pour l'obtention d'un monocristal de bonne qualité.

Il est indispensable de pouvoir conserver un seul cristal et de le développer dans tout le tube.



- 1 Evaporateur
- 2 Canne de transfert
- 3 Réservoir
- 4 Cristal
- 5 Diaphragme
- 6 Flux de drainage

- 7 Thermocouple
- 8 Résistance d'évaporation
- 9 Réchauffeur
- 10 Manomètre
- 11 Détecteur de niveau
- 12 Electrovanne

Fig 1-2 : Chambre basse température

Le volume du cristal que nous avons utilisé a été estimé à  $60.10^{-3} \text{ mm}^3$ .

## 2) Résolution de la structure

### a) Résultats expérimentaux

Les résultats ont été obtenus en utilisant les méthodes d'enregistrement et de traitement classiques décrites dans la littérature [4 à 11].

Nous avons mesuré 1083 réflexions. Les intensités intégrées des raies de diffraction ont été mesurées par balayage  $\theta$ - $2\theta$  pour des largeurs de balayage (SWD) de  $1,60^\circ$  avec une vitesse (SPE) de  $0,06^\circ/\text{s}$ .

Toutes ces réflexions ont été corrigées du facteur de Lorentz et du facteur de polarisation. Le coefficient d'absorption linéaire de l'hydrazine pour la raie  $K\alpha$  du molybdène est faible et les corrections d'absorption à apporter aux intensités sont toujours négligeables et n'ont en conséquence pas été effectuées.

Les extinctions systématiques observées pour :

0 k 0 avec k impair

h 0 l avec h impair

sont différentes de celles proposées dans l'étude antérieure.

De ce fait, la liaison N-N ne peut pas se trouver dans le plan miroir du groupe spatial  $P2_1/m$  proposé [2] et par conséquent le paramètre de la maille doit être doublé dans la direction cristallographique a.

La présente étude effectuée à  $T = 150 \text{ K}$  permet de confirmer que l'hydrazine cristallise dans un système monoclinique de groupe spatial  $P2_1/a$  avec un plan de glissement parallèle à la direction cristallographique a. Le nombre de molécules par maille étant égal à 4.

Les paramètres de la maille sont à cette température :

$$a = 7.070(2) \text{ \AA}$$

$$b = 5.732(2) \text{ \AA}$$

$$c = 4.694(2) \text{ \AA}$$

$$\beta = 115.4(2)^\circ$$

avec un facteur de reliabilité  $R = 3.3\%$ ,  $R_w = 3.6\%$  et une densité résiduelle  $\rho < 0.15 \text{ e/\AA}^3$ .

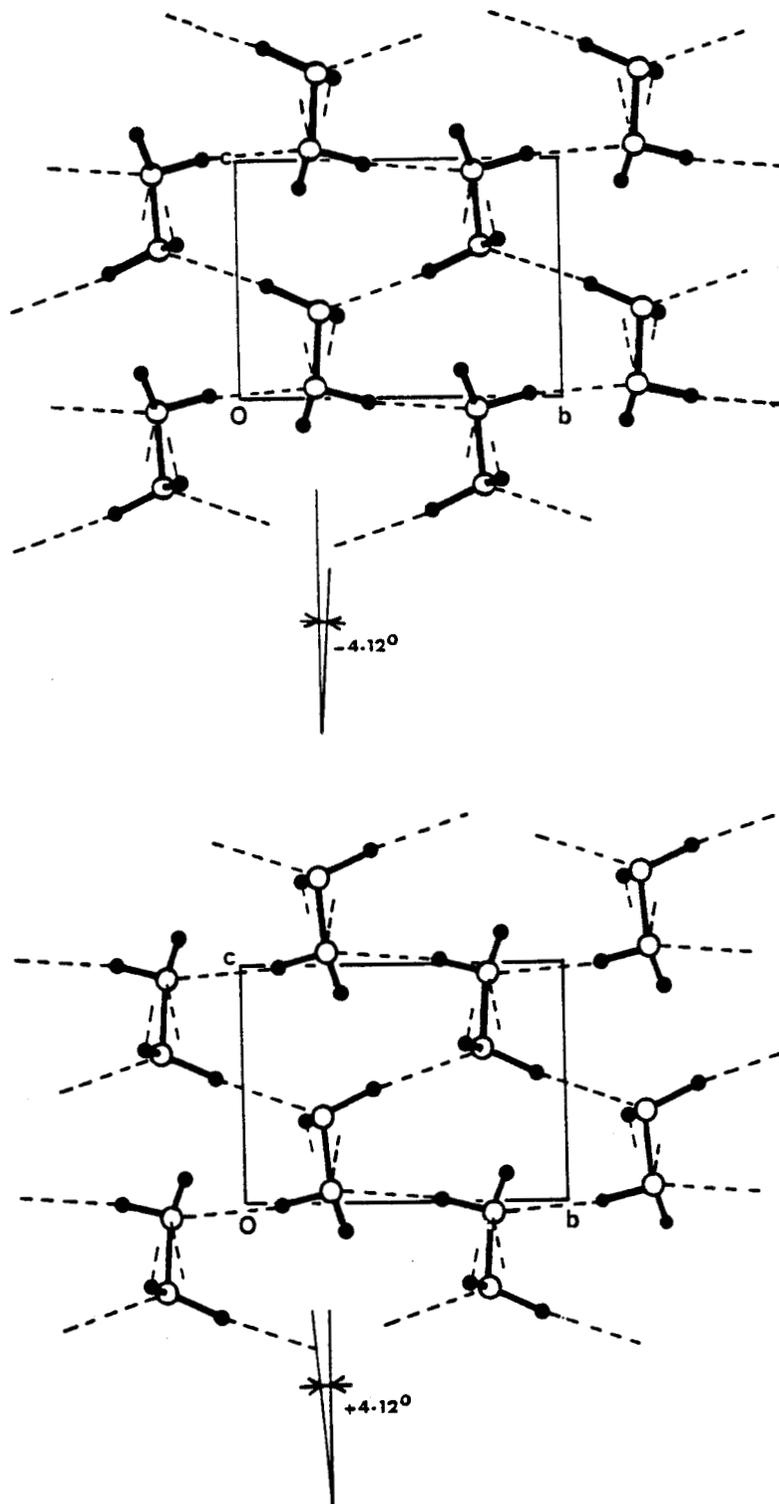


Fig I-3 : Inclinaison de la liaison N-N de + ou -  $4.12^\circ$  par rapport à l'axe c

Les positions des atomes d'azote sont telles que les liaisons N-N des molécules, approximativement parallèles à l'axe c, se trouvent légèrement inclinées d'un angle (+ ou -  $4.12^\circ$ ) par rapport au plan (a,c) à  $b/4$  et  $3b/4$  dans la maille (*Fig I-3*).

On a également suivi l'évolution des paramètres de la maille en fonction de la température (*Fig I-4*) et calculé le coefficient de dilatation  $\alpha$  qui est égal à  $2.57 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  dans l'intervalle de température [100 K, 220 K] alors que dans l'intervalle [220 K, 253 K] ce coefficient vaut  $3.32 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ .

Ainsi a, b, c décroissent avec la température mais on note un changement de pente pour les paramètres a et b vers  $T = 220 \text{ K}$ , comportement qui reste pour l'instant non expliqué; nous espérons que des études ultérieures en diffraction X ou par d'autres techniques expérimentales permettront de le clarifier ( existence ou non d'une transition de phase par exemple).

#### b) Symétrie moléculaire et liaisons hydrogènes.

On trouve une configuration décalée de la molécule.

L'angle de la rotation interne par rapport à la position éclipsée est de  $91(1)^\circ$ , donné par projection de Newman (*Fig I-5*).

Ce résultat est en parfait accord avec les calculs en mécanique quantique ( Penney & Sutherland) [30] ou avec quelques études en Diffusion Raman et Absorption Infrarouge (Yamaguchi et al.[33], Durig et al [36]) où il a été proposé pour la molécule d'hydrazine le groupe ponctuel  $C_2$ , mais il est en désaccord avec les conclusions données par Collin & Lipscomb où la configuration éclipsée de la molécule a été retenue ou avec certaines hypothèses faites dans quelques études spectroscopiques par Ziomek & Zeidler [35] qui proposent que la molécule d'hydrazine peut appartenir à l'un des groupes ponctuels suivants :  $C_{2h}$ ,  $C_{2v}$  et  $C_s$ .

La structure décalée de la molécule d'hydrazine est également en accord avec une intéressante étude comparative entre  $N_2H_4$  et  $N_2F_4$  (Durig & Clark) [12] où ils concluent que les deux molécules appartiennent au même groupe ponctuel  $C_2$ .

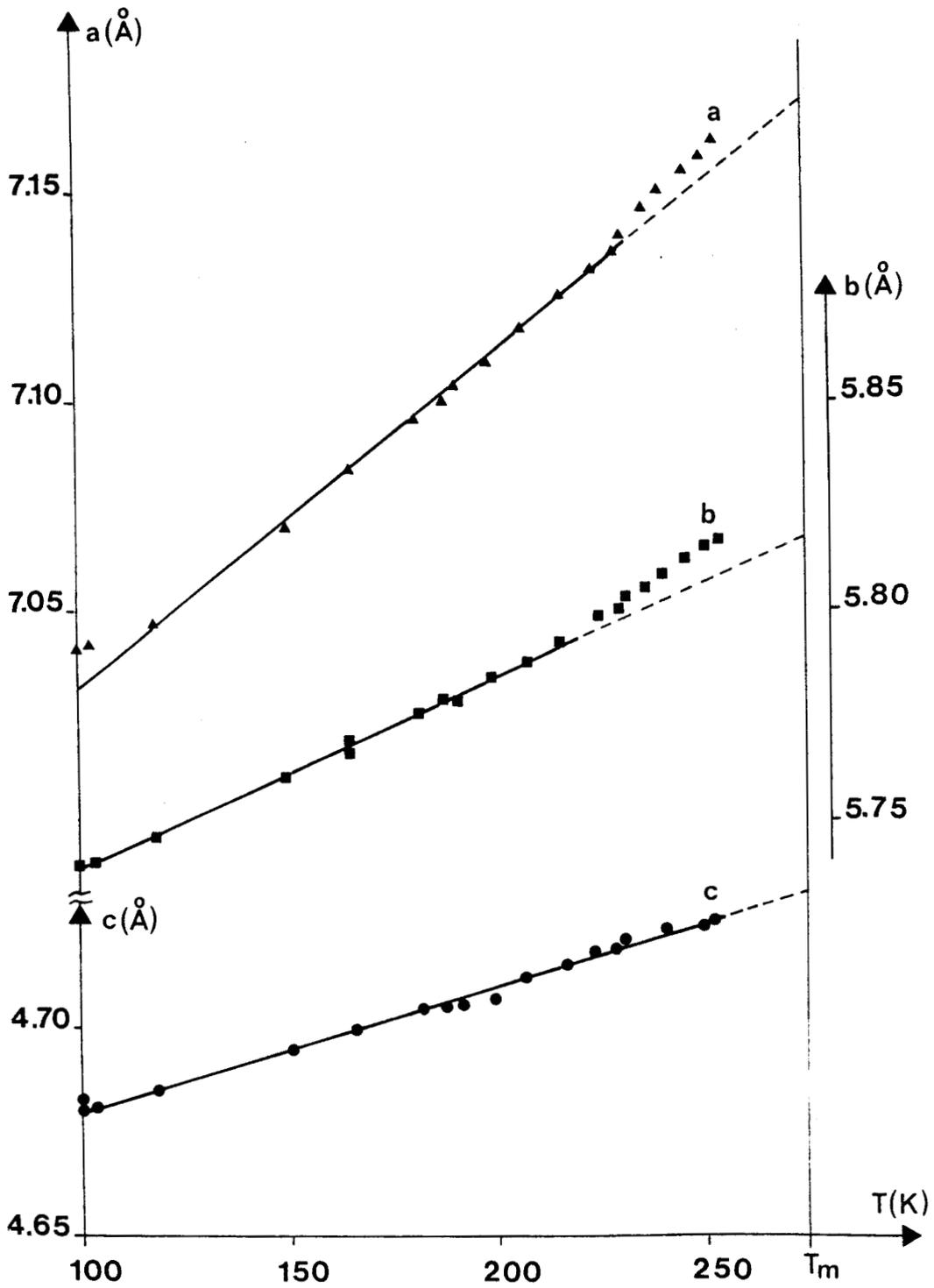


Fig I-4 : Evolution des paramètres de la maille avec la température

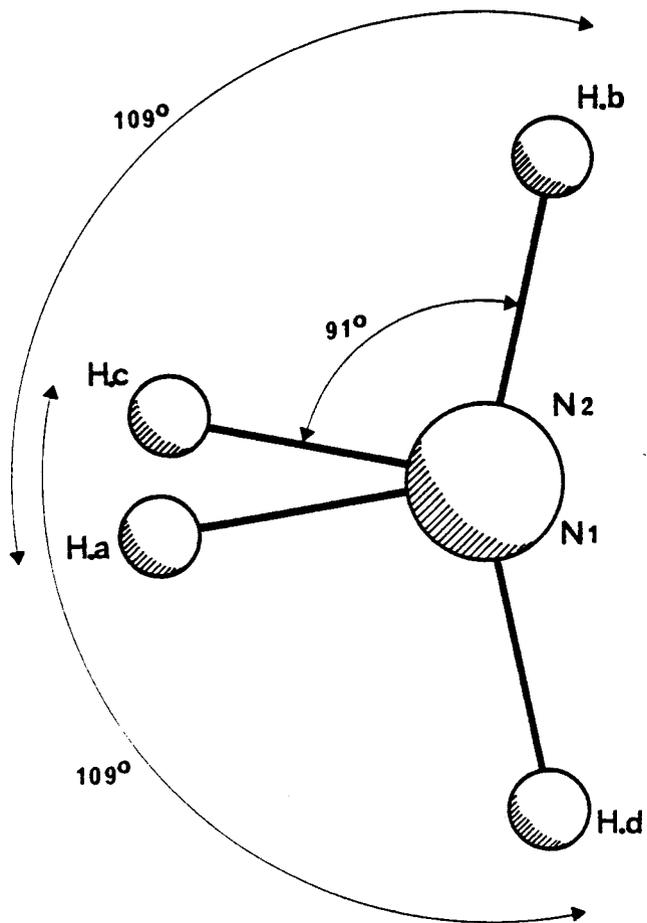


Fig I-5 : Symétrie de la molécule d'hydrazine

Les différences entre les distances H...N observées et la distance de contact de Van der Waals qui est de  $2.7 \text{ \AA}$  montre qu'il existe trois types de liaisons hydrogène .

Ce système de liaison hydrogène conduit alors à une dissymétrie entre les deux groupements  $\text{NH}_2$  de chaque molécule.

Les molécules d'hydrazine sont à peu près disposées dans des plans parallèles au plan (a,c) distants de  $b/2$  (Fig I-6).

Les liaisons N-N de chaque molécule sont à peu près dirigées dans des directions parallèles à l'axe c.

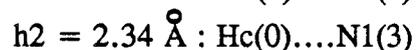
Chaque molécule d'hydrazine  $\text{N}_2\text{H}_4$  est liée à quatre molécules voisines par l'intermédiaire de six liaisons hydrogène

(Fig I-7).

Soient  $\text{N1}(0)$  et  $\text{N2}(0)$  les deux atomes d'azote et  $\text{Ha}(0)$ ,  $\text{Hb}(0)$ ,  $\text{Hc}(0)$  et  $\text{Hd}(0)$  les 4 atomes d'hydrogène de la molécule d'hydrazine notée  $n^0$ .

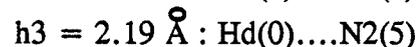
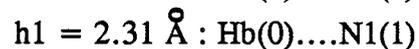
Cette molécule est liée à deux molécules d'hydrazine ( $n^3$  et  $n^6$ ), qui se trouvent dans le même plan (a, c) que celui contenant la molécule  $n^0$ , et qui sont séparées par une distance  $a/2$ .

Les liaisons hydrogène mises en jeu sont :



Cette même molécule  $n^0$  est également liée à deux autres molécules ( $n^5$  et  $n^1$ ) par l'intermédiaire de quatre liaisons hydrogène; ces deux molécules ( $n^5$  et  $n^1$ ) se trouvent dans le même plan(b, c).

Les liaisons hydrogène engagées sont :



On remarque que l'atome  $\text{Ha}(0)$  n'est engagé dans aucune liaison hydrogène, ce qui donne la dissymétrie de la molécule signalée antérieurement.

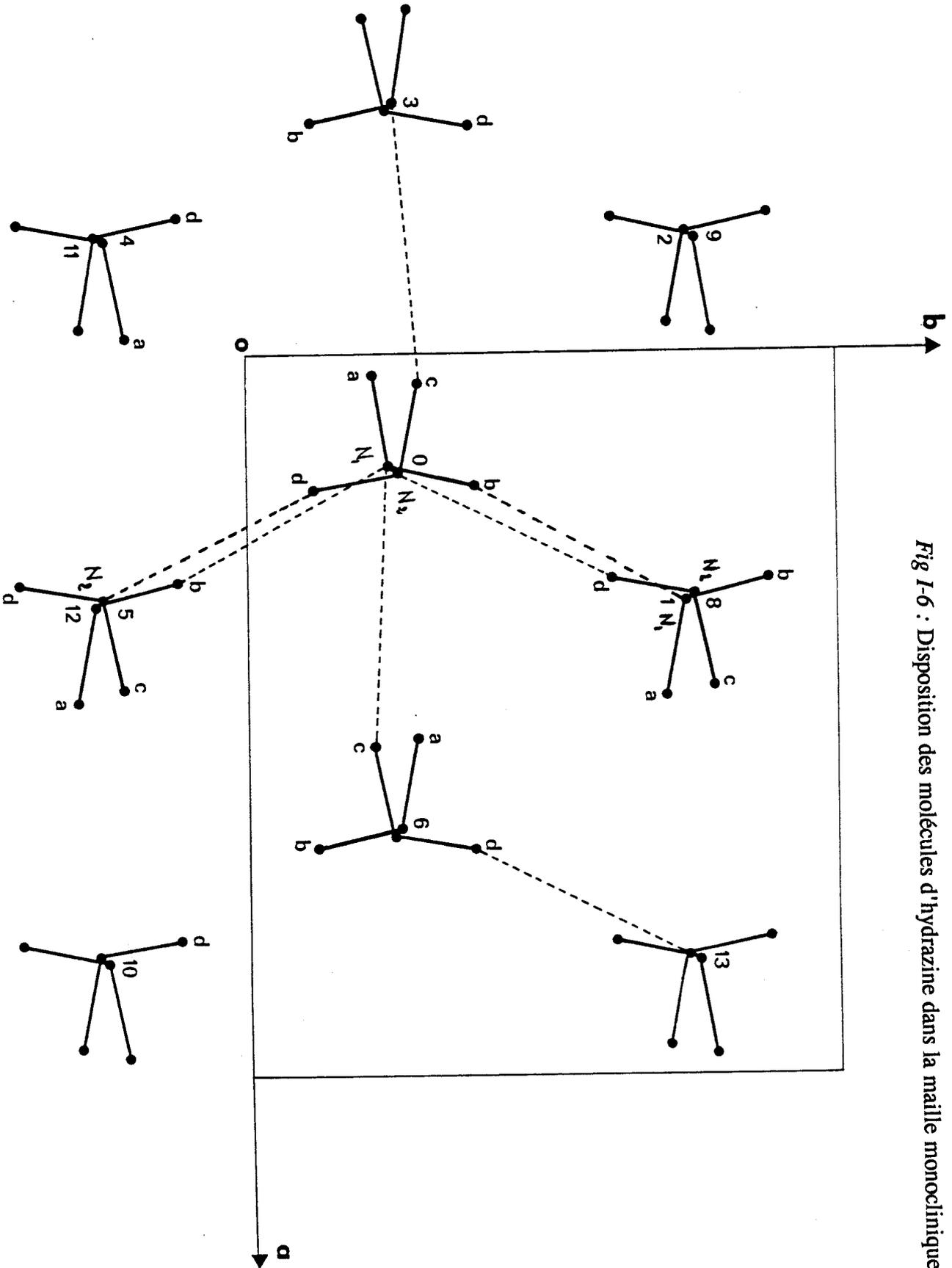
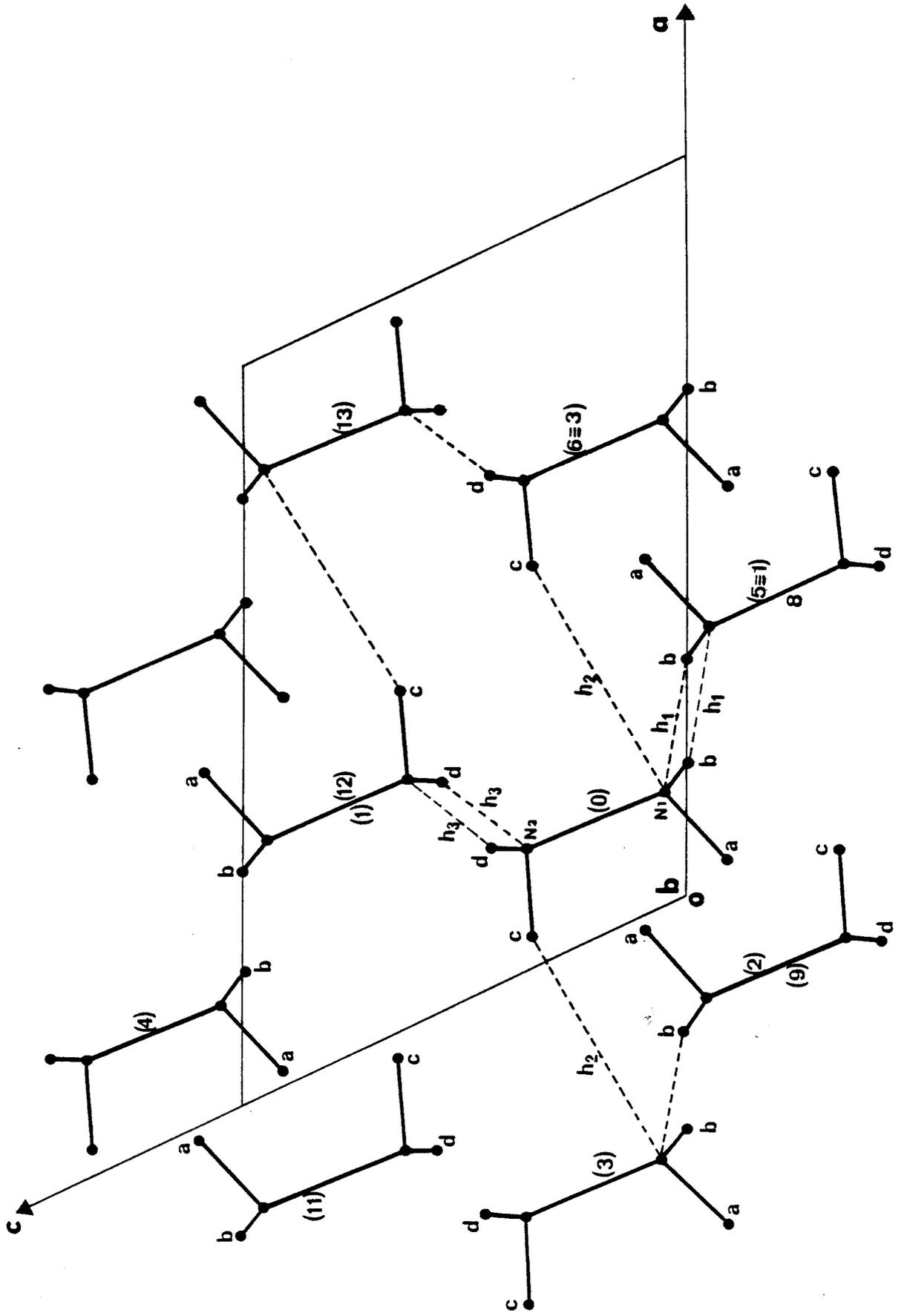


Fig I-6 : Disposition des molécules d'hydrazine dans la maille monoclinique

Fig I-7 : Système de liaisons hydrogènes engagées par la molécule d'hydrazine



## C) STRUCTURE DU MONOHYDRATE D'HYDRAZINE

### 1) Résultats antérieurs

La structure du monohydrate d'hydrazine a été étudiée d'abord par M.Zocchi et al. [13] et ensuite par Rune Liminga et al.[14].

La première étude a été faite à la température  $T = 213$  K donc très près du point de fusion qui est égal à  $T = 222$  K.

Elle montre que le monohydrate d'hydrazine cristallise dans un système cubique.

La maille élémentaire est cubique à faces centrées, avec 4 molécules par maille.

La structure s'apparente à celle de NaCl, les molécules  $H_2O$  et  $N_2H_4$  remplaçant respectivement  $Na^+$  et  $Cl^-$ .

Dans cette étude on signale une transformation de phase vers  $T = 193$  K.

La deuxième étude a été faite à  $T = 108$  K. Dans cette étude, on ne confirme pas l'existence de la transformation de phase et les résultats structuraux sont complètement différents de ceux de l'étude précédente.

Ainsi, le monohydrate d'hydrazine cristallise dans un système trigonal avec trois molécules par maille. Le groupe spatial est  $P3_121$ . Les dimensions de la maille hexagonale sont :

$$a = 4.873 \text{ \AA} \text{ et } c = 10.94 \text{ \AA}.$$

Chaque molécule d'eau est liée à des molécules d'hydrazine par l'intermédiaire de six liaisons hydrogène et les molécules d'hydrazine ne sont pas liées entre elles.

### 2) Nouvelle étude à $T = 130$ K

On a refait l'étude structurale du monohydrate d'hydrazine avec la même technique expérimentale que celle décrite précédemment.

Le monocristal utilisé a été fabriqué *in situ* sur le diffractomètre automatique par la méthode de croissance à partir de la fusion, le volume du produit utilisé a été estimé à  $70.10^{-3} \text{ mm}^3$ .

Nous avons mesurés 1544 réflexions qui ont été corrigés du facteur de Lorentz et du facteur de polarisation.

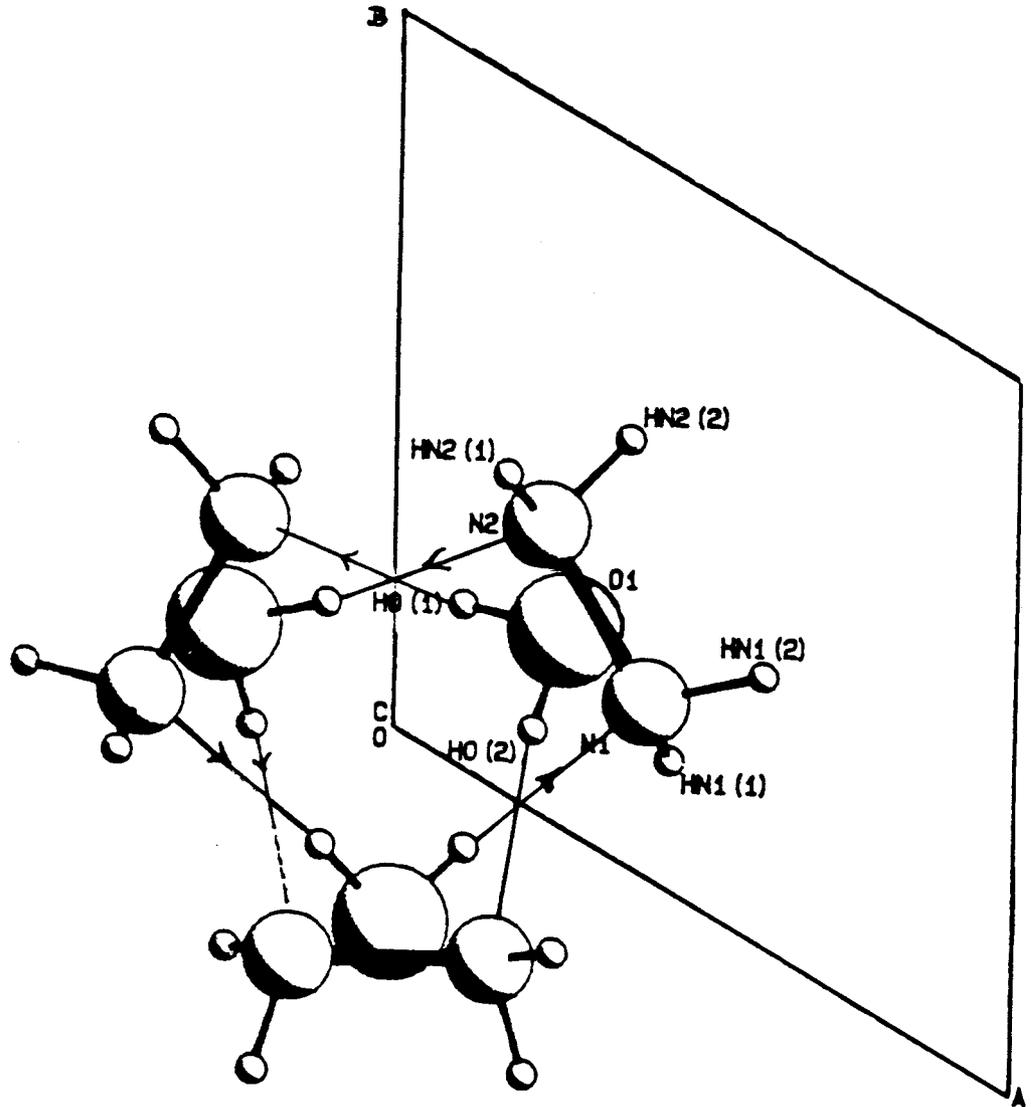


Fig I-8 : Disposition des molécules d'eau et d'hydrazine le long de l'axe c

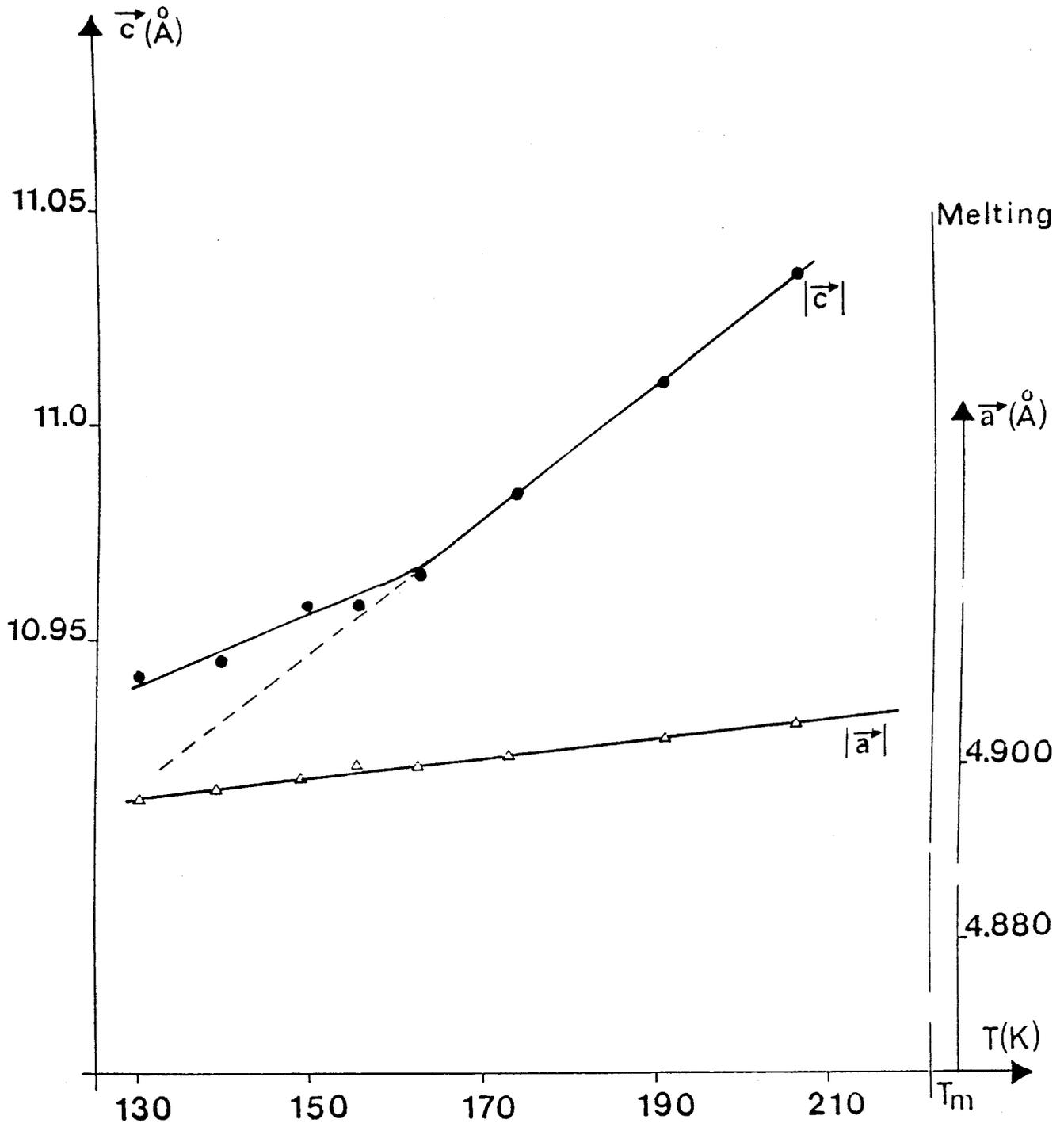
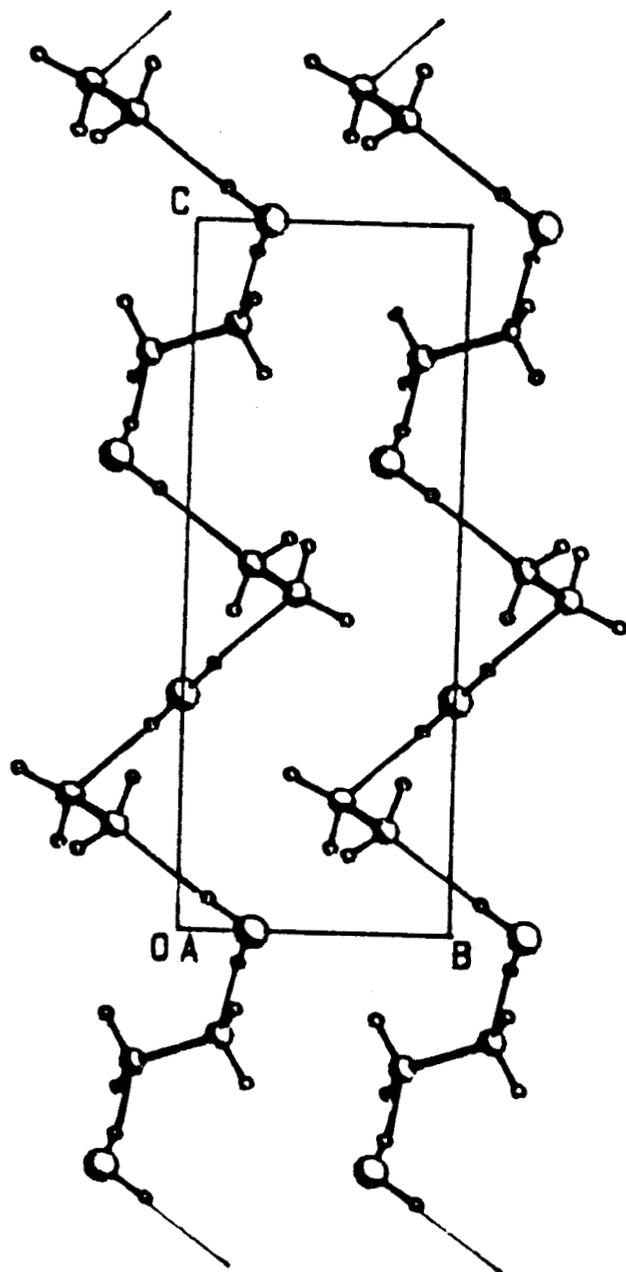
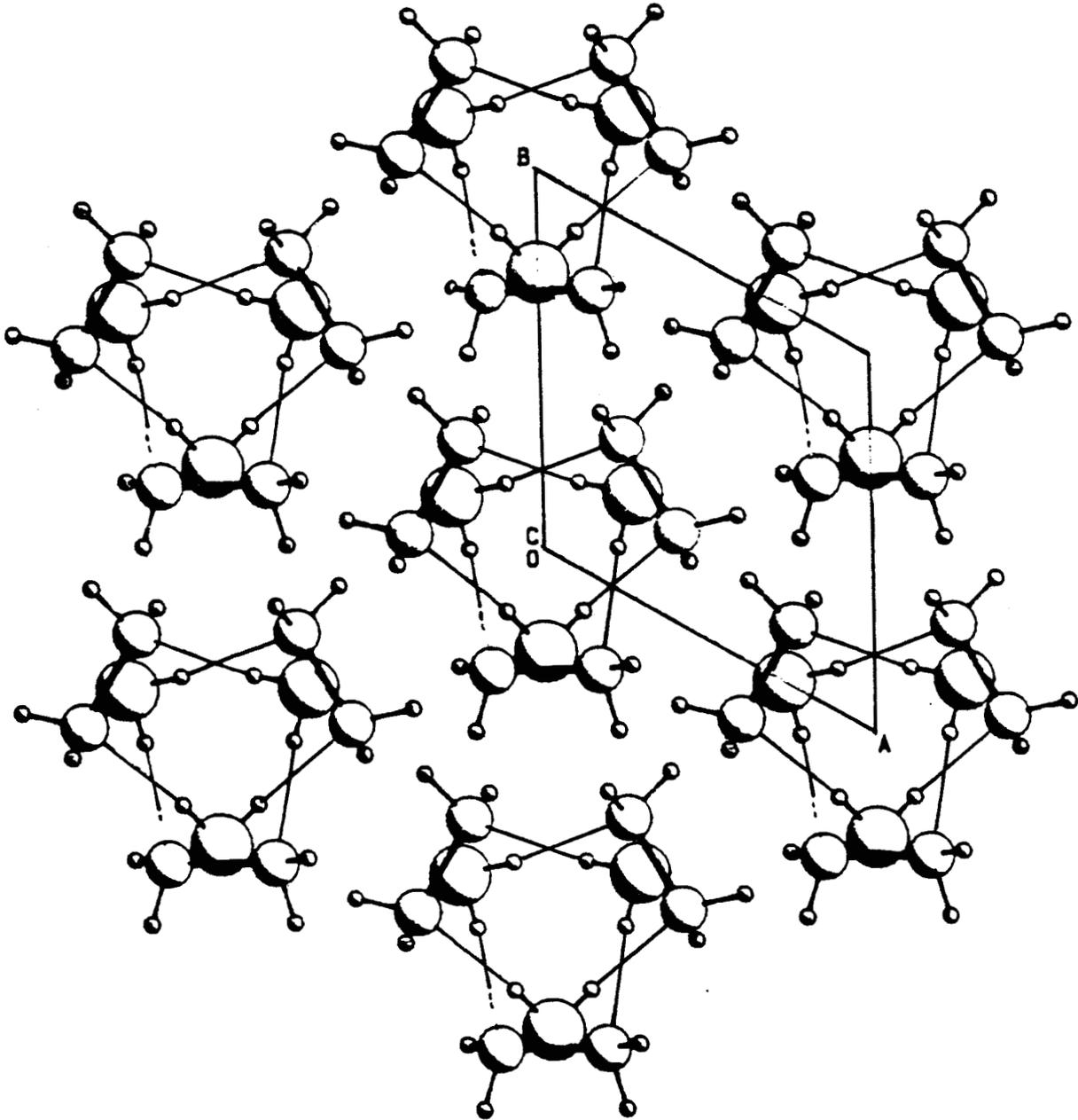


Fig I-9 : Evolution des paramètres a et c en fonction de la température



*Fig I-10* : Arrangement des molécules d'hydrazine et d'eau en hélice le long de l'axe c



*Fig I-11* : Disposition des différentes hélices dans le solide

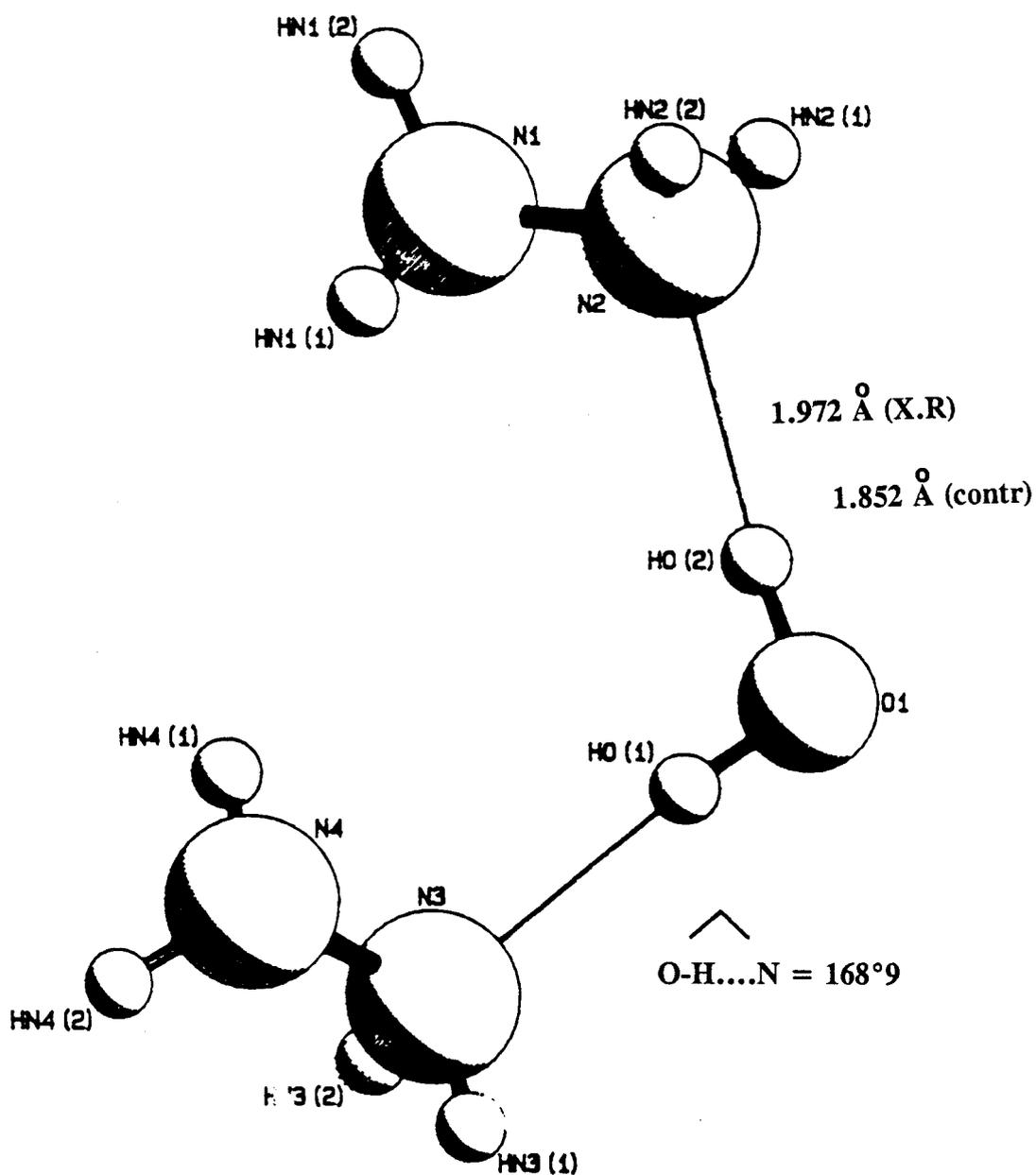


Fig I-12 : Liaisons hydrogènes fortes engagées par chaque molécule d'eau le long de chaque hélice

Cette étude est en accord avec celle de Rune Liminga et al mais elle apporte des précisions sur certains paramètres, sur les longueurs des liaisons et le réseau des liaisons hydrogènes dans le solide.

Ainsi le monohydrate d'hydrazine cristallise dans un système trigonal, la maille élémentaire est hexagonale et contient trois molécules (*Fig I-8*).

Le groupe spatial est  $P3_121$  et les paramètres valent à  $T = 130$  K :

$$a = 4.896(2) \text{ \AA}$$

$$c = 10.941(3) \text{ \AA}$$

La résolution donne les positions atomiques dans le réseau cristallin avec une bonne précision (facteur de reliabilité

$$R = 2,3\% \text{ et } R_w = 2,3\% \text{ et une densité électronique résiduelle}$$

$$\rho < 0,15 \text{ e/\AA}^3$$

L'évolution des paramètres de la maille avec la température a été déterminée (*Fig I-9*), ainsi les paramètres  $a$  et  $c$  décroissent linéairement avec la température mais on note un changement de pente pour le paramètre  $c$  à une température voisine de  $T = 165$  K.

Les distances calculées entre les atomes non liés mettent en évidence l'existence d'un arrangement hélicoïdal où une succession de molécules  $N_2H_4$  et de molécules  $H_2O$ , liées entre elles par des liaisons hydrogènes fortes du type O-H...N, qui s'enroule en hélice dans la direction de l'axe  $c$  du réseau cristallin (*Fig I-10 et 11*).

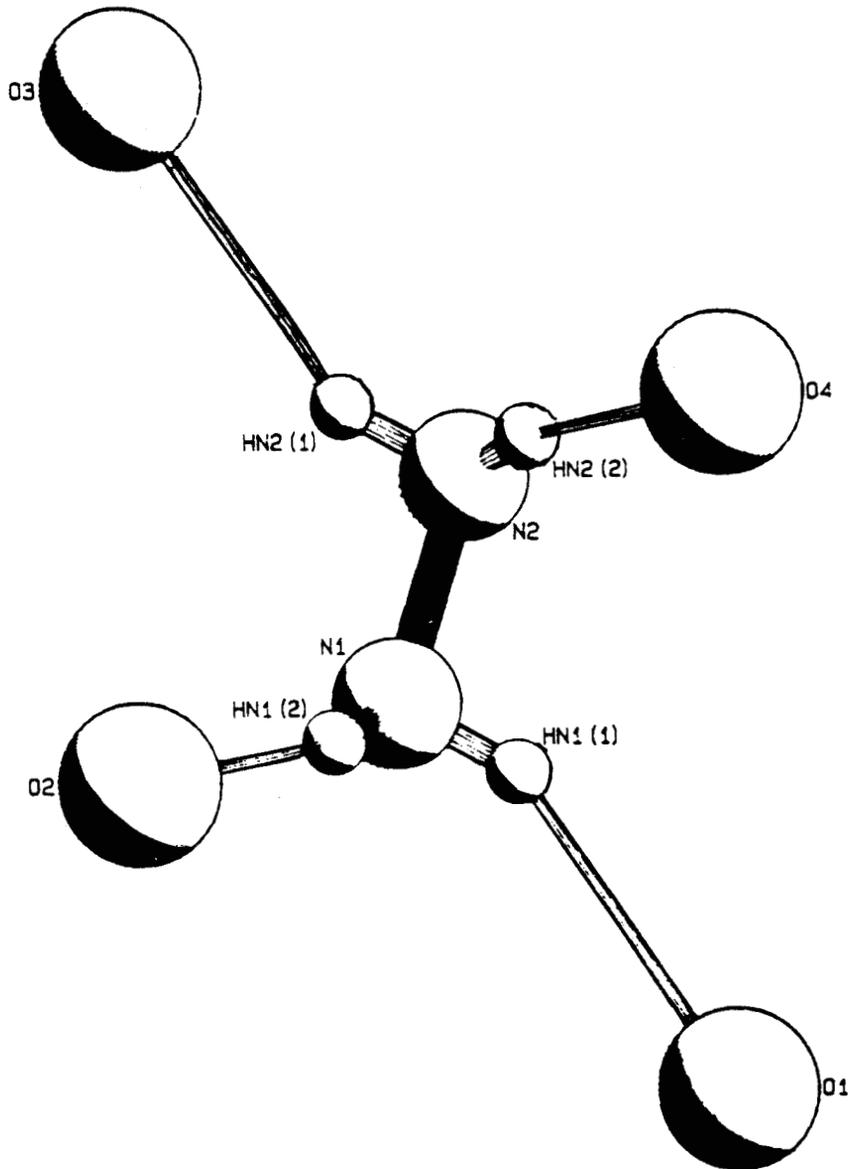
Chaque hélice du réseau est liée aux six hélices voisines par des liaisons hydrogènes du type N-H...O, plus faibles que les précédentes.

Les longueurs mesurées des différentes liaisons sont alors :

$$\text{O-H...N dans l'hélice } 1.972 \text{ \AA} \quad (\text{Fig I-12})$$

$$\text{N-H...O entre hélices } 2.113 \text{ \AA} \text{ et } 2.192 \text{ \AA} \quad (\text{Fig I-13})$$

Tout atome d'oxygène est donc deux fois donneur et quatre fois accepteur (*Fig I-14*)



*Fig I-13* : Liaisons hydrogènes engagées par la molécule d'hydrazine avec les molécules d'eau des hélices voisines

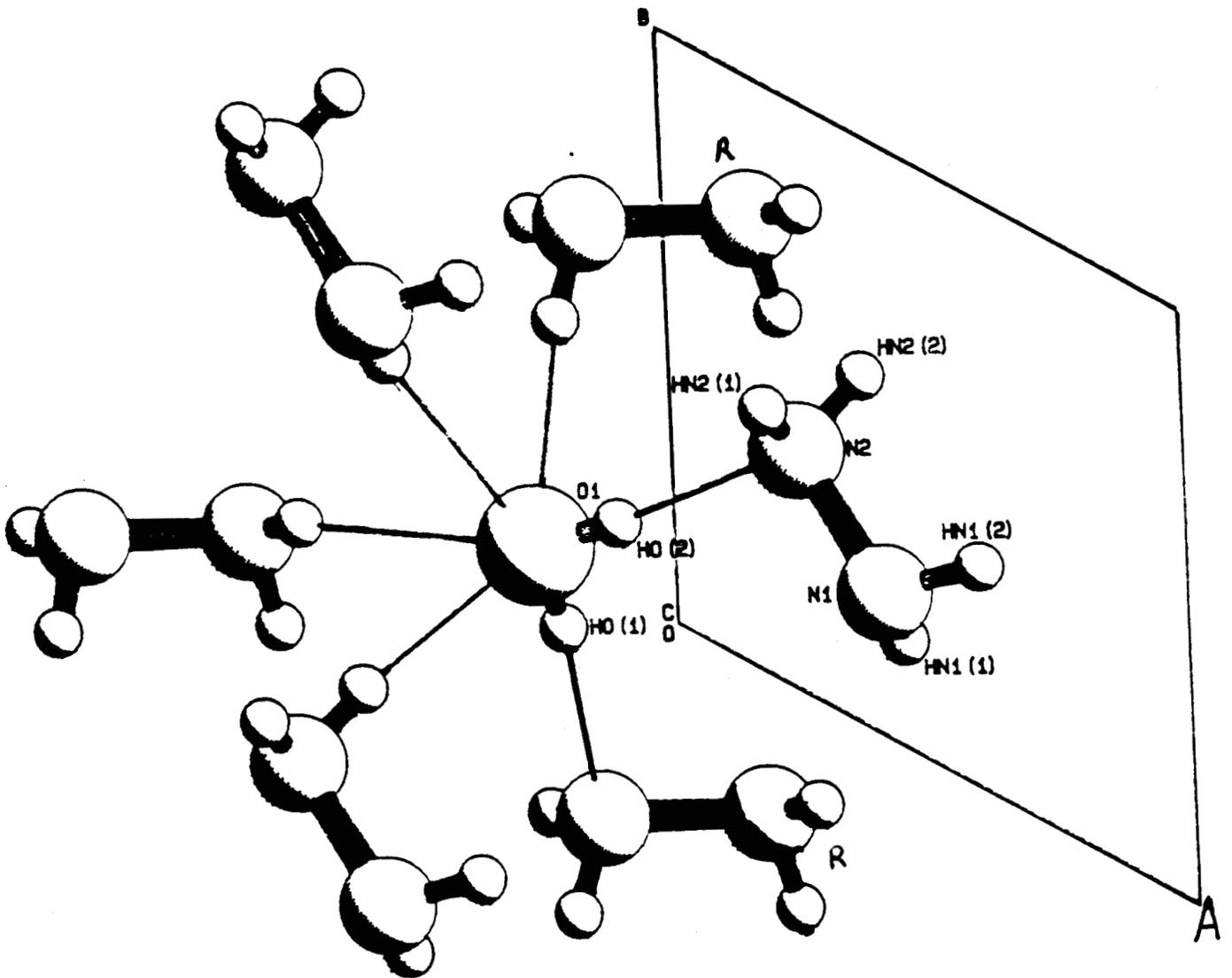
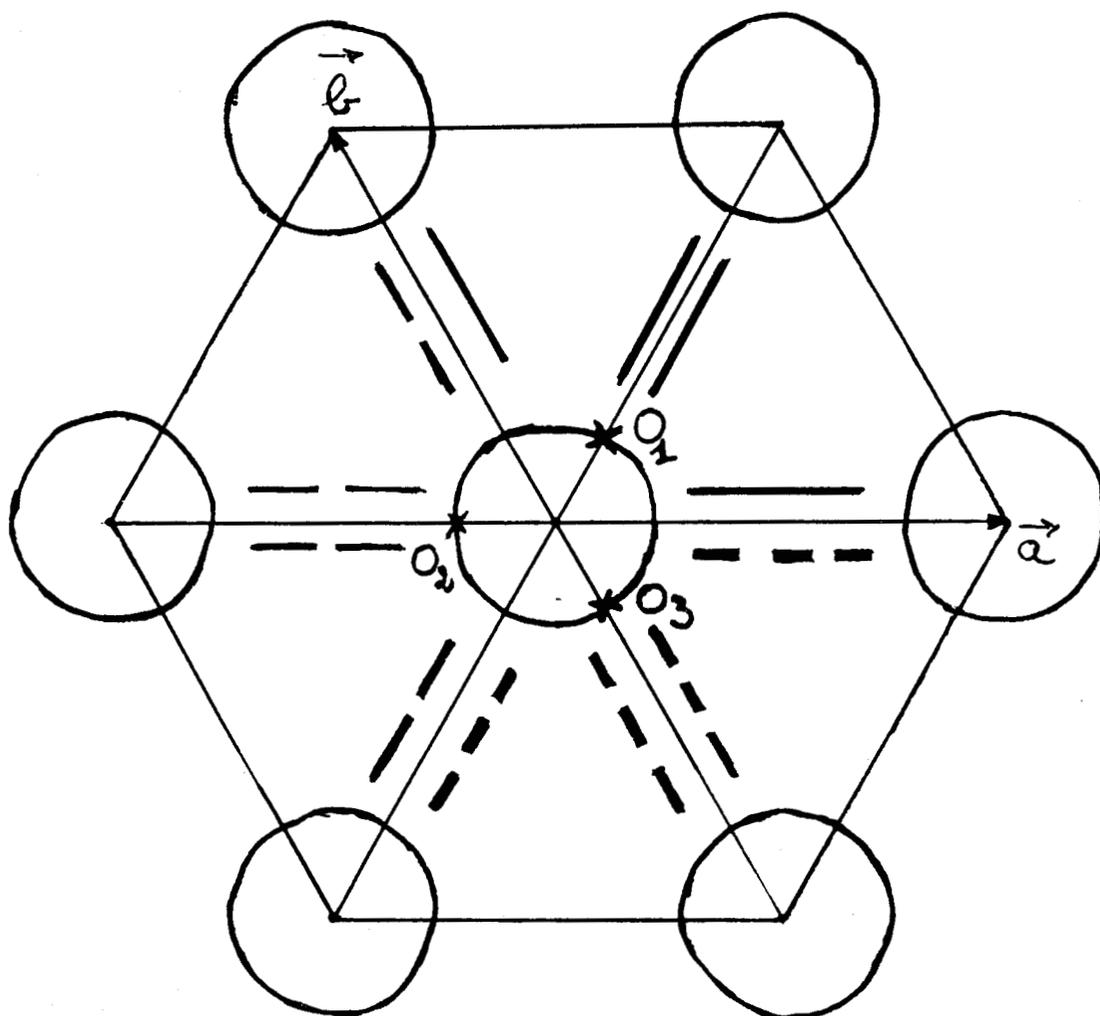


Fig I-14 : La molécule d'oxygène est deux fois donneur, quatre fois accepteur



*Fig I-15* : Les trois molécules d'eau de chaque maille engagées dans 12 liaisons avec les six hélices voisines

Chaque molécule d'eau est liée à trois hélices voisines par quatre liaisons hydrogène et dans chaque portion contenue dans une maille hexagonale, les trois molécules d'eau sont donc engagées dans 12 liaisons avec les six hélices voisines (*Fig I-15*).

Les liaisons hydrogènes particulièrement fortes existant à l'intérieur de chaque hélice pourraient subsister en phase liquide, en se déformant éventuellement mais sans se rompre. Il serait intéressant de chercher à voir si le monohydrate en phase liquide ne présenterait pas, au voisinage de la température de fusion, un comportement du type polymère.

#### D) CONCLUSION 1 :

Dans ce chapitre, ont été présentés les résultats de la résolution des structures de l'hydrazine et du monohydrate d'hydrazine. Il était malheureusement impossible d'effectuer le même travail sur le tétrahydrate d'hydrazine. Ce tétrahydrate qui se décompose à une température inférieure à sa température de fusion n'a jamais été étudié directement.

Pour l'hydrazine, la structure a été redéterminée à  $T = 150$  et  $250$  K et conduit à un système monoclinique  $P2_1/a$  ( $Z=4$ ). Dans cette structure, les molécules sont liées par des liaisons hydrogènes relativement faibles.

Pour le monohydrate d'hydrazine, la structure a été résolue à  $T = 130$  K et conduit à un système trigonal  $P3_121$  ( $Z = 3$ ) qui confirme un travail antérieur. Les molécules d'hydrazine et d'eau sont liées par des liaisons hydrogènes fortes et s'enroulent alternativement le long d'hélices. Cette structure rappelle une organisation de type polymère. Dans le monohydrate, la configuration de la molécule d'hydrazine est décalée d'un angle de  $74^\circ$  par rapport à la configuration éclipsée alors que dans l'hydrazine pure, la configuration est décalée d'un angle de  $91^\circ$ . Cette différence notable entre les deux configurations montre l'importance des liaisons hydrogènes engagées par la molécule d'hydrazine dans le monohydrate.

Il importe de signaler que cette structure du monohydrate a été vérifiée à plusieurs températures et aucune transition de phase n'a été observée. Cela ne confirme pas les observations de M. Zocchi et al. [13].

CHAPITRE II

**Etude en Analyse**  
**Enthalpique Différentielle**

## A) PRINCIPE ET DISPOSITIF EXPERIMENTAL

La variation de la température d'un matériau entraîne des changements d'état physique.

La mesure de la température et de la quantité de chaleur absorbée ou dégagée lors d'un tel processus, fournit les informations nécessaires à la détermination des grandeurs thermodynamiques et cinétiques essentielles.

La calorimétrie à balayage constitue une technique bien adaptée à la mesure des enthalpies, des températures et des capacités calorifiques dans les transitions de phases.

Elle fournit les informations nécessaires à l'établissement des diagrammes de phases ainsi que des données d'ordre cinétique.

Cette étude a été faite au Laboratoire de Physique de l'Etat solide (USTL Flandres Artois) sur un calorimètre Perkin-Elmer DSC7 (*Fig II-1*).

### 1) L'Analyse Enthalpique Différentielle (AED) [15 à 22].

Les calorimètres différentiels à balayage sont des appareils conçus pour déterminer les enthalpies et les températures de changement d'état physique d'un matériau en mesurant le flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir l'échantillon et une référence inerte à la même température.

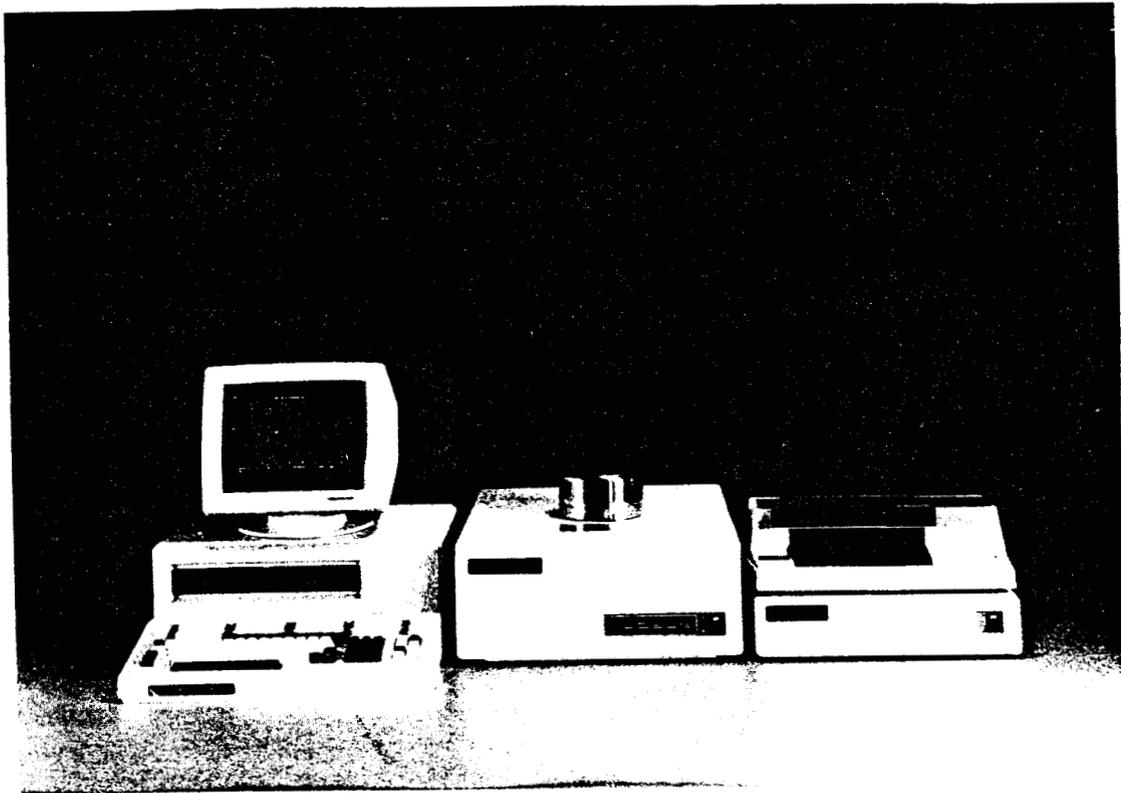
Contrairement aux appareils d'Analyse Thermique Différentielle (ATD), où les cellules porte-échantillon et référence sont chauffées par une même source de chaleur, et qui mesurent une différence de température, les systèmes d'AED sont conçus de telle sorte que les deux cellules soient pourvues d'éléments chauffants spécifiques, permettant de les maintenir à la même température; l'appareil mesure alors la différence de puissance électrique nécessaire pour maintenir cette égalité.

L'appareil est équipé de deux boucles de contrôle (*Fig II-2*) :

la première mesure la température  $T_c$  au niveau des deux calorimètres.

la seconde sert à ajuster la puissance de chauffe lorsqu'une différence de température est détectée entre l'échantillon et la référence .

L'énergie électrique totale  $Q$ , fournie au système de chauffage, permet de garder la température moyenne de l'échantillon et de la référence en correspondance avec la température programmée.



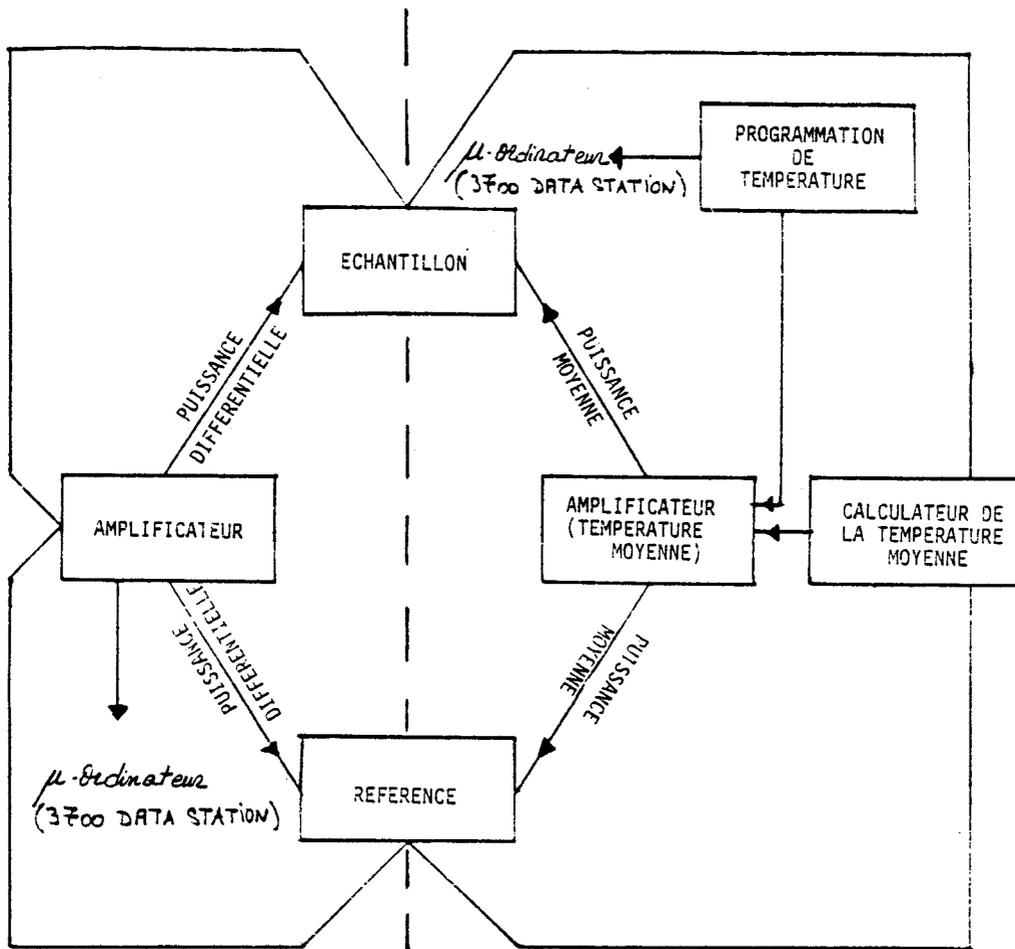
*Fig II-1* : Vue d'ensemble du dispositif de l'A.E.D

gauche : micro-ordinateur 3700 *Data Station*, système de pilotage et d'acquisition des données expérimentales.

milieu : le calorimètre *D.S.C 7*

droite : le *TAC 7/3* est l'interface permettant la liaison entre le système informatique et le calorimètre (dessous).

le *Graphic plotter* permet de tracer les thermogrammes enregistrés (dessus).



TEMPERATURE DE LA  
REFERENCE

TEMPERATURE DE LA  
REFERENCE

BOUCLE DE CONTROLE DE LA  
DIFFERENCE DE TEMPERATURE

BOUCLE DE CONTROLE DE LA  
TEMPERATURE MOYENNE

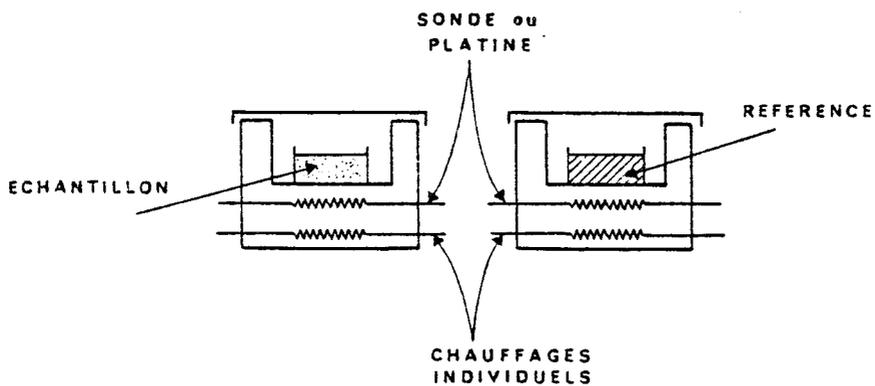


Fig II-2 : Schématisation de l'appareil D.S.C 7 (haut)  
Schéma des cellules de l'Enthalpimètre Différentiel (bas)

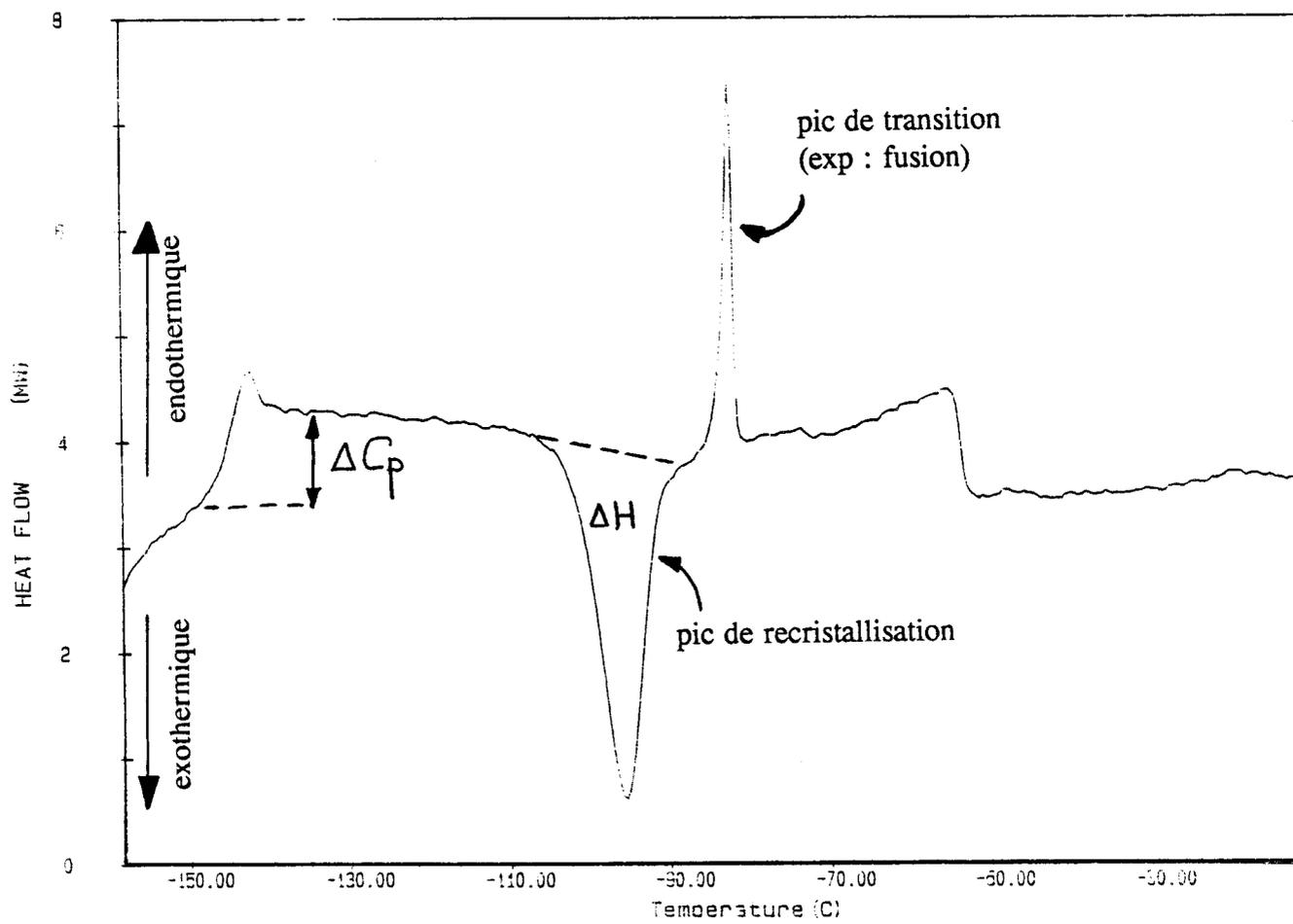
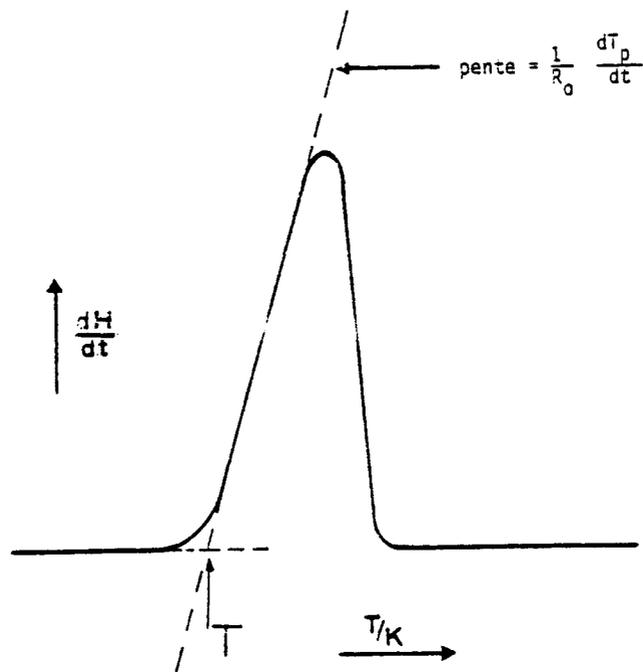


Fig II-3 : Détermination du point de transition de phase (haut)  
 Exemple de thermogramme (bas)

On enregistre un signal proportionnel à la différence de quantité de chaleur,  $dQ/dt$  [15], fournie à l'échantillon et à la référence, ainsi que la température moyenne. Un tel enregistrement est appelé thermogramme (*Fig II-3 bas*).

Pour obtenir une réponse très rapide du système, il est nécessaire que :

- \* la capacité calorifique des têtes de mesures et de référence soit aussi petite que possible.
- \* les résistances thermiques soient réduites au minimum.
- \* l'on dispose d'une contre-réaction importante dans la boucle fermée du circuit de contrôle de la puissance différentielle.

En conséquence, on peut admettre que les têtes de mesure de l'échantillon et de la référence sont toujours à la même température  $T_p$ .

La réponse du système dépend de la résistance thermique  $R$  entre les supports et l'environnement, mais elle n'est pas affectée par un changement dans l'échantillon.

Ainsi, pour un petit échantillon en contact avec sa coupelle, la résistance thermique de celle-ci et de l'échantillon,  $R_s$ , à vitesse de chauffe modérée, est faible comparée à la résistance entre la coupelle et son support,  $R_o$ .

La pente du début de la courbe endotherme d'un composé pur est donnée par :

$$(1/R_o)(dT_p/dt) \text{ (Fig II-3 haut)}$$

expression dans laquelle  $(dT_p/dt)$  est la vitesse de chauffe programmée.

Cette relation est utilisée pour indiquer comment le vrai point de transition de l'échantillon peut être obtenu à partir de l'endotherme.

Les variations de  $R_o$  affectent l'allure du pic (un pic très pointu correspond par exemple à une valeur très faible de  $R_o$ ), mais l'aire sous la courbe reste inchangée.

Les mesures s'effectuent à pression constante (mais non à volume constant), de sorte que l'appareil mesure directement la variation d'enthalpie de l'échantillon au cours de la transformation.

C'est cette particularité qui est à l'origine du nom (AED) de cette technique.

## 2) Fonctionnement de l'appareil et étalonnage[23]

Avant toute mesure quantitative, le calorimètre doit être étalonné pour obtenir une constante d'étalonnage en  $\text{mcal} * (\text{unité d'aire})^{-1}$  et pour fixer une échelle de température absolue.

Pour cela, nous avons mesuré les températures de transition de composés connus, choisis pour la bonne précision de la transition et la gamme de température, comme le succinonitrile,  $(\text{CH}_2\text{-CN})_2$  avec  $T_t = 233 \text{ K}$ , et l'adamantane  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , avec  $T_t = 208 \text{ K}$ .

Ces mesures ont été effectuées pour plusieurs vitesses de balayage. Nous avons obtenu, pour chaque vitesse, l'écart entre la température mesurée à l'aide du calorimètre et la température réelle.

En vue du traitement numérique des spectres, l'appareil DSC 7 est relié à un système de pilotage et d'acquisition de données informatisées ayant pour support un microordinateur (*Fig II-2*) .

L'allure du spectre peut ainsi être suivie sur l'écran de visualisation du microordinateur au fur et à mesure de son enregistrement; les données sont ensuite transférées sur une disquette.

Le logiciel offre beaucoup de possibilités d'exploitation des résultats: détermination des températures de transition, calcul des aires des pics, comparaison de deux thermogrammes, soustraction entre thermogrammes, possibilité de dilater une petite portion du thermogramme, ce qui permet d'observer des transitions faiblement énergétiques...

On peut également disposer d'un autre logiciel permettant de faire des études cinétiques.

Les basses températures sont obtenues par contact thermique du calorimètre avec un cylindre d'aluminium refroidi par circulation d'azote liquide. Ce système de refroidissement nous a permis d'atteindre des températures de l'ordre de  $110 \text{ K}$ .

Le calorimètre est placé à l'intérieur d'une boîte à gants en plexiglass assurant l'isolation avec l'air ambiant et évitant les problèmes de givre grâce à la circulation d'un flux gazeux d'azote sec.

Ce gaz sec est obtenu par simple vaporisation de l'azote liquide qui permet au préalable de refroidir le cylindre et la cellule de mesure.

En sortie de cellule, le fluide cryogénique passe dans un serpentin en cuivre plongé dans l'eau à température ambiante; à la sortie on obtient un flux gazeux sec important.

Cet aménagement évite beaucoup de pertes et permet, contrairement au DSC 2, une consommation beaucoup plus raisonnable d'azote.

La cellule du calorimètre est balayée par un flux d'hélium; ce gaz, de conductivité élevée, assure en effet une meilleure stabilité dans le domaine de température étudié en permettant un bon échange thermique au niveau des cellules.

Les vitesses maximale et minimale de chauffe ou de refroidissement sont respectivement 200 K/mn et 1 K/mn.

L'échantillon est introduit dans une capsule constituée d'une coupelle en aluminium, sur laquelle est serti un couvercle à l'aide d'une presse .

Nous avons effectué cette opération avec beaucoup de précaution et pour lever toute ambiguïté sur la composition des mélanges que nous avons à étudier, cette opération a toujours été faite en atmosphère sèche en boîte à gants.

L'enthalpie de fusion des produits utilisés étant très importante par rapport aux autres transitions, nous avons choisi de ne pas enregistrer le pic de fusion pour pouvoir optimiser la mise en évidence des autres transformations en utilisant toujours des échantillons dont la masse était comprise entre 3 et 10 mg.

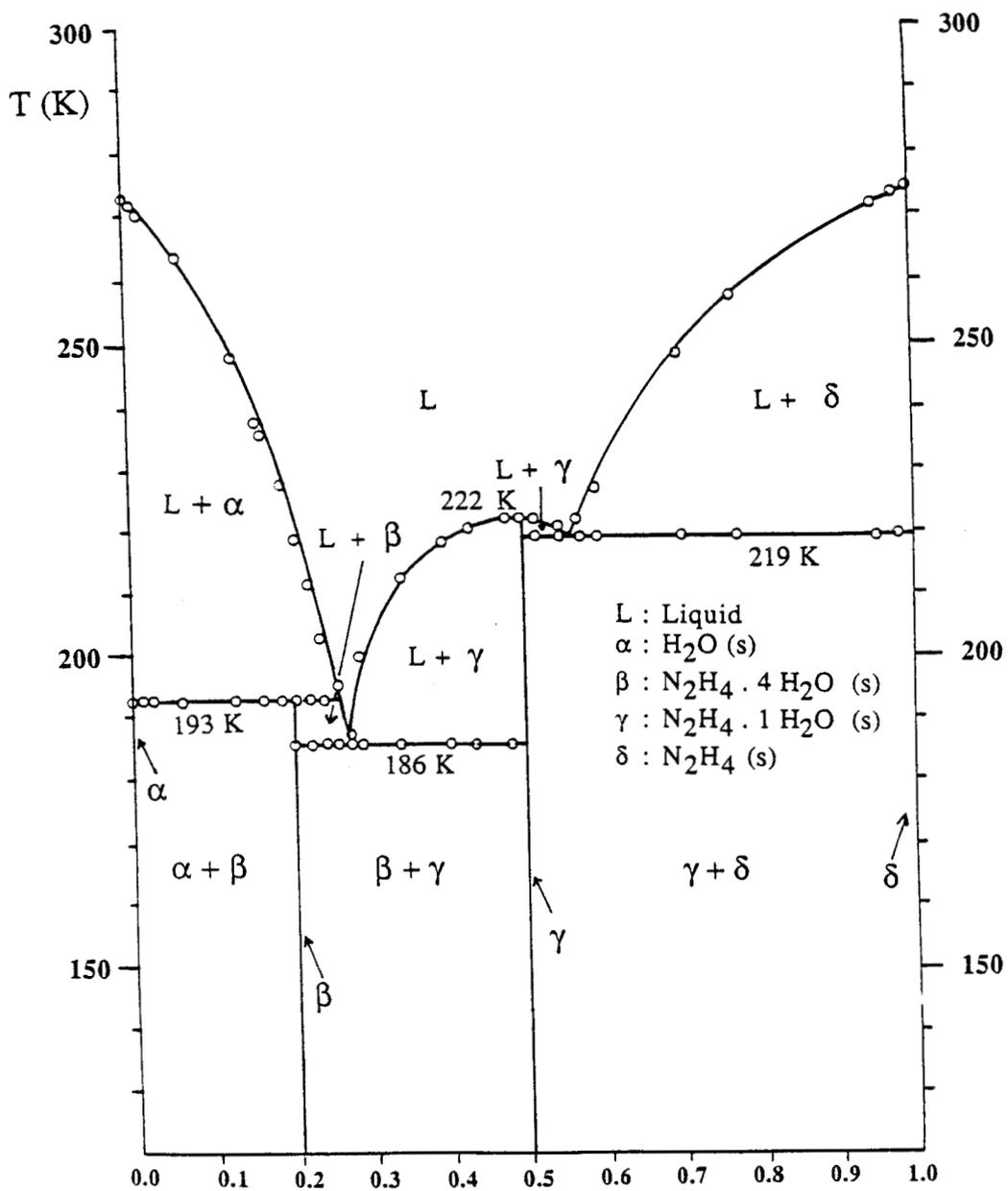


Fig II-4 : Diagramme binaire du système  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4$  [24]

## B) RESULTATS EXPERIMENTAUX

### 1) Etudes antérieures

\* Diagramme binaire des phases en équilibre[24]:

le système solide  $H_2O-N_2H_4$  a été étudié antérieurement et le diagramme binaire établi par ATD (*Fig II-4*) .

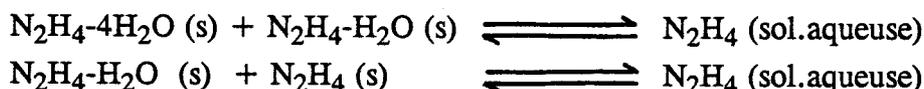
Les mélanges eau - hydrazine donnent un diagramme d'équilibre du type: A - AB - B présentant un composé défini, le monohydrate d'hydrazine  $(N_2H_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$  .

Les températures de fusion de l'eau ,l'hydrazine et du monohydrate d'hydrazine sont respectivement 273.16 , 274.56 et 222 K.

Sur ce diagramme binaire on peut noter :

- l'existence de deux points eutectiques: le premier à une température  $T = 186$  K pour une concentration  $x = 28\%$  mole en hydrazine, le second à  $T = 219$  K pour  $x = 56\%$  mole en hydrazine.

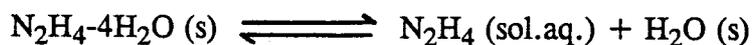
Les équilibres chimiques en ces points correspondent à:



- l'existence d'un point péritectique à  $T = 193$  K, pour  $x = 0,26$ .

Ce point péritectique est défini de sorte que sa température caractéristique soit telle qu'il puisse exister une phase liquide à une température inférieure.

En ce point , l'équilibre chimique réalisé est :



- pour  $x = 0,20$  , la formation d'un composé défini à fusion non congruente, le tétrahydrate d'hydrazine  $N_2H_4 \cdot 4H_2O$ .

Ce mélange se décompose à une température inférieure à sa température de fusion.

\* Phases hors d'équilibre:

une étude des phases hors d'équilibre a été faite en ATD [25 et 26], d'où ressortent les points suivants (*Fig II- 5*) :

- la transition vitreuse est beaucoup plus marquée dans le domaine  $0 < x < 0,5$  que pour  $x > 0,5$  où  $x$  désigne la fraction molaire en hydrazine.

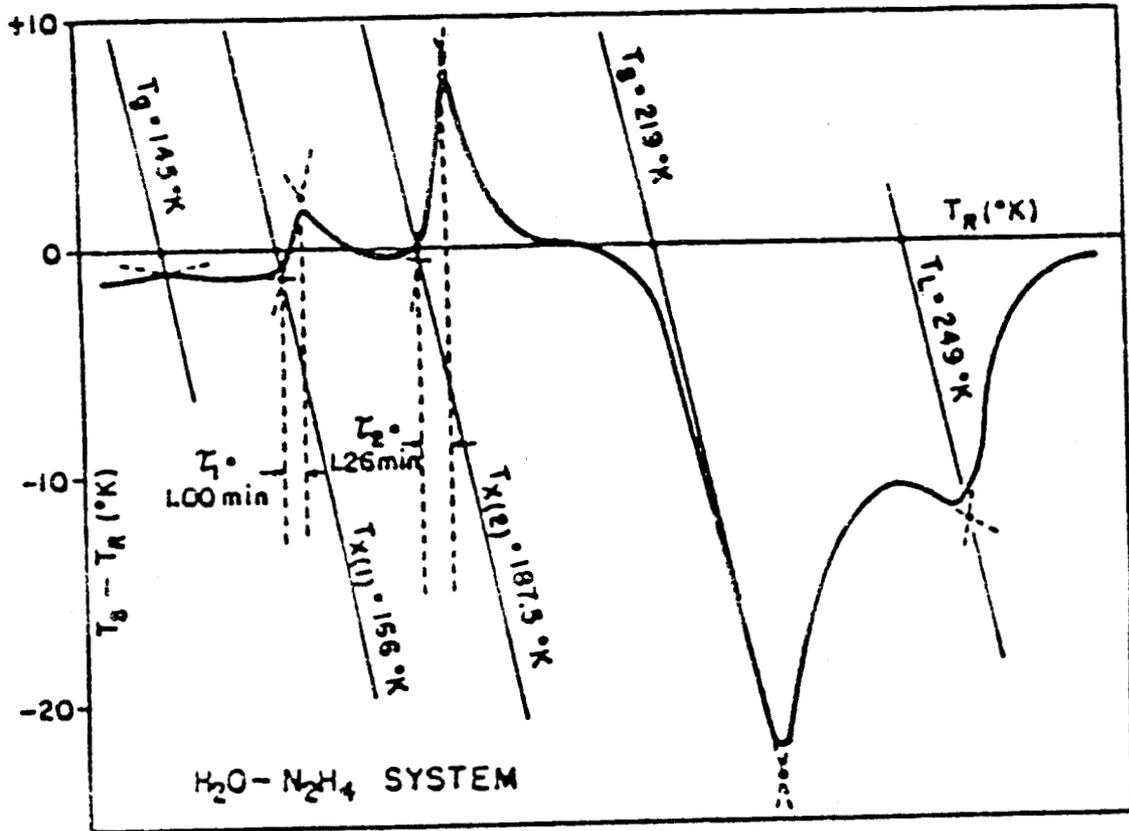


Fig II-5 : Thermogramme obtenu en ATD pour  $x = 0.7$  mole en hydrazine [25]

$T_g$  : transition vitreuse

$T_x(1)$  : recristallisation de l'hydrazine

$T_x(2)$  : recristallisation du monohydrate d'hydrazine

$T_s$  : fusion de l'eutectique

$T_1$  : fin de dissolution de l'hydrazine dans la solution

- pour la recristallisation, on distingue trois domaines:

$0 < x < 0,2$  où l'on observe une seule recristallisation mais où le comportement n'est pas reproductible.

$0,2 < x < 0,5$  où l'on remarque la coexistence de deux processus de recristallisation qui se recouvrent rendant très difficile la mesure des enthalpies.

$0,50 < x < 1$  où existent deux recristallisations bien définies.

Dans ce dernier domaine, la trempe dans l'azote liquide d'un mélange de composition  $x > 0,56$  s'effectue en plusieurs étapes: le mélange se refroidit très rapidement jusqu'à atteindre la température du liquidus correspondant; à cette température, le refroidissement s'arrête et commence la cristallisation de l'hydrazine; le refroidissement ne reprend que lorsque la phase liquide atteint la composition eutectique; l'état trempé est donc constitué d'un verre de composition eutectique et de cristaux d'hydrazine.

Au réchauffement, à  $T=165$  K les cristaux d'hydrazine commencent à croître à partir de la solution de composition eutectique jusqu'à ce qu'il ne reste plus aucune molécule d'hydrazine.

C'est un processus de croissance pur puisque la solution est entourée d'assez de cristaux d'hydrazine pour rendre la nucléation non nécessaire.

A  $T=175$  K, le reste de la solution surfondue, composé uniquement de monohydrate d'hydrazine, cristallise.

## 2) Etude actuelle

Cette étude a été limitée à certaines valeurs de la fraction molaire avec pour but de mieux caractériser les phases hors d'équilibre, donc de mieux comprendre la succession des phases en fonction des variations de plusieurs paramètres thermiques.

Cette étude se voulait par conséquent complémentaire de celle qui avait été faite antérieurement.

La première analyse a porté sur les transformations observées dans quelques mélanges lors d'un abaissement de température plus ou moins rapide.

Le paramètre a donc été la vitesse de refroidissement.

Les analyses suivantes ont porté sur les transformations au réchauffement avec, dans un premier temps, comme paramètre la vitesse de chauffe, pour des conditions de refroidissement bien définies, et dans un deuxième temps, comme paramètre la vitesse de trempe, pour des conditions de réchauffement bien définies.

Quelques analyses qualitatives ont enfin porté sur l'influence du temps de recuit à une température donnée.

<b>V en K/mn</b>	<b>2</b>	<b>5</b>	<b>20</b>	<b>80</b>	<b>200</b>
<b>T en K</b>	<b>218</b>	<b>217,5</b>	<b>217</b>	<b>216</b>	<b>212</b>
<b>dH en J/g</b>	<b>-133</b>	<b>-139</b>	<b>-140</b>	<b>-139</b>	<b>-84</b>
<b>T en K</b>	<b>209</b>	<b>198</b>	<b>190,5</b>		
<b>dH en J/g</b>	<b>-26</b>	<b>-30</b>	<b>-4</b>		
<b>T en K</b>	<b>171</b>	<b>171,5</b>	<b>165</b>		
<b>dH en J/g</b>	<b>-9</b>	<b>-5</b>	<b>-9</b>		

Tableau II-a : Différents refroidissements du monohydrate d'hydrazine.

### **C) ANALYSE DES TRANSFORMATIONS OBTENUES PAR ABAISSEMENT DE TEMPERATURE (paramètre Vitesse de refroidissement).**

Une étude systématique a été entreprise en fonction de la vitesse de refroidissement pour suivre l'évolution de l'état de l'échantillon pendant l'abaissement de température.

Les vitesses de refroidissement utilisées sont comprises entre 200 K/mn et 1 K/mn (vitesse minimale).

On note que pour les grandes vitesses de refroidissement ( $V > 80$  K/mn) l'appareil ne suit pas l'abaissement de la température à la vitesse programmée. Il était cependant possible d'enregistrer le thermogramme correspondant.

Cette étude a été effectuée pour le monohydrate d'hydrazine  $(N_2H_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$  et pour le mélange  $(N_2H_4)_{0.4}(H_2O)_{0.6}$ .

Il n'a pas été possible de travailler sur des mélanges de composition proche du tétrahydrate d'hydrazine car, pour ces mélanges, les transformations sont très faiblement énergétiques et difficilement observables.

Pour pouvoir observer la cristallisation de tels mélanges, il faut réaliser des cinétiques très lentes qui peuvent durer plusieurs heures.

#### **1) Etude du monohydrate d'hydrazine:**

Sur les thermogrammes enregistrés (*Fig II-6,7 et 8*) , selon la vitesse de refroidissement, on observe l'existence d'un seul ou de trois pics endothermiques (Tableau II-a).

La remarque principale qu'on peut tirer de ces expériences est qu'au moins une transformation endothermique ne peut être évitée; on peut a priori attribuer cette transformation à une cristallisation.

Un autre point remarquable est que la température à laquelle se produit le premier événement thermodynamique varie très peu, quelle que soit la vitesse de refroidissement (*Fig II-12 bas*). .

Au contraire, le deuxième pic apparaît à une température qui dépend de la vitesse de refroidissement; plus cette vitesse augmente, plus le retard pour ce pic est important.

On a pu vérifier que l'échantillon étudié avait une composition correspondant à  $x < 0.5$  . Ceci apparaît quand on observe les thermogrammes correspondant à des vitesses de refroidissement inférieures à 20 K/mn car on observe la cristallisation de la composition

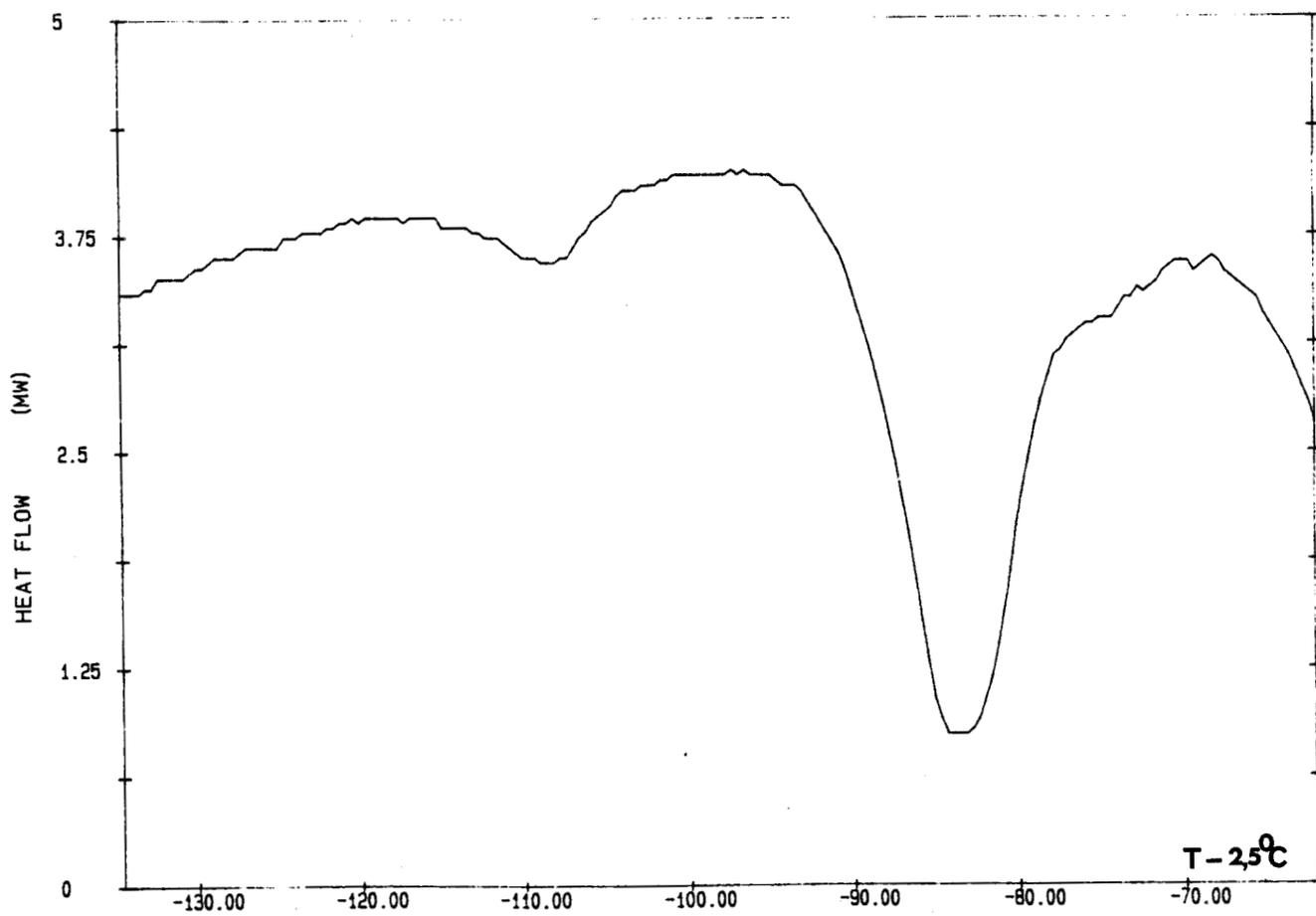
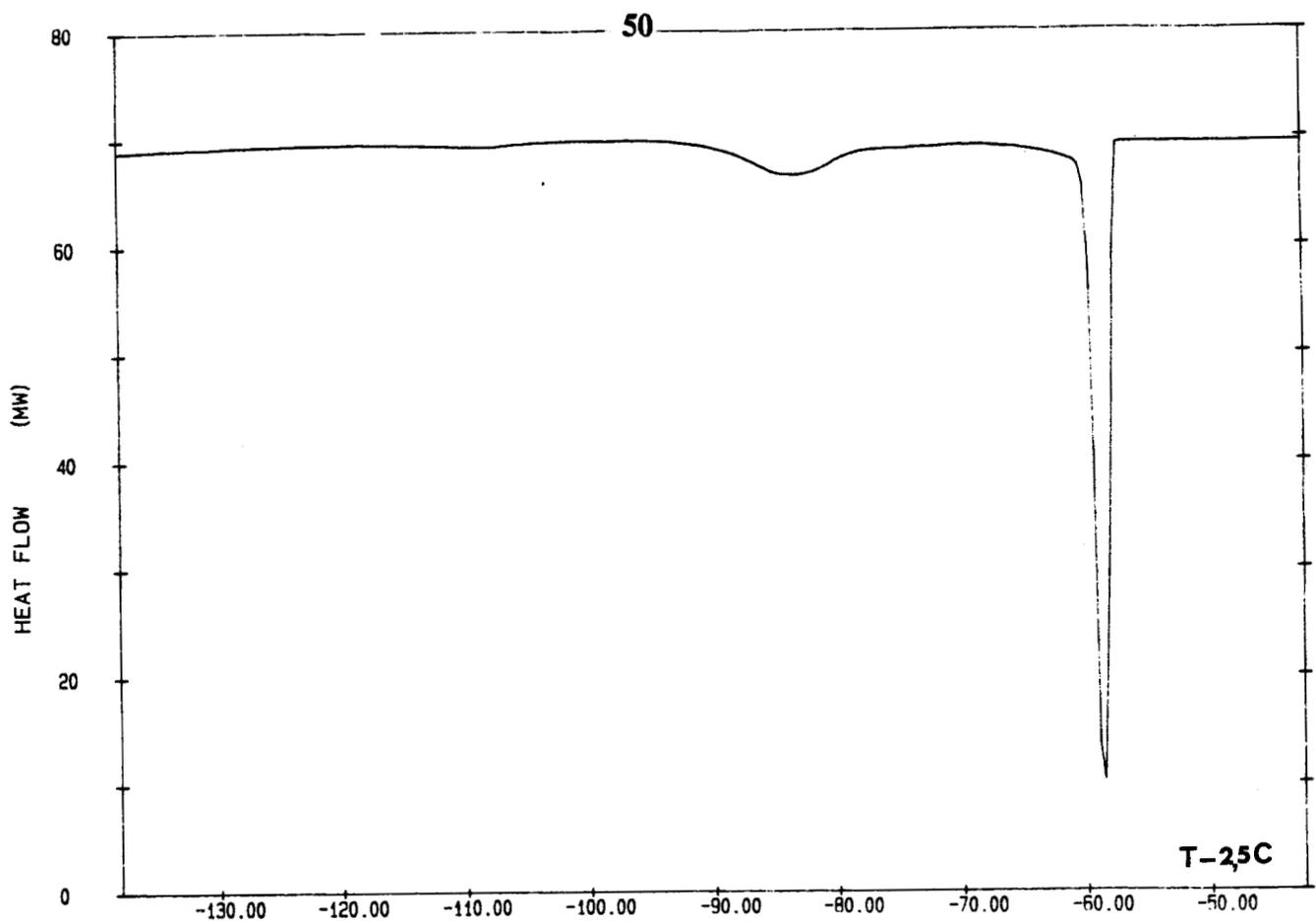


Fig II-6 : Refroidissement à  $V = 5 \text{ K/mn}$

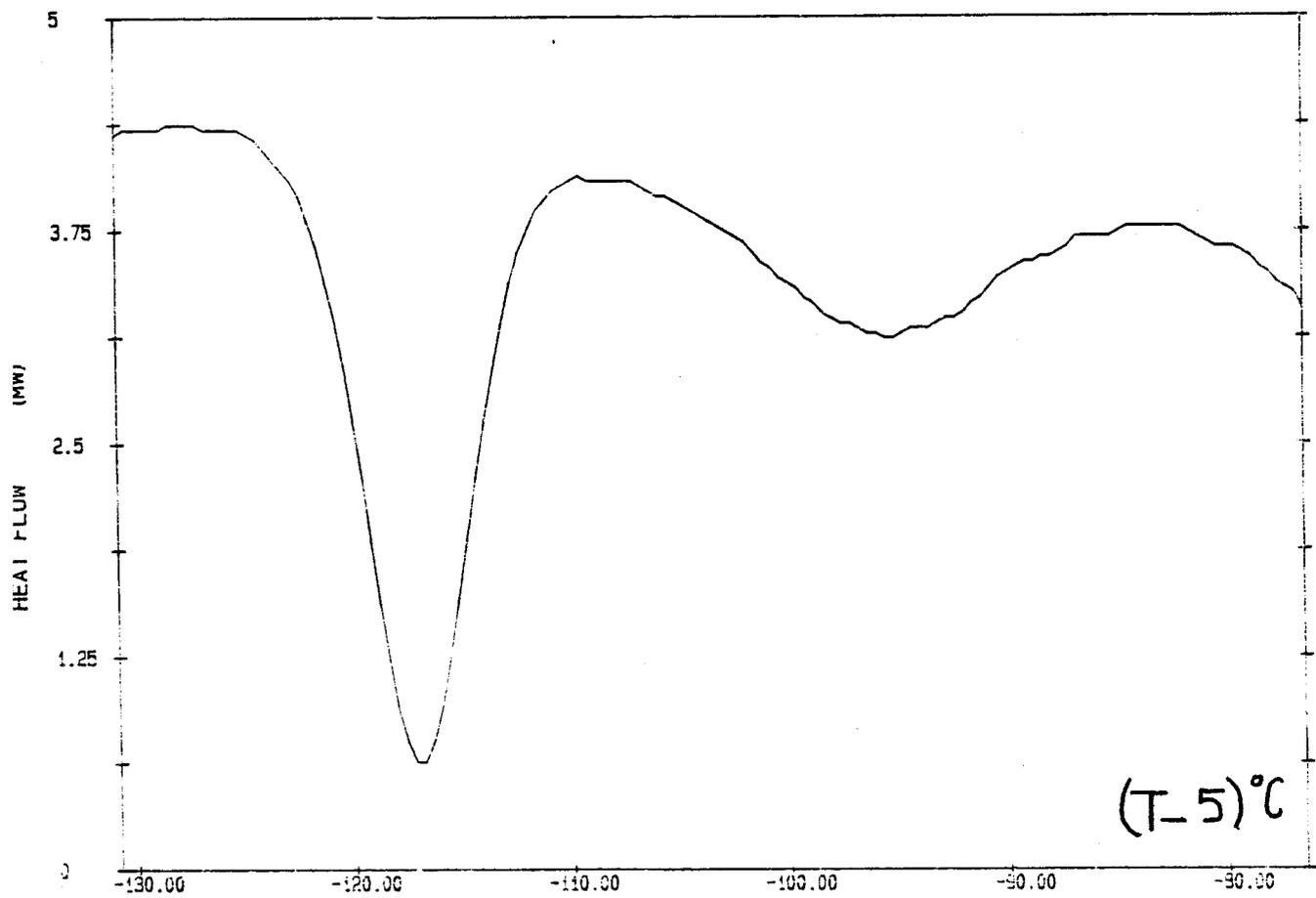
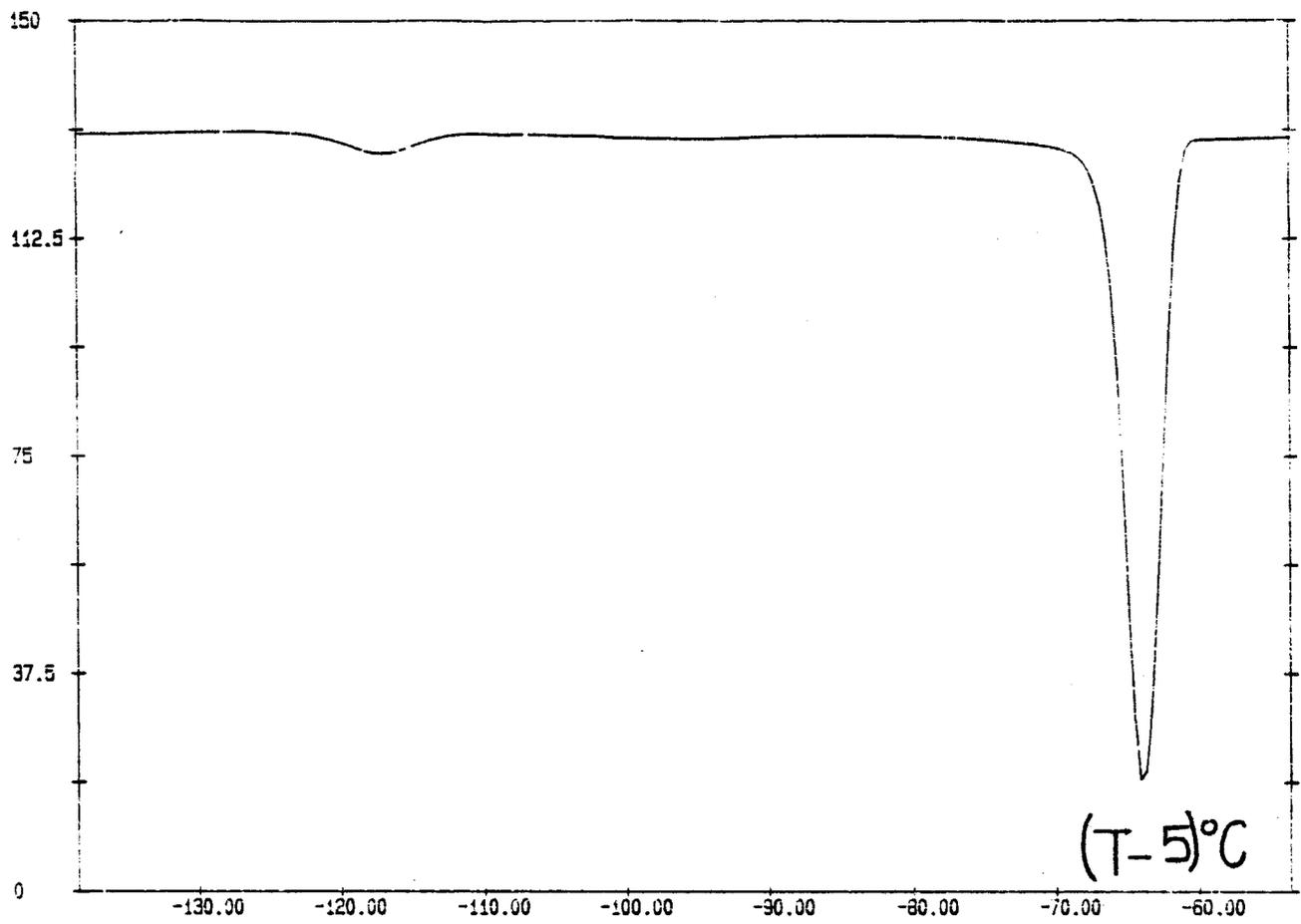


Fig II-7 : Refroidissement à  $V = 20$  K/mn

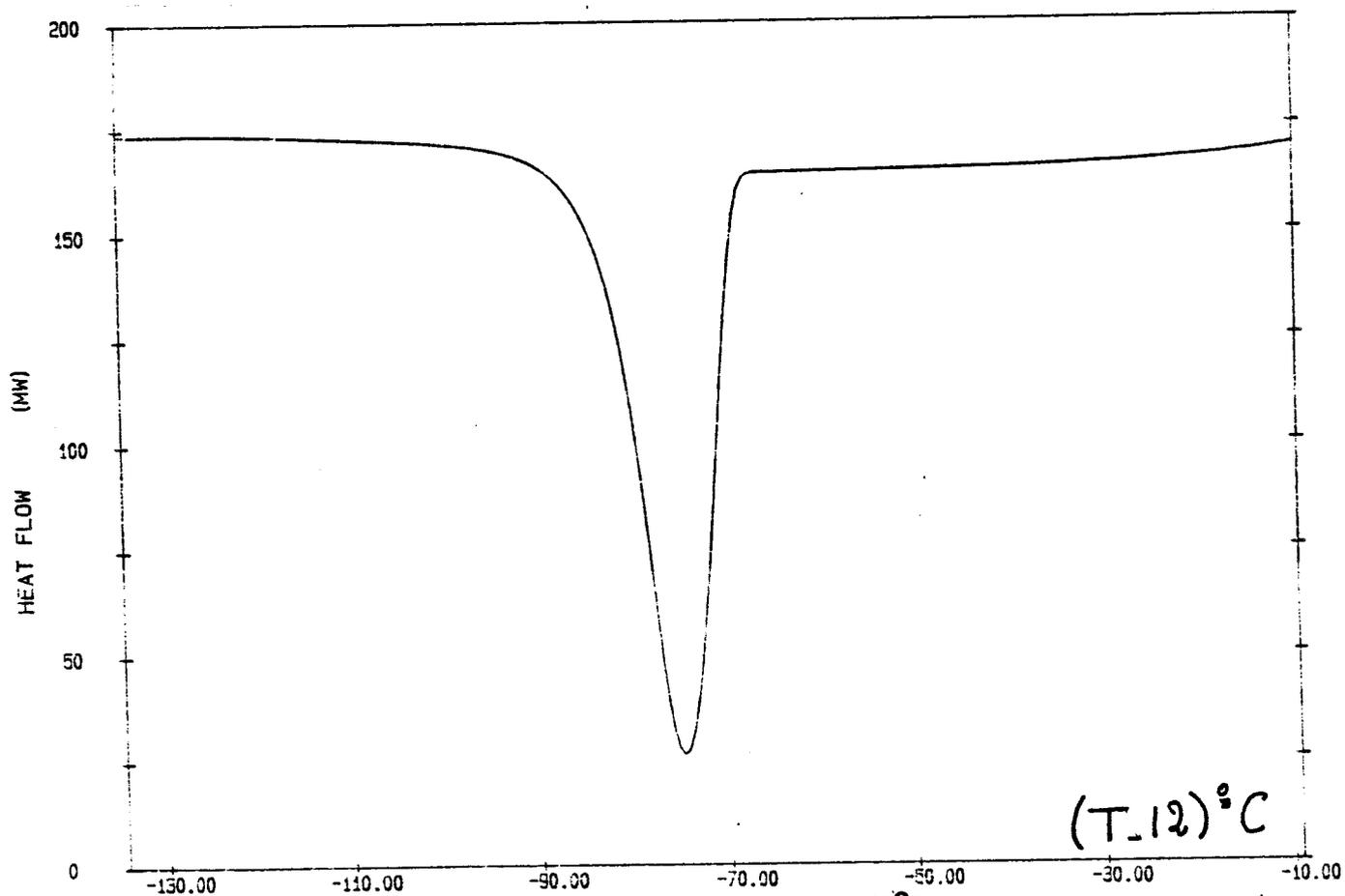
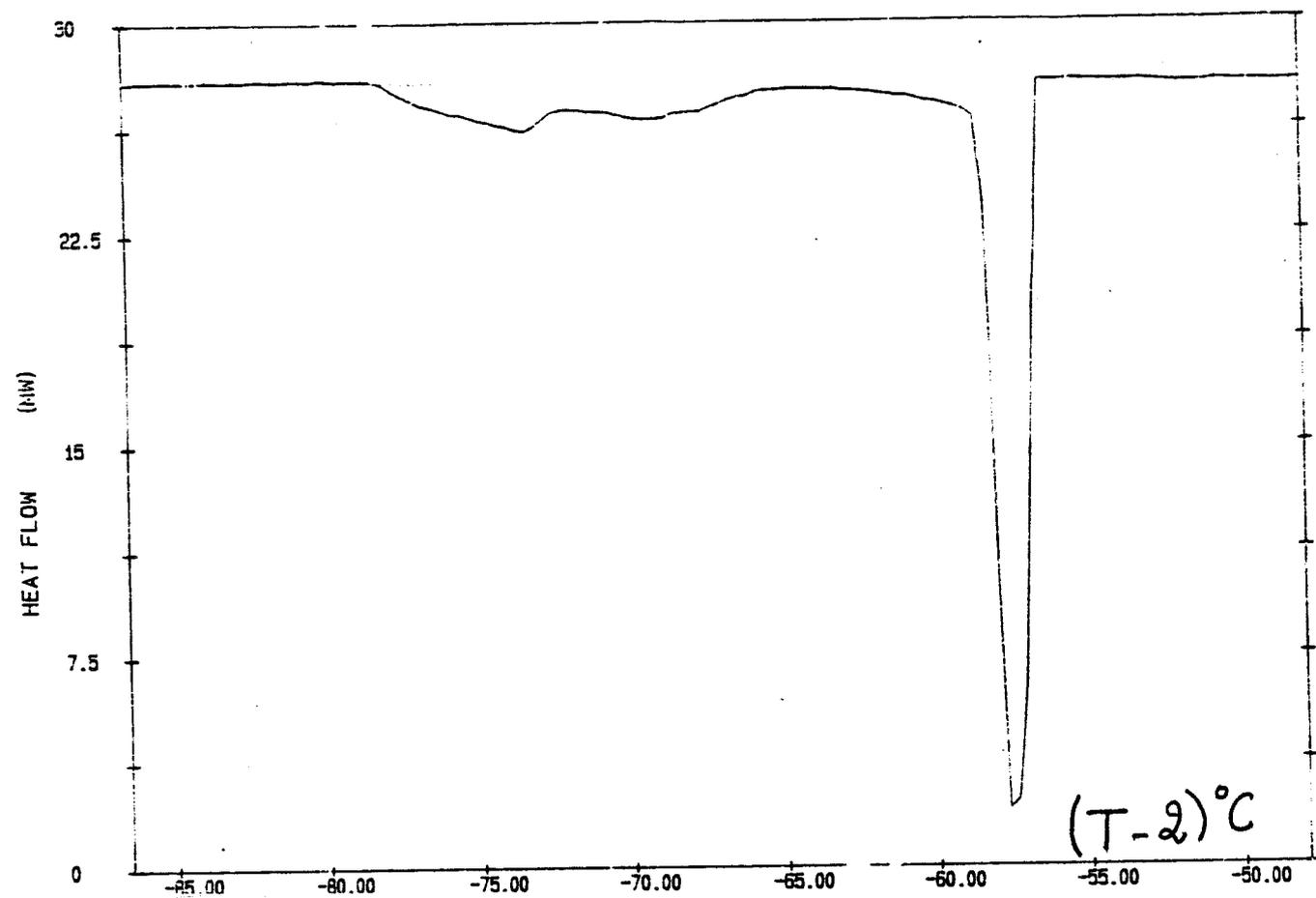


Fig II-8 : Refroidissement à  $V = 2$  K/mn(haut) et  $V = 80$  K/mn (bas)

eutectique entraînant l'apparition du troisième pic endothermique.

On peut également le vérifier en procédant à l'enregistrement du thermogramme correspondant au réchauffement; sur celui-ci on observe en effet la fusion de la composition eutectique, prévue à  $T = 186 \text{ K}$ .

En se référant au diagramme binaire, on s'attend à ce qu'il n'y ait qu'une seule transition de phase qui serait le passage de l'état liquide vers l'état solide; ceci devrait se traduire par l'apparition d'un seul pic endothermique quand on procède à un refroidissement.

Ce n'est pas ce que nous observons.

En analysant les différents thermogrammes correspondant à des vitesses de refroidissement inférieures à  $20 \text{ K/mn}$ , on peut dire que le premier pic endothermique traduit le passage de l'état liquide vers l'état solide.

Après cette transition, tout l'échantillon est dans la phase solide.

Dans ces conditions, la deuxième transition, se traduisant par l'apparition du deuxième pic endothermique, ne peut être qu'une transition du type phase solide C1 vers phase solide C2.

On a en outre remarqué que le domaine d'existence en température de la phase C1 est étroitement lié à la vitesse de refroidissement.

En effet, plus la vitesse de refroidissement est faible plus ce domaine devient petit.

Il est de  $27 \text{ K}$  pour  $V = 20 \text{ K/mn}$  et de  $9 \text{ K}$  seulement pour  $V = 2 \text{ K/mn}$ .

On pourrait donc penser que si la vitesse de refroidissement était suffisamment faible, de l'ordre du dixième de degré par minute, la cristallisation du monohydrate aura probablement lieu directement dans la phase solide C2.

Or, d'après les études structurales déjà faites et que nous avons reprises à différentes températures, le monohydrate d'hydrazine cristallise dans un système trigonal.

Comme le monocristal de monohydrate d'hydrazine a été fabriqué *in situ*, sur le diffractomètre, par une méthode de fusion, on peut dire que cette méthode est analogue à un refroidissement très lent qui réduit donc beaucoup le domaine d'existence de la phase C1.

Dans ces conditions cette phase n'a pas été formée et la cristallisation a été évitée, "sans le vouloir".

En conclusion, on peut dire que la phase C2, que l'on appellera pour des raisons de commodité "phase stable basse température", est trigonale.

<b>V en K/mn</b>	<b>2</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>40</b>	<b>80</b>	<b>200</b>
<b>T en K</b>	<b>217</b>	<b>216,5</b>	<b>217</b>	<b>216</b>	<b>216</b>	<b>215</b>	<b>210</b>
<b>dH en J/g</b>	<b>-128</b>	<b>-127</b>	<b>-129</b>	<b>-129</b>	<b>-127</b>	<b>-108</b>	<b>-103</b>
<b>T en K</b>	<b>200</b>	<b>194</b>	<b>190</b>	<b>165</b>	<b>163</b>		
<b>dH en J/g</b>	<b>-45</b>	<b>-35</b>	<b>-5</b>	<b>-10</b>	<b>-6</b>		
<b>T en K</b>	<b>172</b>	<b>171</b>	<b>168</b>				
<b>dH en J/g</b>	<b>-9</b>	<b>-6,5</b>	<b>-7</b>				

Tableau II-b : Refroidissements du mélange  $x = 0.4$  mole en hydrazine

Des expériences en diffraction des rayons X sur le détecteur courbe du Laboratoire montrent que la phase C1 est vraisemblablement cubique et ceci a été confirmé par les résultats d'un travail de simulation cristallographique effectué par M.Foulon[28].

Ainsi, pendant le refroidissement, le monohydrate d'hydrazine transite d'abord dans une phase cubique avant de passer dans sa phase basse température.

Pour des vitesses de refroidissement supérieures ou égales à 80 K/mn, le monohydrate d'hydrazine liquide n'a pas le temps de cristalliser dans sa phase stable à basse température (la phase trigonale). Selon que la vitesse de refroidissement est rapide ou lente, il cristallise d'abord, partiellement ou totalement, dans la phase C1 qui semble donc, cinétiquement, plus facile à atteindre.

Pour  $V = 200$  K/mn, l'enthalpie de transition vers C1 est égale à  $-84$  J/g

Pour  $V = 80$  K/mn, cette enthalpie est égale à  $-139$  J/g

L'échantillon solide à la température à laquelle on a fait la trempe, environ  $T = 123$  K, est alors constitué d'une partie liquide gelé et d'une autre partie solide qui serait la phase solide C1 gelée.

Pour les faibles vitesses de refroidissement ( $V < 20$  K/mn), on remarque qu'au refroidissement le monohydrate d'hydrazine liquide transite complètement vers la phase solide C1 et ensuite vers la phase solide C2.

Cette transition est soit partielle, soit totale selon la vitesse de refroidissement car on constate que l'enthalpie de transition augmente quand la vitesse diminue :

- pour  $V = 20$  K/mn    Enthalpie =  $-4$  J/g

- pour  $V = 5$  K/mn    Enthalpie =  $-30$  J/g

## 2) Etude du mélange $(N_2H_4)_{0.4}(H_2O)_{0.6}$

Pour ce mélange, on observe les mêmes phénomènes thermodynamiques que pour le monohydrate d'hydrazine (Tableau II-b).

D'après les expériences faites, on peut classer les thermogrammes correspondants en trois catégories (Fig II-9 à 11) :

\* ceux où l'on observe une seule transformation endothermique et qui correspondent aux vitesses  $V > 80$  K/mn .

\* ceux où l'on observe deux pics endothermiques et qui correspondent aux vitesses  $20 < V < 40$  K/mn.

\* ceux où l'on observe trois pics endothermiques quand  $V < 20$  K/mn.

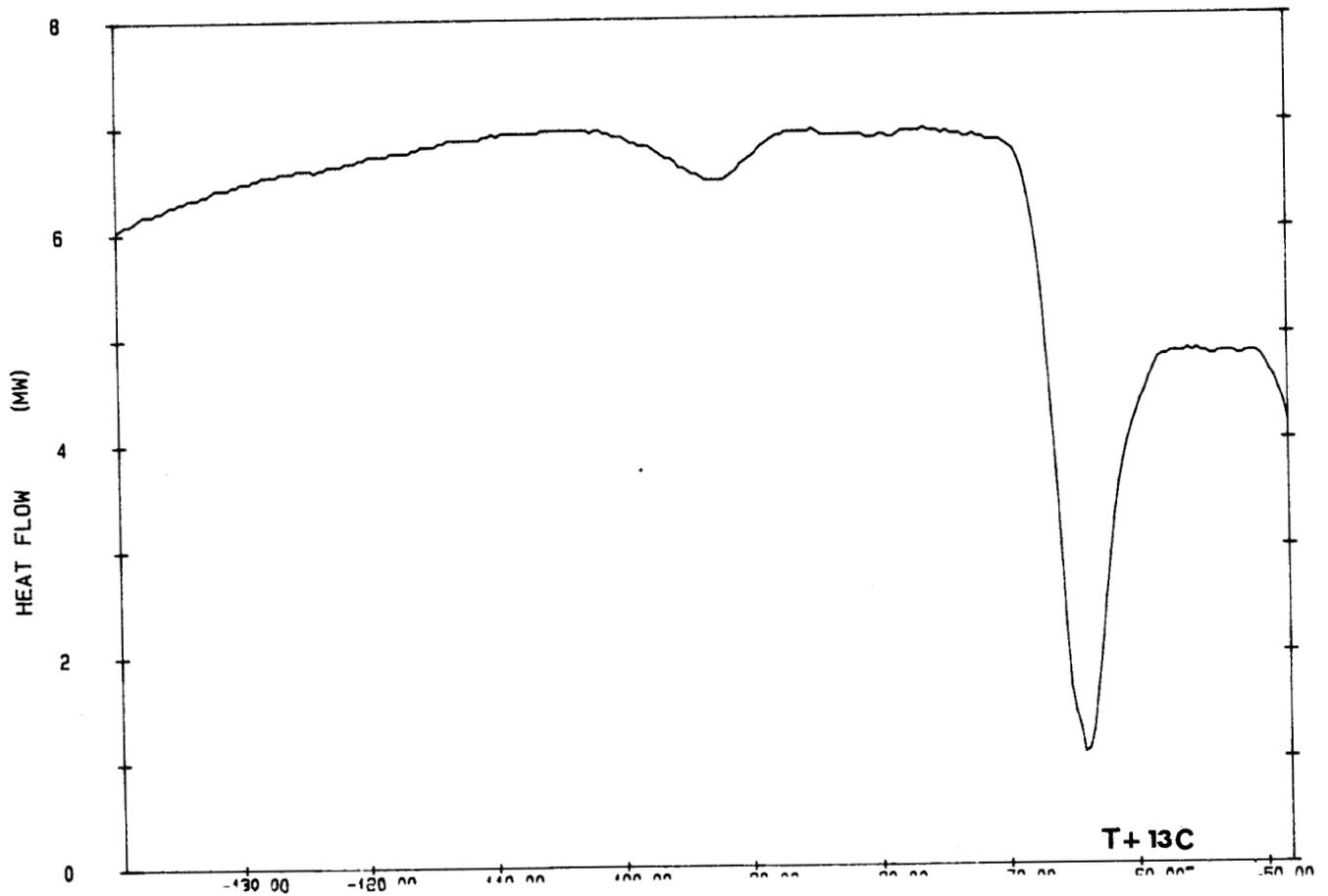
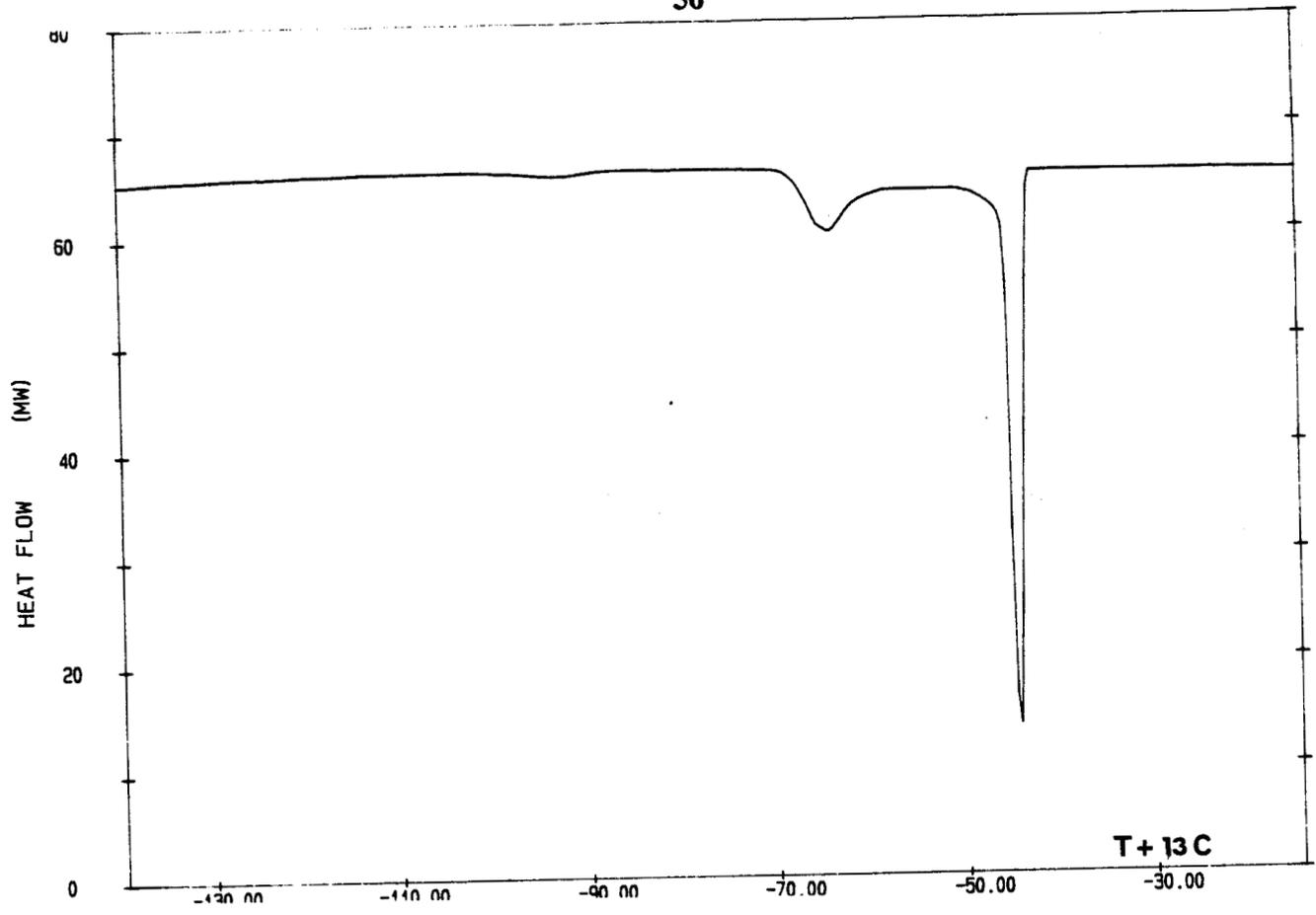


Fig II-9 : Refroidissement à  $V = 2$  K/mn

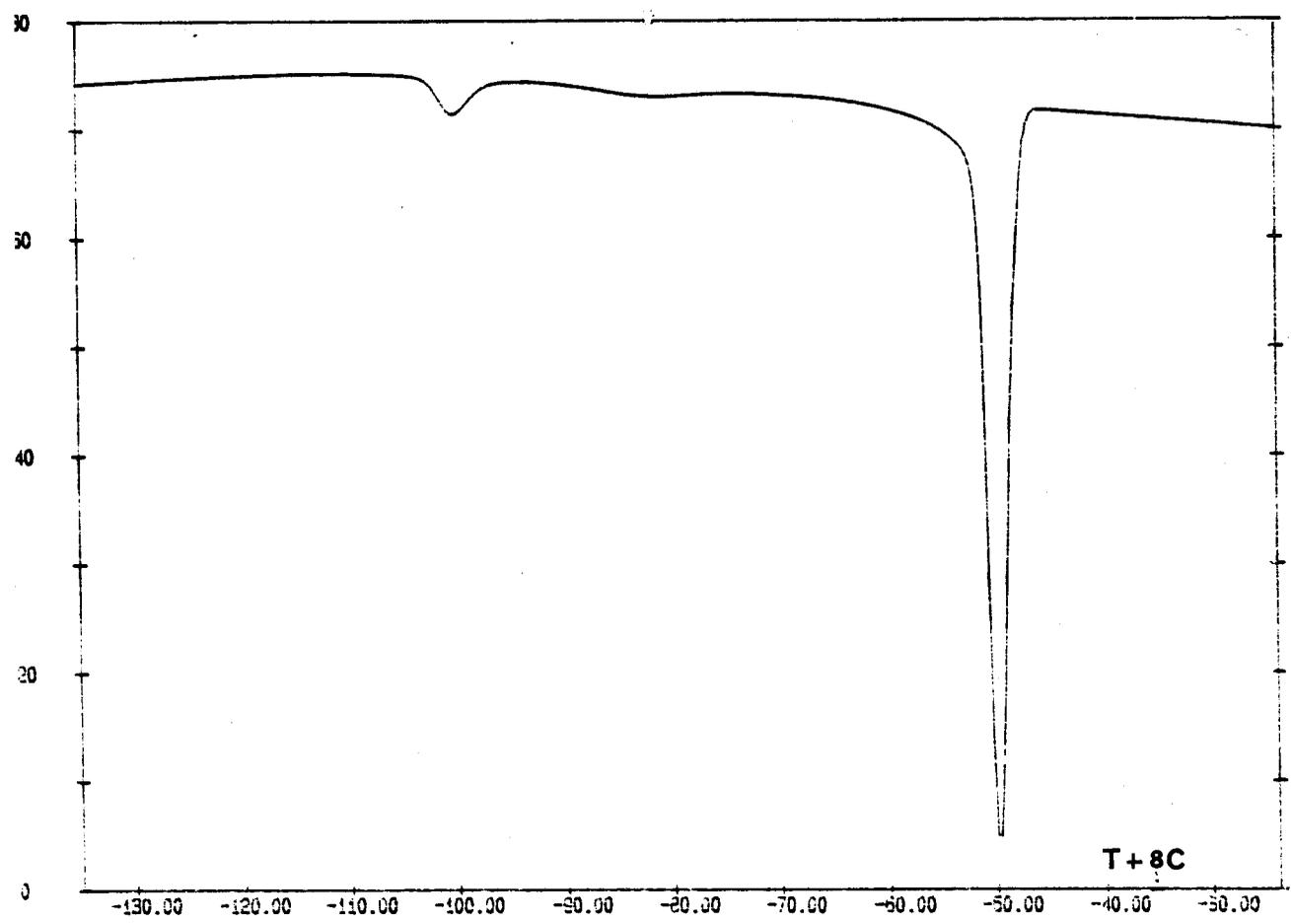
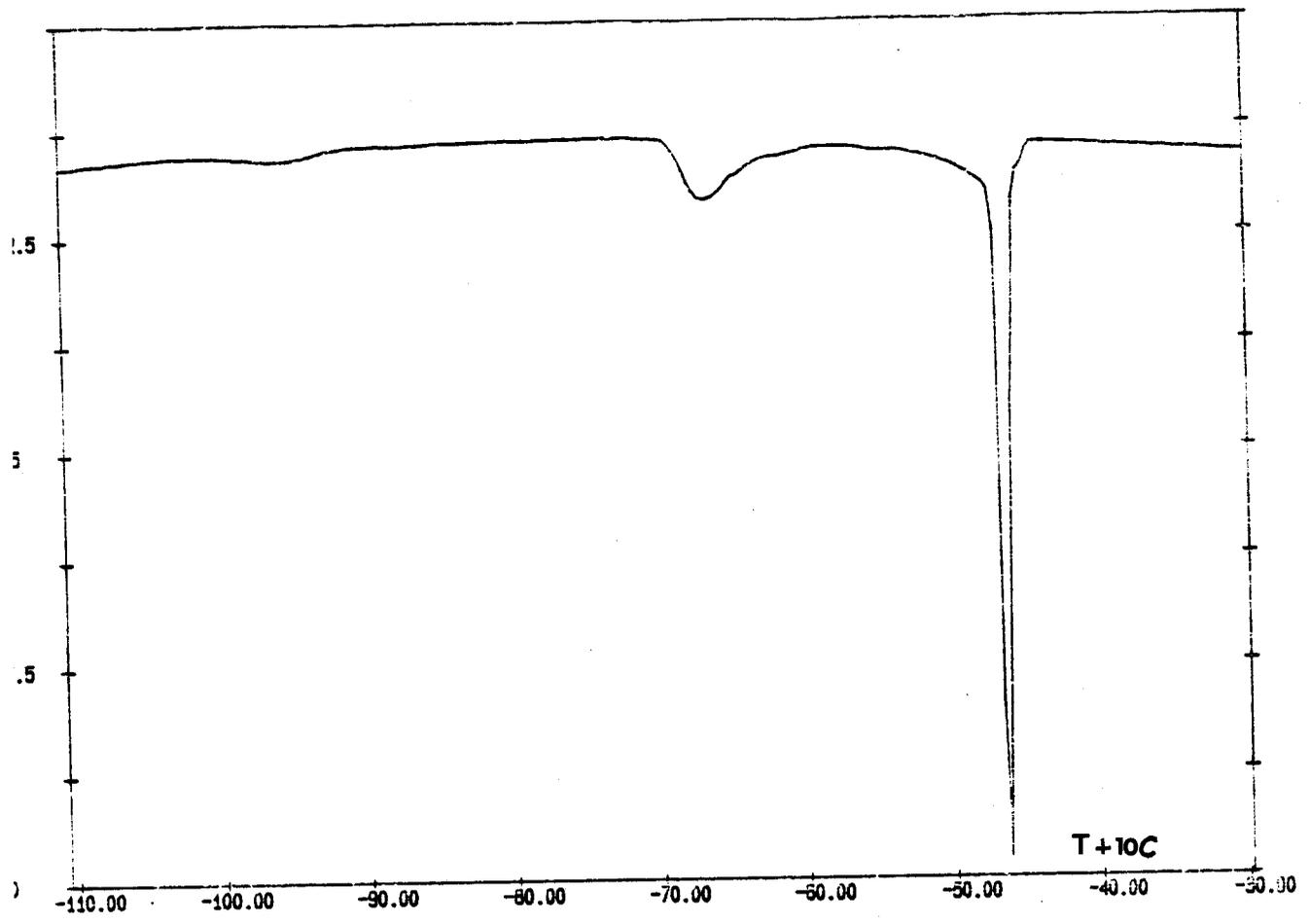


Fig II-10 : Refroidissement à  $V = 1.5$  K/mn (haut) et  $V = 10$  K/mn (bas)

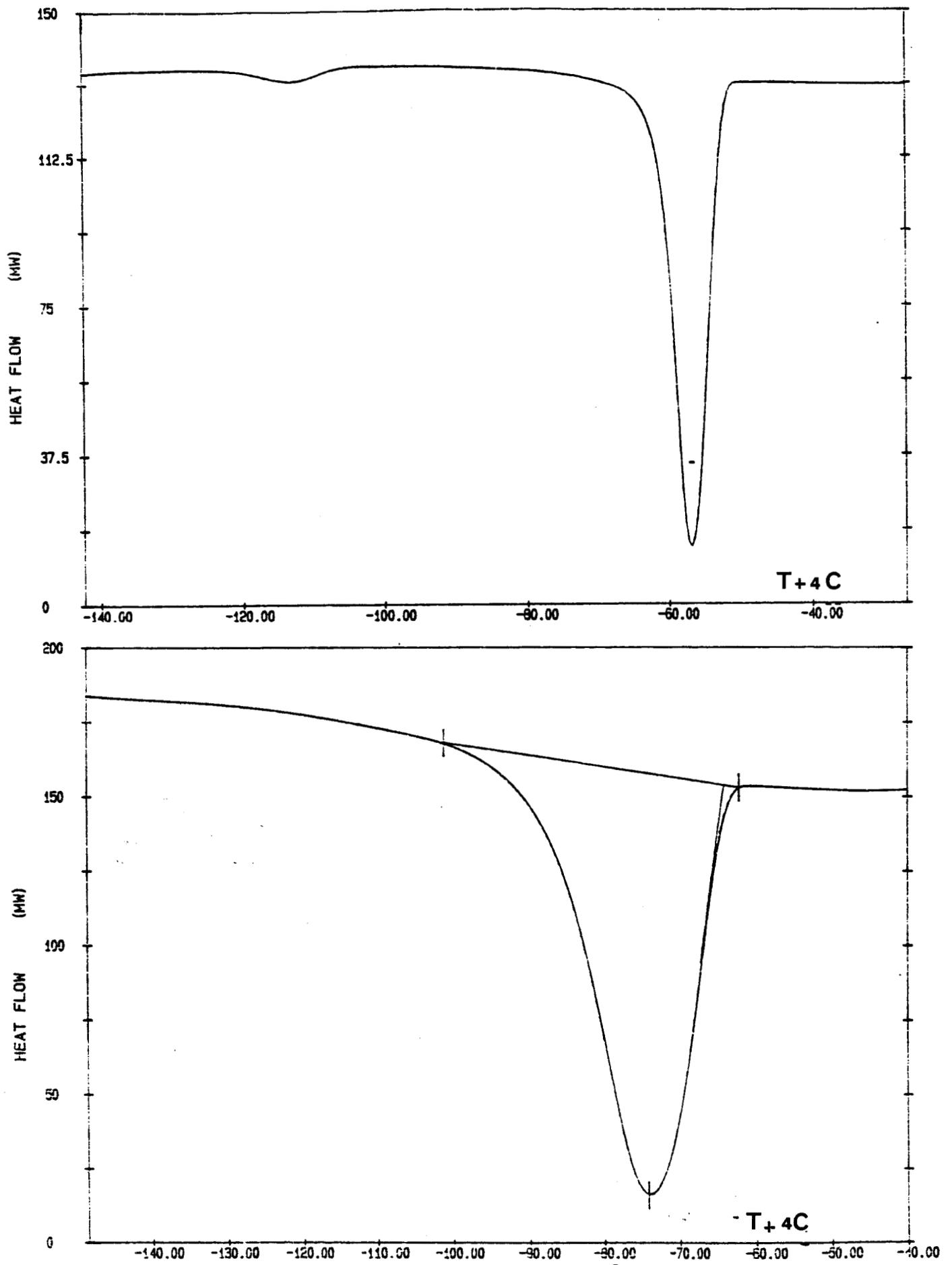


Fig II-11 : Refroidissement à  $V = 40 \text{ k/mn}$  (haut) et  $150 \text{ K/mn}$  (bas)

Il est évident que les interprétations données pour le monohydrate d'hydrazine restent valables pour cette composition.

Ainsi, pour des vitesses de refroidissement supérieures à 80 K/mn, la transformation endothermique observée traduit la transition de la phase liquide vers la phase solide C1.

La valeur de l'enthalpie de cette transformation diminue lorsque la vitesse de refroidissement augmente et, même pour  $V = 200$  K/mn, le passage de l'état liquide vers la phase solide C1 est inévitable.

Dans ces conditions, l'état trempé ne peut jamais être constitué uniquement d'un liquide gelé.

Pour des vitesses de refroidissement inférieures à 10 K/mn, la première transition a toujours lieu à la même température avec la même enthalpie.

Il s'agit de la transition d'une grosse partie du liquide vers la phase solide C1.

Le deuxième pic endothermique traduit la transformation d'une partie ou de la totalité, selon que la vitesse est rapide ou lente, du solide C1 en solide C2 puisqu'on constate que l'enthalpie de cette transformation augmente lorsque la vitesse de refroidissement diminue.

La troisième transformation thermodynamique est observée uniquement pour des vitesses que l'on peut considérer comme lentes; en tenant compte des indications du diagramme binaire, cette transformation ne peut donc être que la cristallisation de la composition eutectique.

Pour les vitesses de refroidissement comprises entre 20 et 40 K/mn, on a les mêmes transformations que dans le cas précédent, une grosse partie du liquide transite vers la phase solide C1 et une partie de ce solide C1 se transforme en solide C2.

On remarque qu'à ces vitesses, la composition eutectique n' a pas le temps de cristalliser.

L'état final est donc composé de (solide C1 gelé + solide C2 + liquide gelé).

On note que, comme dans le cas du monohydrate d'hydrazine, le domaine d'existence de la phase solide C1 est plus important pour une grande vitesse.

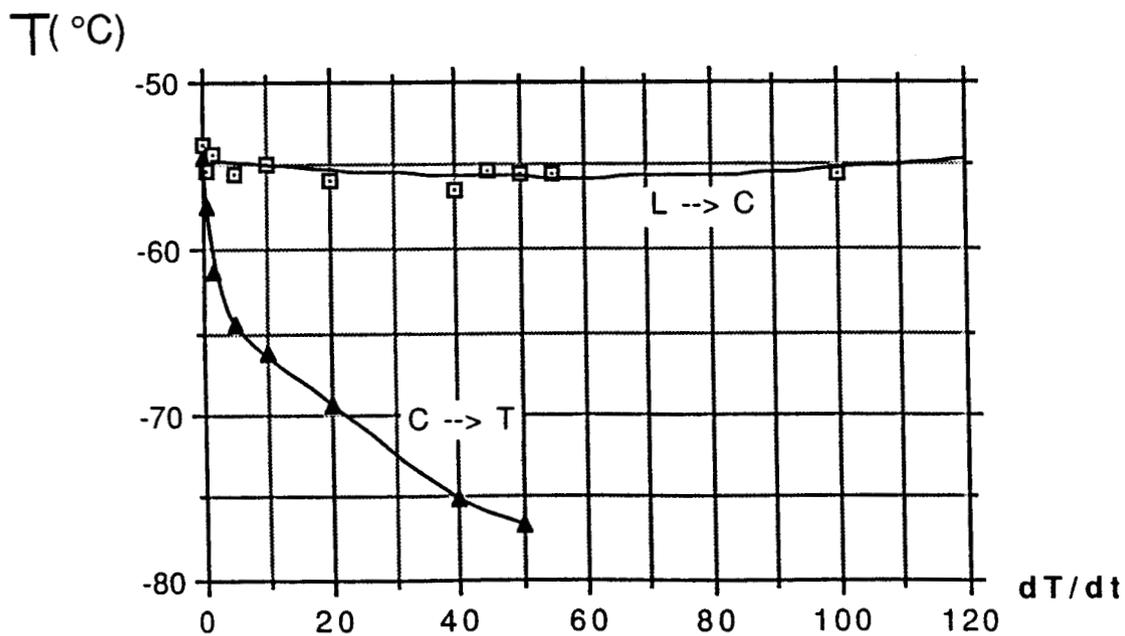
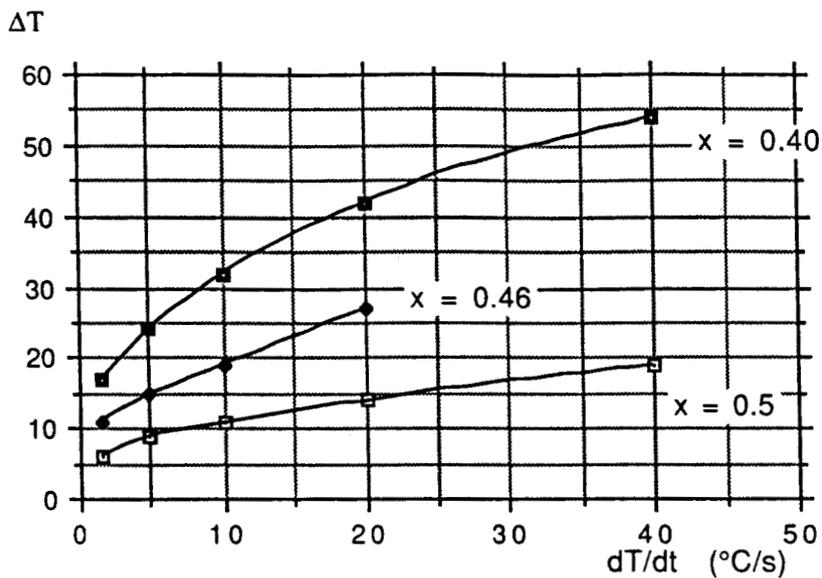
Au delà de  $V = 40$  K/mn, vitesse maximale pour laquelle la transition solide C1 vers solide C2 est encore observée, on ne peut plus parler de domaine d'existence puisque l'on n'observe plus la transformation C1-C2.

On a par exemple (*Fig II-12 haut*) :

- pour  $V = 40$  K/mn  $dT = 51$  K

- pour  $V = 2$  K/mn  $dT = 17$  K

où  $dT$  désigne le domaine d'existence de la phase.



*Fig II-12* : Evolution du domaine d'existence de la phase cubique en fonction de la vitesse de refroidissement et de la concentration (haut)  
Transformations liquide - cubique et cubique - trigonal avec la vitesse de refroidissement (bas)

On remarque également que ce domaine d'existence, à vitesse de refroidissement donnée, est plus important pour le mélange (  $\text{N}_2\text{H}_4$  )<sub>0.4</sub>( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>0.6</sub> que pour le monohydrate d'hydrazine. On obtient en effet:

- pour  $V = 20 \text{ K/mn}$   $dT$  (monohydrate) = 27 K  
 $dT$  (mélange) = 51 K
- pour  $V = 2 \text{ K/mn}$   $dT$  (monohydrate) = 9 K  
 $dT$  (mélange) = 17 K

*Nota:* comme on l'a indiqué précédemment, le monohydrate d'hydrazine utilisé n'est pas pur à 100% et on a pu vérifier que sa concentration est proche de  $x = 0.46$  mole en hydrazine.

#### **D) ANALYSE DES TRANSFORMATIONS OBTENUES PAR ELEVATION DE TEMPERATURE** (paramètre Vitesse de chauffe).

Dans cette étude on procède de la manière suivante:

\* le mélange étudié est refroidi à la vitesse maximale possible ( $V = 200 \text{ K/mn}$ ) en moins d'une minute de la température 263K jusqu'à  $T = 123 \text{ K}$ .

\* l'enregistrement est effectué au réchauffement à vitesse programmée.

##### **1) Etude du mélange ( $\text{N}_2\text{H}_4$ )<sub>0.4</sub>( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>0.6</sub>**

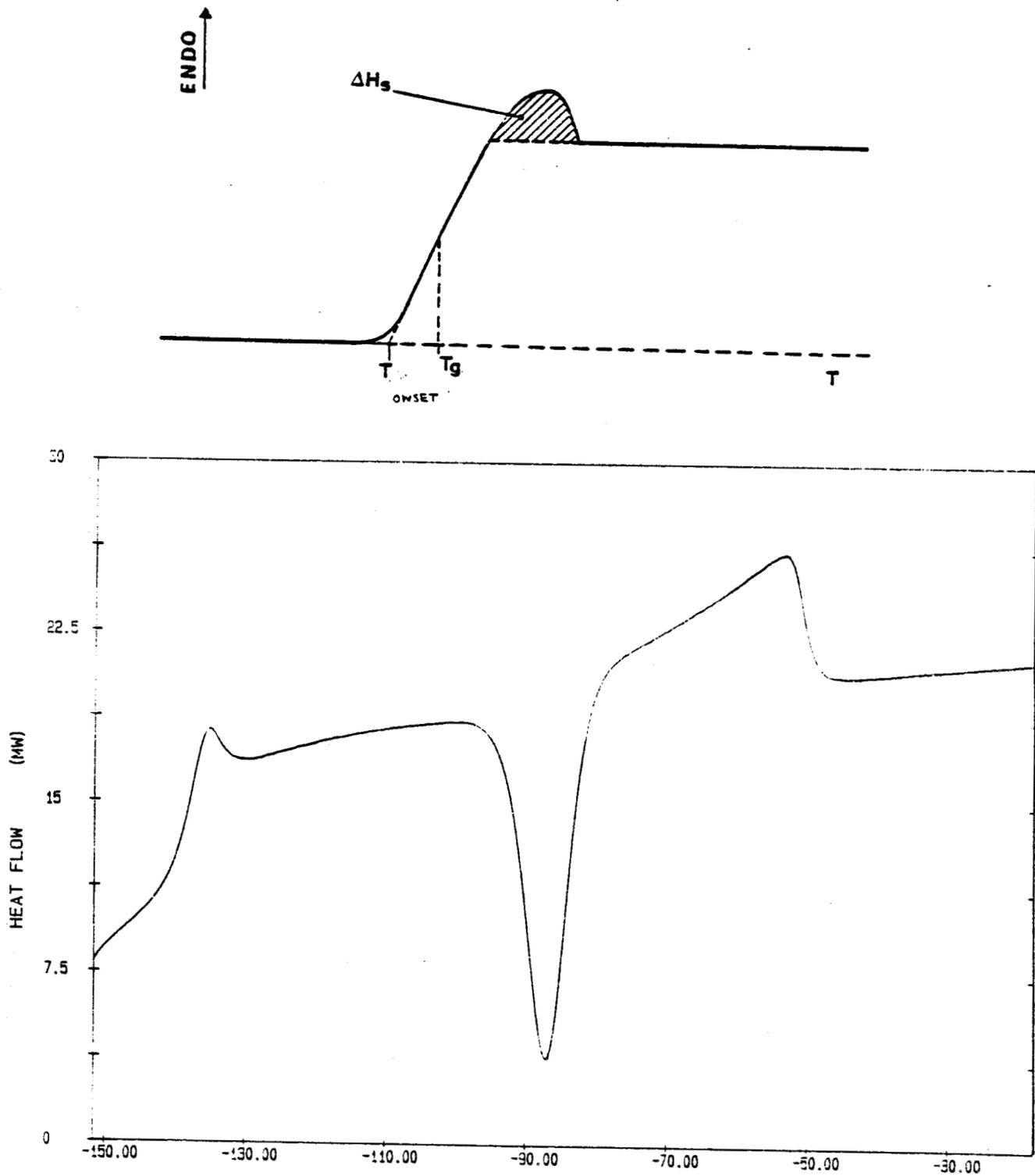
Cette étude a permis de confirmer l'existence d'une transition vitreuse à  $T_g$  (Fig II-13) , de deux transformations exothermiques à  $T_1$  et  $T_2$ , et d'un pic endothermique à  $T_0$ , qui correspond à la fusion de la composition eutectique, et qui n'est observé que pour des vitesses de chauffe inférieures à 20 K/mn (Tableau II-c).

On note que pour les faibles vitesses de chauffe ( $V = 5$  ou  $10 \text{ K/mn}$ ), il est difficile de mesurer l'aire de la première transformation exothermique très étalée sur le thermogramme et de déterminer la température de la transition vitreuse.

Sur les thermogrammes enregistrés (Fig II-14 et 15) , on remarque en outre:

- un glissement attendu des températures des transitions observées vers les hautes températures quand la vitesse s'accroît (Fig II-16) .

- pour  $V < 20 \text{ K/mn}$ , l'existence d'un pic endothermique à  $T=185\text{K}$ , dont l'aire diminue lorsque la vitesse de chauffe augmente. Lorsque la vitesse atteint 20 K/mn, ce pic endothermique n'apparaît plus sur les thermogrammes correspondants.



**Fig II-13** : Mesure théorique de la transition vitreuse, la partie hachurée désigne l'enthalpie de surchauffe (haut).  
Exemple de difficulté posée par la ligne de base dans la mesure de la transition vitreuse (bas).

<b>V en K/mn</b>	<b>2</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>40</b>	<b>60</b>	<b>80</b>	<b>100</b>
<b>T0 en K</b>	<b>185</b>	<b>185</b>	<b>185</b>					
<b>dHo en J/g</b>	<b>19</b>	<b>17</b>	<b>10</b>					
<b>T2 en K</b>	<b>168</b>	<b>172</b>	<b>175</b>	<b>179</b>	<b>184</b>	<b>189</b>	<b>192</b>	<b>193</b>
<b>dH2 en J/g</b>	<b>-36</b>	<b>-38</b>	<b>-30</b>	<b>-37</b>	<b>-34</b>	<b>-32</b>	<b>-33</b>	<b>-37</b>
<b>T1 en K</b>			<b>144</b>	<b>148</b>	<b>152</b>	<b>154</b>	<b>157</b>	<b>158</b>
<b>dH1 en J/g</b>			<b>-4,3</b>	<b>-3,8</b>	<b>-4,6</b>	<b>-5,3</b>	<b>-5,4</b>	<b>-6</b>
<b>Tg en K</b>		<b>137</b>	<b>143</b>	<b>139</b>	<b>141</b>	<b>143</b>	<b>144</b>	<b>144</b>

Tableau II-c : Réchauffement du mélange  $x = 0.4$  mole en hydrazine.

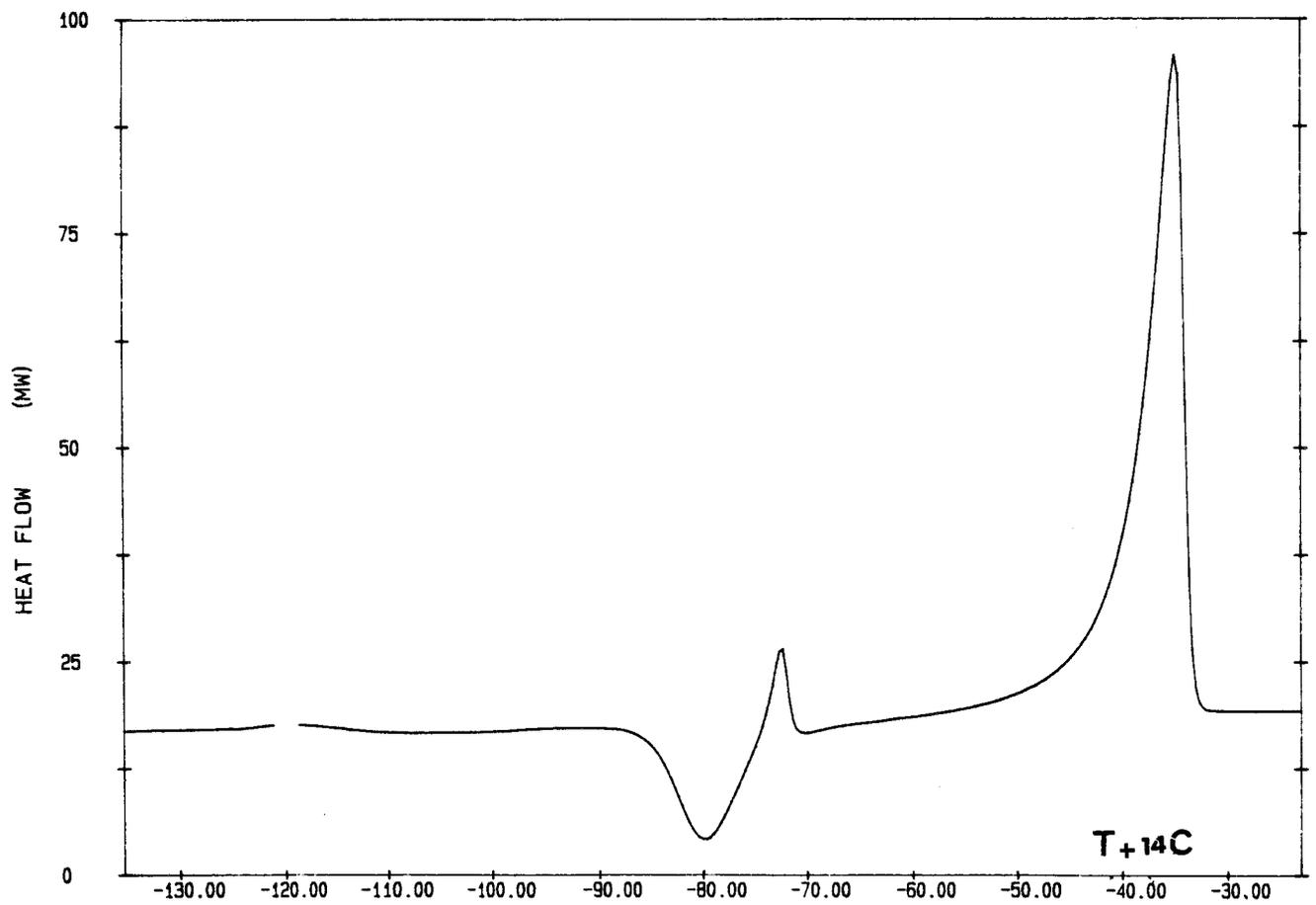
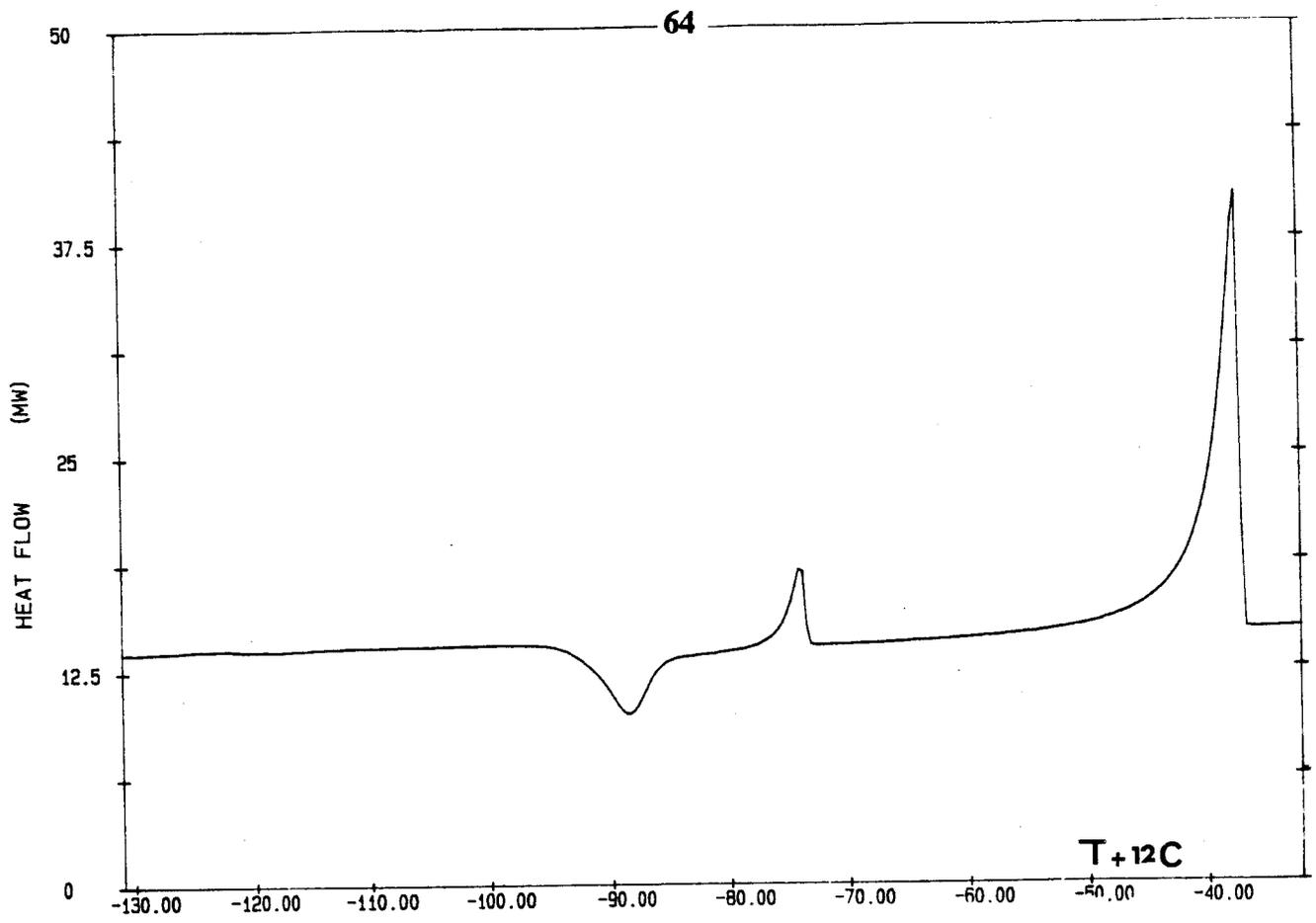


Fig II-14 : Réchauffement à  $V = 2$  K/mn (haut) et  $V = 10$  K/mn (bas)

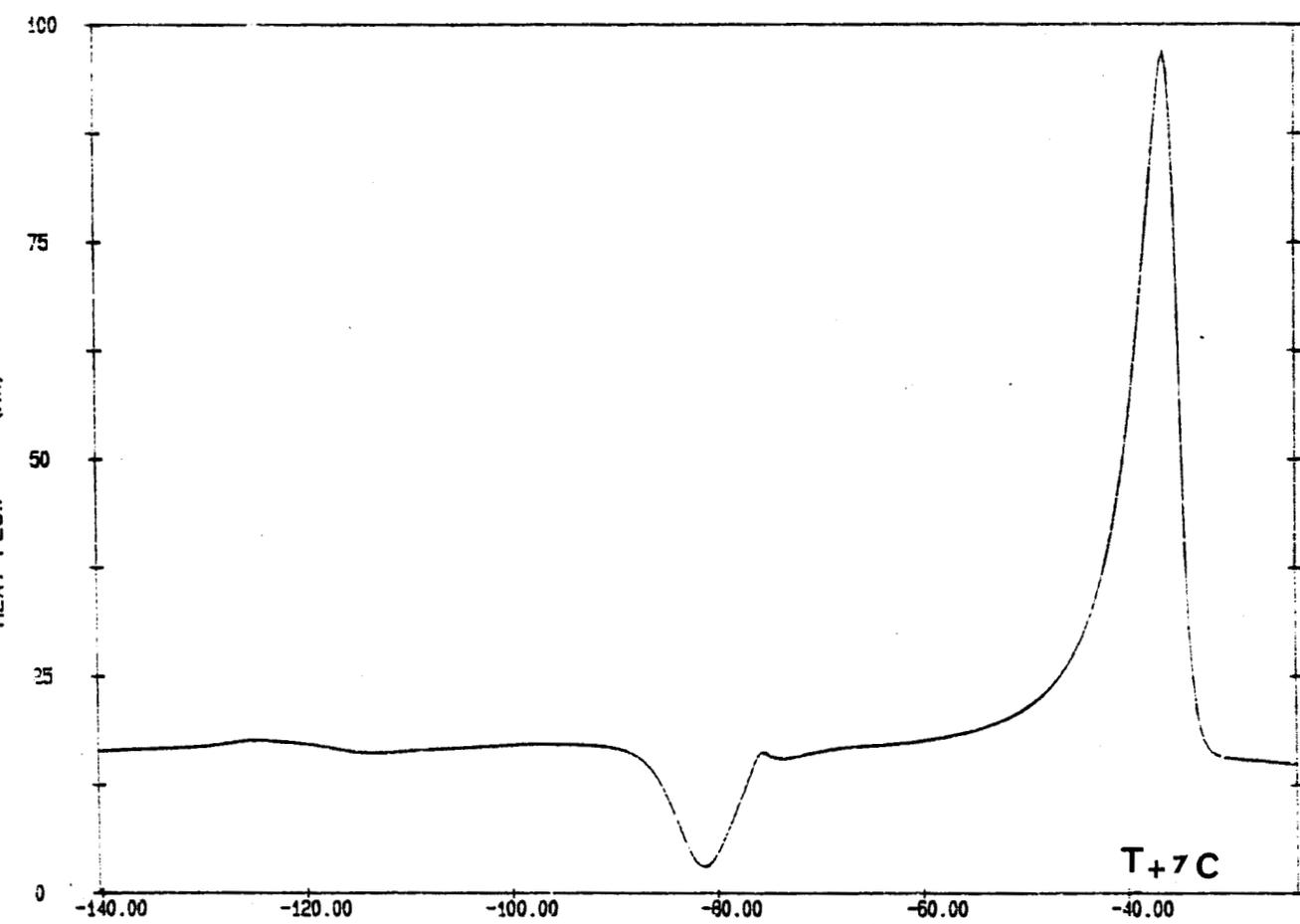
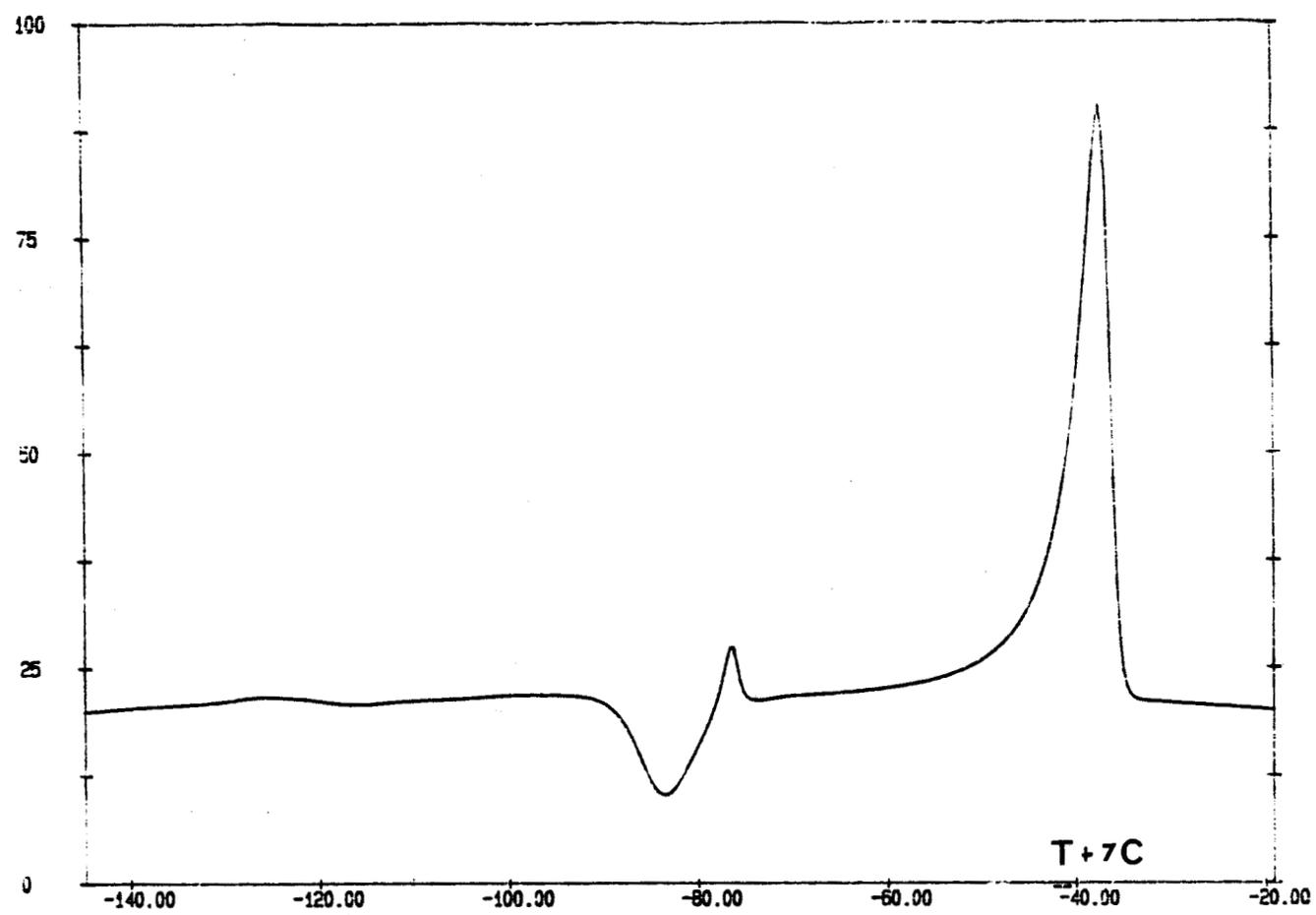


Fig II-15 : Réchauffement à  $V = 15$  K/mn (haut) et 20 K/mn (bas)

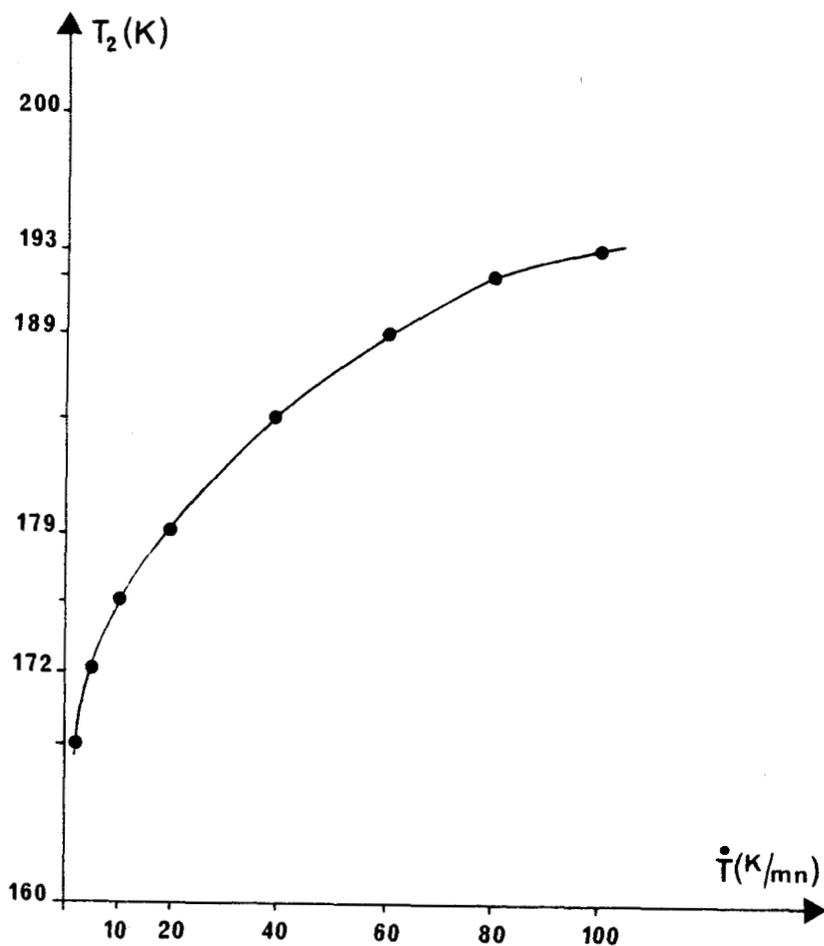
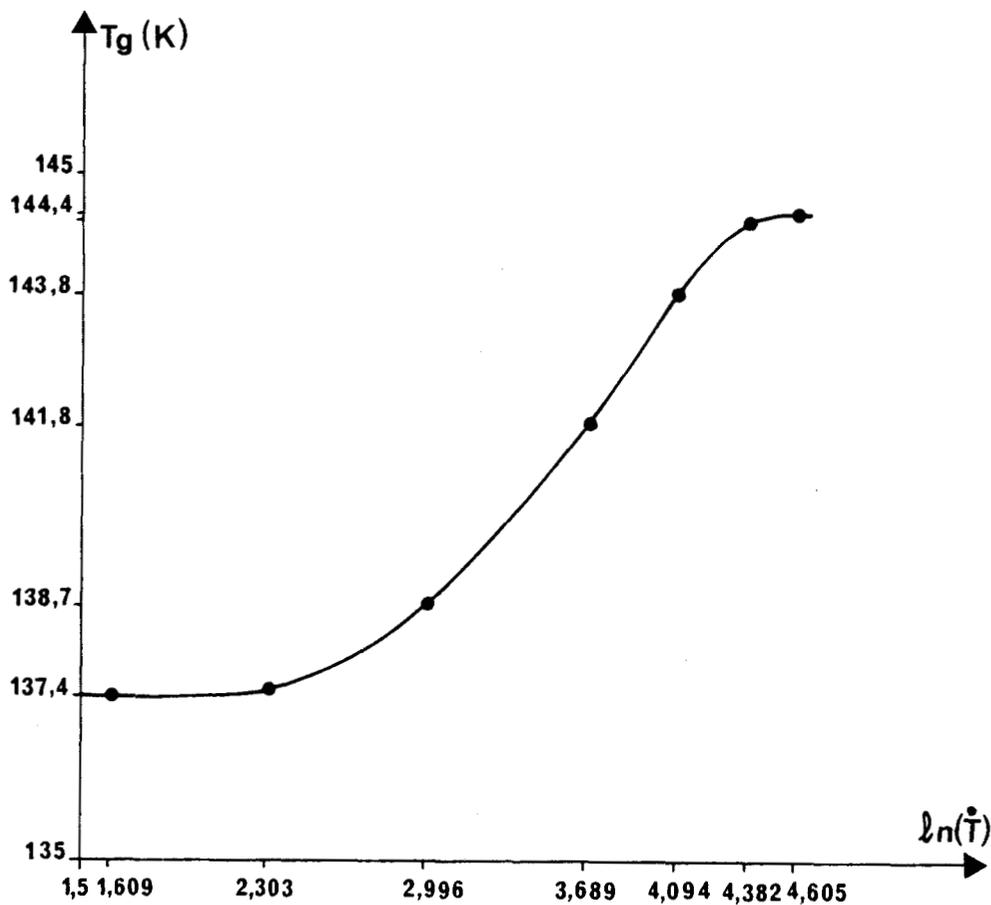


Fig II-16 : Evolution de  $T_g$  avec  $\ln(dT/dK)$ ,  $dT/dK$  étant la vitesse de chauffe (haut)  
 Evolution de la température de la 2<sup>ème</sup> recristallisation avec la vitesse de chauffe (bas)

On a vu en C-2) que, lorsque la vitesse de refroidissement est de 200 K/mn, l'état trempé obtenu est constitué d'une partie du solide C1 gelé (probablement cubique), l'autre partie étant le liquide gelé.

Ce liquide gelé est lui même constitué d'une partie qui n'a pas eu le temps de cristalliser dans la phase solide C1 et de l'autre partie qui correspond à la composition eutectique.

Au réchauffement, les transformations sont plus compliquées puisque, d'une part le liquide gelé devrait recristalliser en partie pour donner le solide C1 et en partie le solide de composition eutectique, et d'autre part le solide gelé doit évoluer vers la phase cristalline C1.

On peut donc supposer que ces transformations se traduisent par l'apparition du premier pic endothermique.

On a vu précédemment que le solide C1 ne peut pas exister à basse température et doit obligatoirement, pour des raisons de stabilité probablement, transiter vers la phase solide C2 qui est la phase trigonale du monohydrate d'hydrazine.

Cela explique donc l'apparition du deuxième pic exothermique qui n'est autre que la transition de la phase solide C1 vers la phase solide C2. Nous avons vérifié cette hypothèse grâce à la diffusion Raman.

Jusqu'à présent, nous avons donc deux solides: le solide C2 et le solide de composition eutectique.

Quand la température de l'échantillon continue à augmenter, le solide de composition eutectique fond à  $T = 186$  K si l'on se réfère aux données du diagramme binaire.

Le pic endothermique observé vers 185 K représente par conséquent la fusion du solide eutectique. Or cette fusion de l'eutectique n'est observée que pour des vitesses de chauffe inférieures à 20 K/mn.

On peut donc penser que, pour des vitesses de chauffe supérieures à 20 K/mn, la cristallisation de la composition eutectique n'a pas le temps de se produire et que l'on ne peut donc pas en observer la fusion ultérieure.

Au delà de cette température de 186 K, on observe la dissolution progressive du monohydrate d'hydrazine dans le liquide de composition eutectique jusqu'à disparition totale du solide à  $T = 218$  K.

<b>V en K/mn</b>	<b>5</b>	<b>20</b>	<b>40</b>
<b>Tg en K</b>	<b>129,3</b>	<b>130,4</b>	<b>132,5</b>
<b>dCp en J/g.k</b>	<b>1,65</b>	<b>1,79</b>	<b>1,4</b>
<b>Tr en K</b>	<b>165,5</b>	<b>172,3</b>	<b>177</b>
<b>dHr en J/g</b>	<b>-20,8</b>	<b>-23,9</b>	<b>-22,4</b>
<b>Te</b>	<b>184</b>		
<b>dHe</b>	<b>0,16</b>		
<b>Tp</b>	<b>190</b>		
<b>dHp</b>	<b>10,7</b>		

Tableau II-d : Réchauffements du mélange  $x = 0.214$  mole en hydrazine

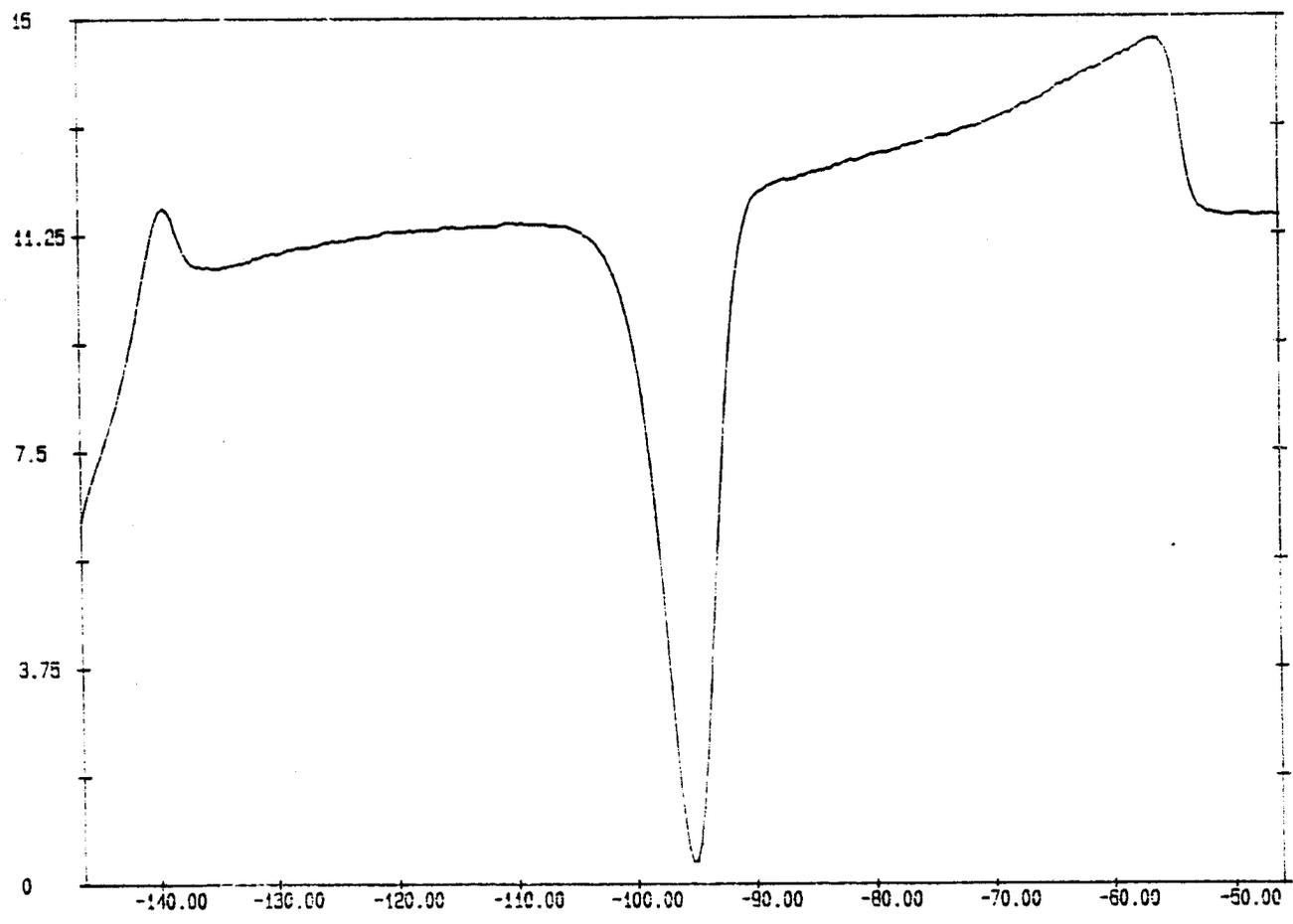
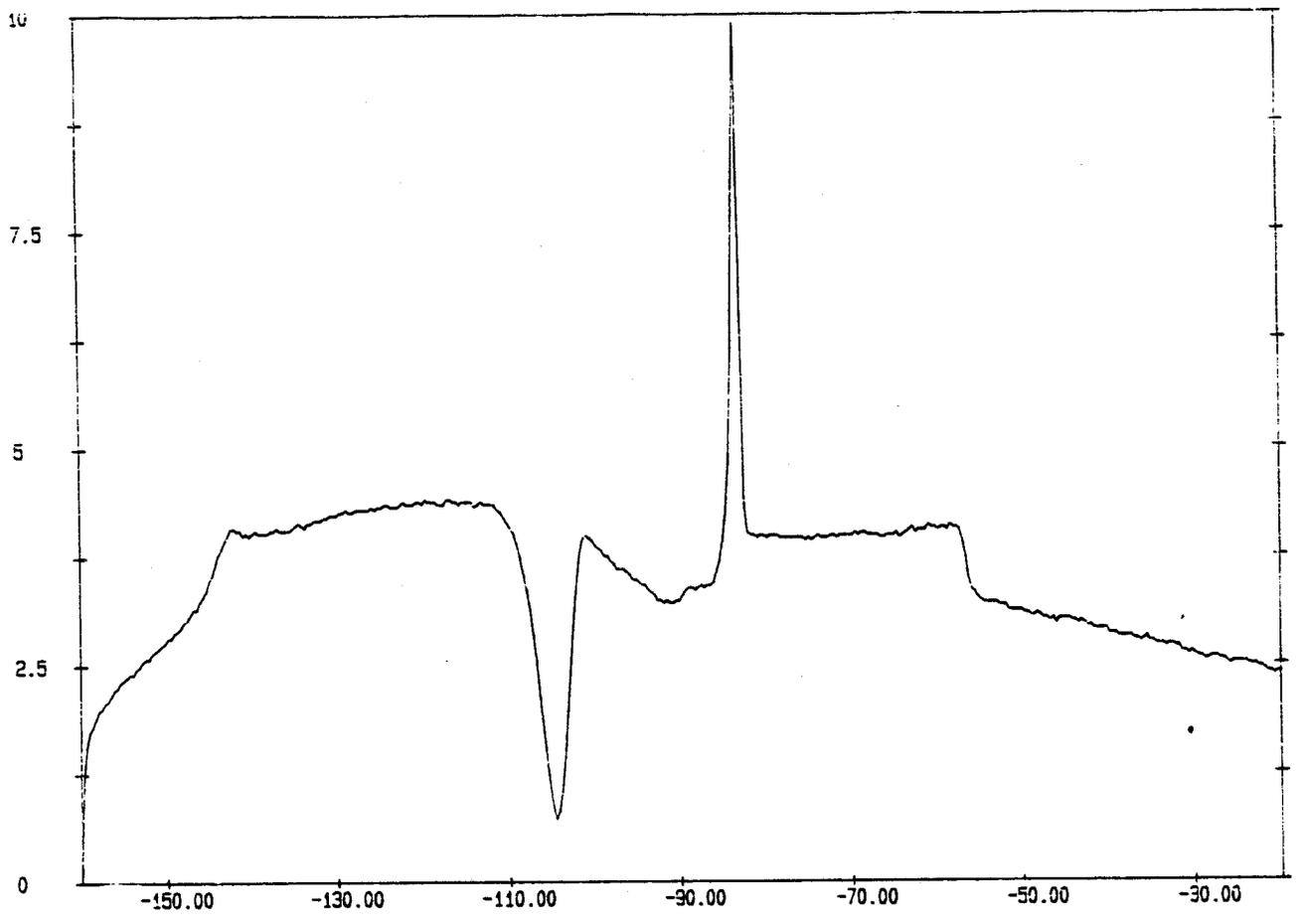
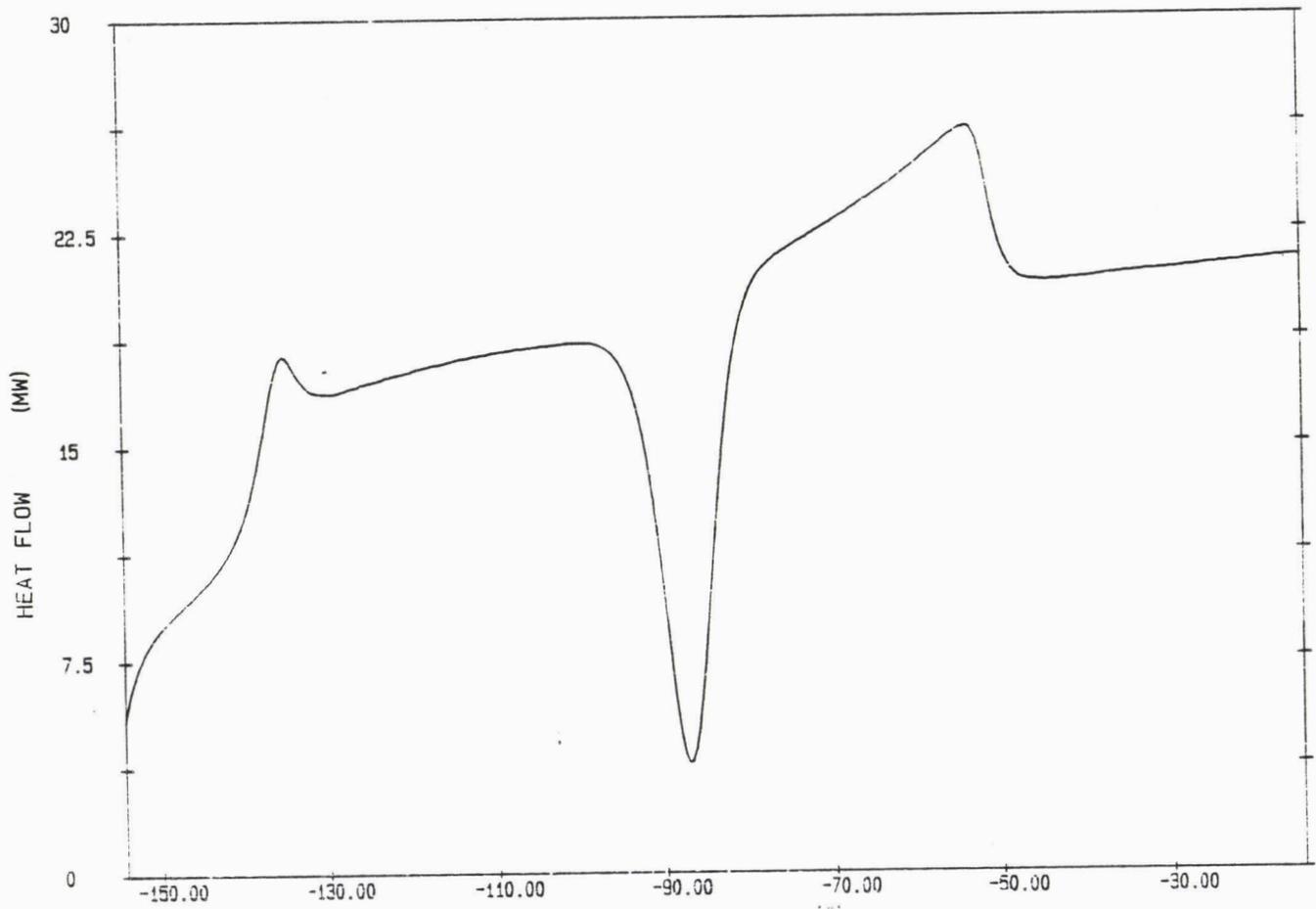


Fig II-17 : Réchauffement à  $V = 5$  K/mn (haut) et  $V = 20$  K/mn (bas)



*Fig II-18 : Réchauffements à V = 40 K/mn*

## 2) Etude du mélange $(\text{N}_2\text{H}_4)_{0.214}(\text{H}_2\text{O})_{0.786}$

L'étude expérimentale a été faite pour les trois vitesses de chauffe 5, 20 et 40 K/mn (Tableau II-d) .

Sur les thermogrammes correspondants (*Fig II-17 et 18*) , on observe dans les trois cas une variation de la capacité calorifique qui se traduit par une variation de la ligne de base et qui est caractéristique de la transition vitreuse.

Cette transition vitreuse est respectivement pointée à  $T = 129$  ,  $130$  et  $133$  K.

Elle est suivie d'une transformation exothermique caractéristique d'une recristallisation .

Cette transformation est elle-même suivie, mais seulement pour la vitesse  $V = 5$  K/mn, de deux transformations endothermiques apparaissant respectivement à  $184$  et  $191$  K .

On observe enfin la dissolution progressive de la glace dans l'hydrazine liquide jusqu'à la température maximale de  $217$  K.

Les températures d'apparition des derniers pics endothermiques conduisent à penser, quand on se réfère au diagramme binaire, qu'il s'agit des fusions de la composition eutectique, à  $T_e$  pour le premier pic, et de la composition péritectique, à  $T_p$  pour le second.

Les températures annoncées sur le diagramme binaire sont  $T = 186$  K et  $T = 193$  K pour ces deux transformations.

Ces deux pics n'apparaissent plus pour  $V = 20$  et  $40$  K/mn; or l'état trempé est le même pour les trois cas puisque la trempe a été effectuée dans les mêmes conditions .

En conséquence, l'apparition des deux transformations endothermiques est liée à la vitesse de chauffe.

L'existence des pics de fusion de l'eutectique et du péritectique montre donc que les solides ayant les compositions correspondantes ont été formés à la remontée en température.

L'apparition du péritectique prouve en outre que le composé défini à fusion non congruente qu'est le tétrahydrate d'hydrazine, a également été formé dans ces conditions.

Si la transformation exothermique à  $T_r$  , observée dans les trois cas, était la recristallisation du tétrahydrate d'hydrazine, la fusion du péritectique devrait apparaître dans les thermogrammes correspondants, ce qui n'est pas le cas.

<b>V en K/mn</b>	<b>5</b>	<b>20</b>	<b>40</b>
<b>Tg en K</b>	<b>131</b>	<b>131,2</b>	<b>131,7</b>
<b>dCp en J/g.K</b>	<b>1,6</b>	<b>1,3</b>	<b>1,4</b>
<b>Tr en K</b>	<b>170</b>	<b>182</b>	<b>187,5</b>
<b>dH en J/g</b>	<b>-26,2</b>	<b>-24,4</b>	<b>-9,7</b>

Tableau II-e : Réchauffement du mélange  $x = 0.2$  mole en hydrazine

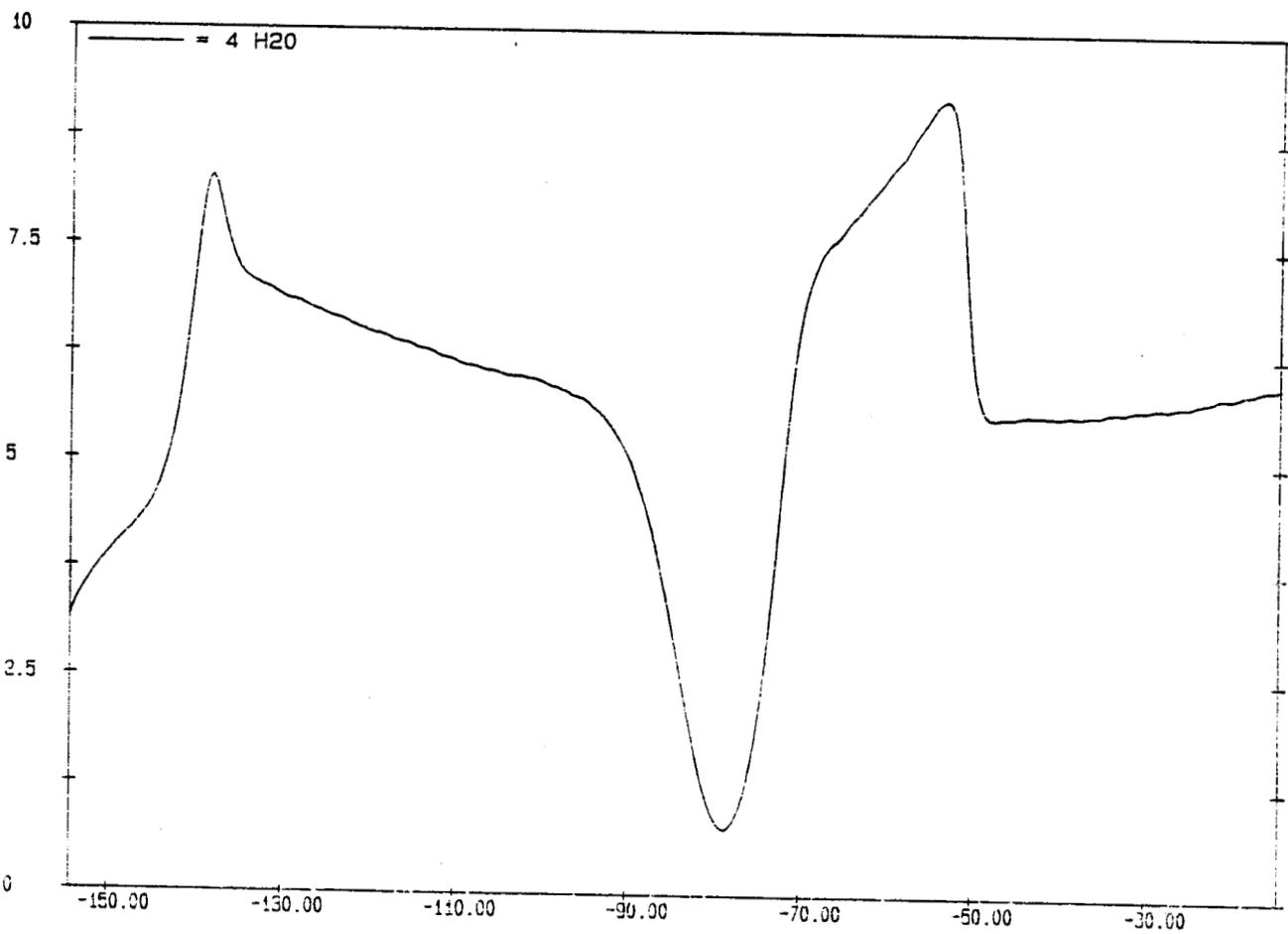
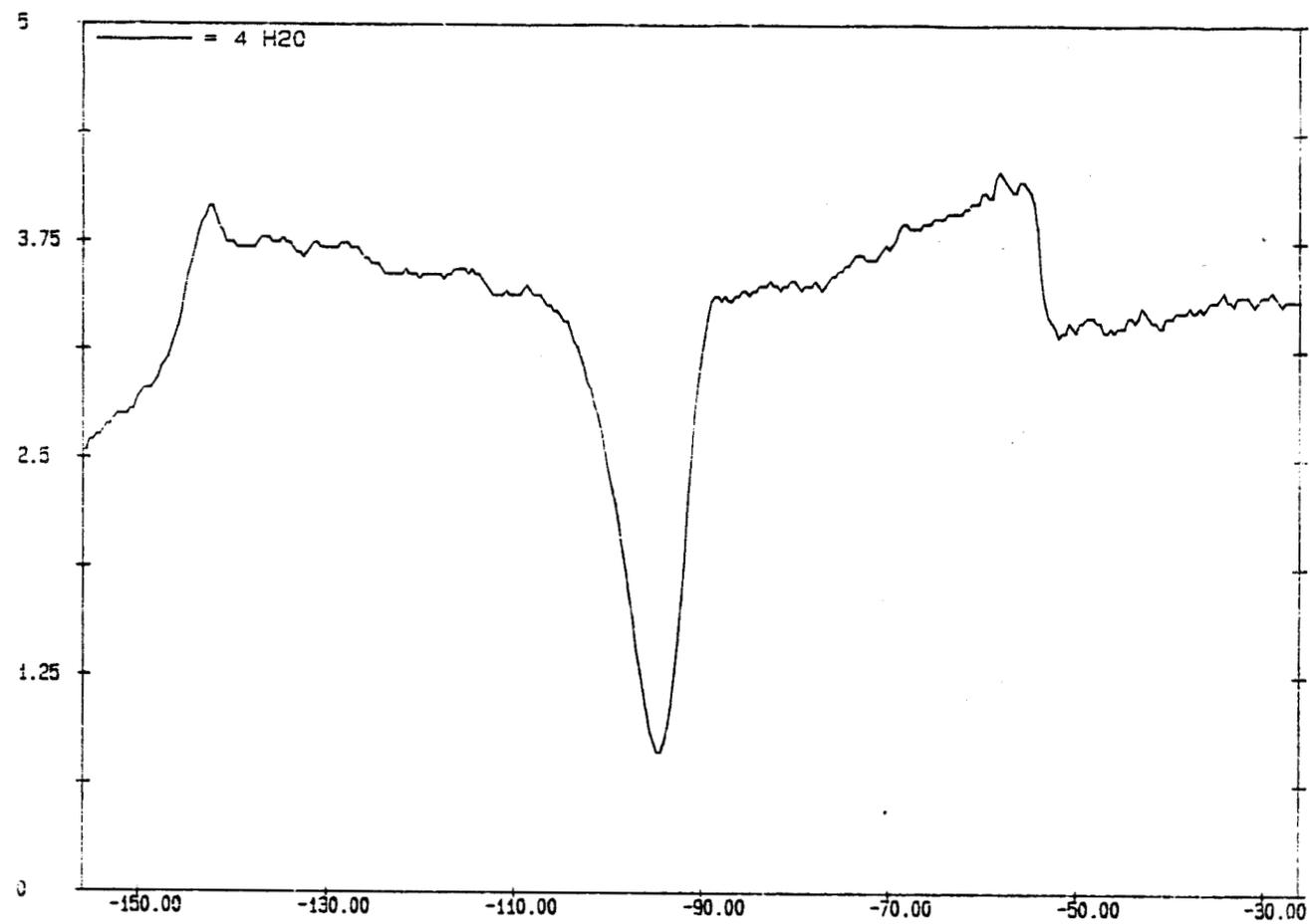
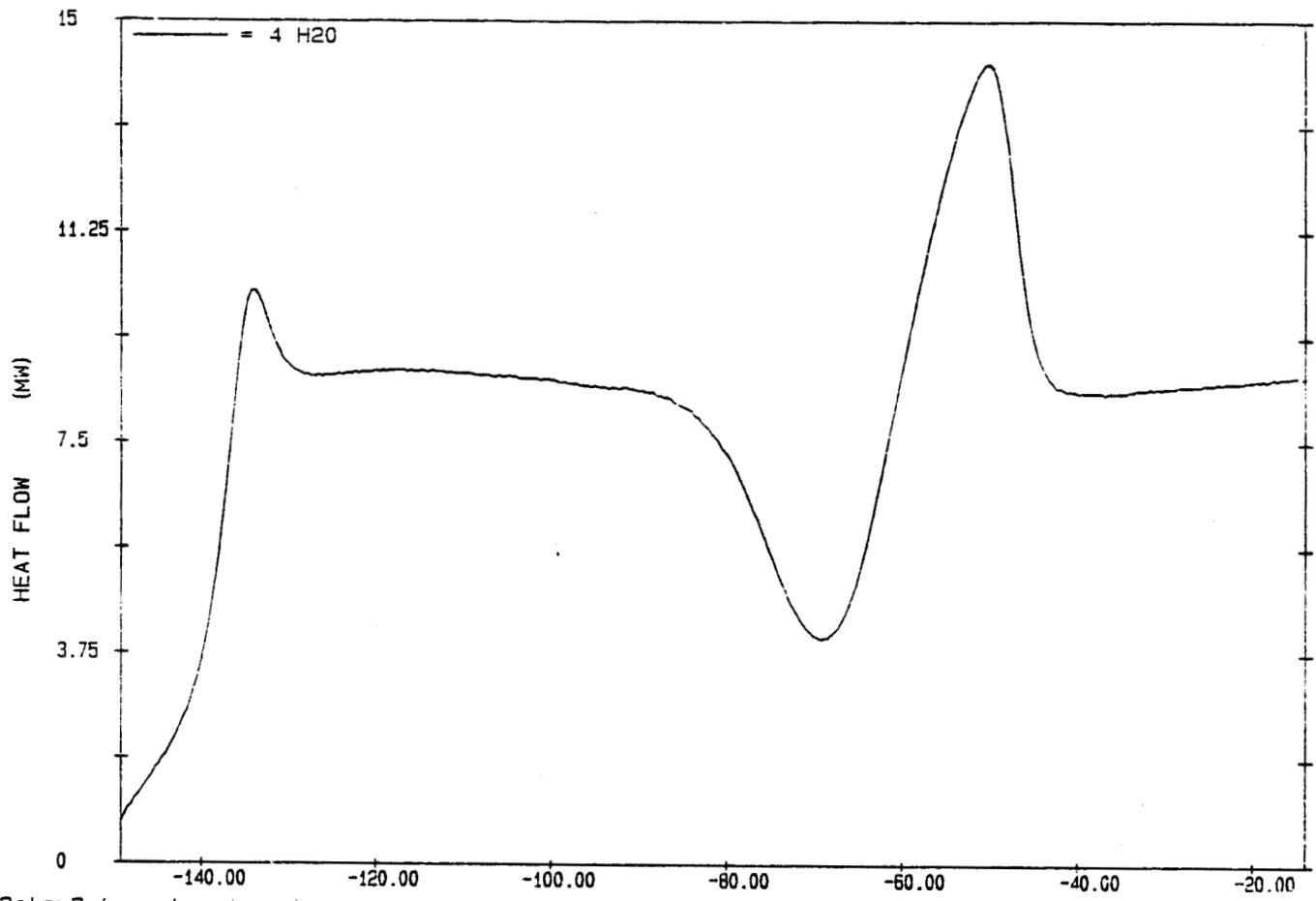


Fig II-19 : Réchauffement à  $V = 5$  K/mn (haut) et  $V = 20$  K/mn (bas)



*Fig II-20 : Réchauffement à  $V = 40$  K/mn*

Cette remarque nous conduit donc à penser que la transformation exothermique observée ne peut être que celle de la cristallisation de la glace.

Quand la vitesse de chauffe est faible, la glace formée doit probablement réagir avec l'hydrazine liquide pour donner le tétrahydrate d'hydrazine par un processus à cinétique lente.

### 3) Etude du mélange $(\text{N}_2\text{H}_4)_{0.2}(\text{H}_2\text{O})_{0.8}$

Trois expériences ont été faites en fonction de la vitesse de chauffe pour  $V = 5, 20$  et  $40 \text{ K/mn}$  (Tableau II-e).

Sur les thermogrammes correspondants (*Fig II-19 et 20*), on observe la variation de la capacité calorifique caractéristique de la transition vitreuse suivie d'une transformation exothermique puis de la dissolution progressive de la glace dans l'hydrazine liquide qui s'achève vers  $219 \text{ K}$ .

Nous avons mis en évidence, dans le cas du mélange étudié précédemment,  $(\text{N}_2\text{H}_4)_{0.214}(\text{H}_2\text{O})_{0.786}$ , que la cinétique de formation du tétrahydrate d'hydrazine était très lente.

Ce point est confirmé par l'étude présente car, même pour une vitesse de chauffe égale à  $5 \text{ K/mn}$ , on n'observe pas le pic de fusion du péritectique attendu vers  $193 \text{ K}$ ; ceci nous indique que le tétrahydrate d'hydrazine n'a pas été formé.

Le pic exothermique observé dans les trois cas est probablement associé à la recristallisation de la glace.

On remarque également que l'enthalpie de la transformation exothermique observée dans le cas où  $V = 40 \text{ K/mn}$ , est plus faible que la valeur obtenue pour une vitesse inférieure.

Cela est en fait dû à la superposition du pic de recristallisation qui commence à apparaître à  $T = 188 \text{ K}$  avec le début de la dissolution de la glace dans l'hydrazine liquide, deux phénomènes qui sont, énergétiquement, de signes opposés.

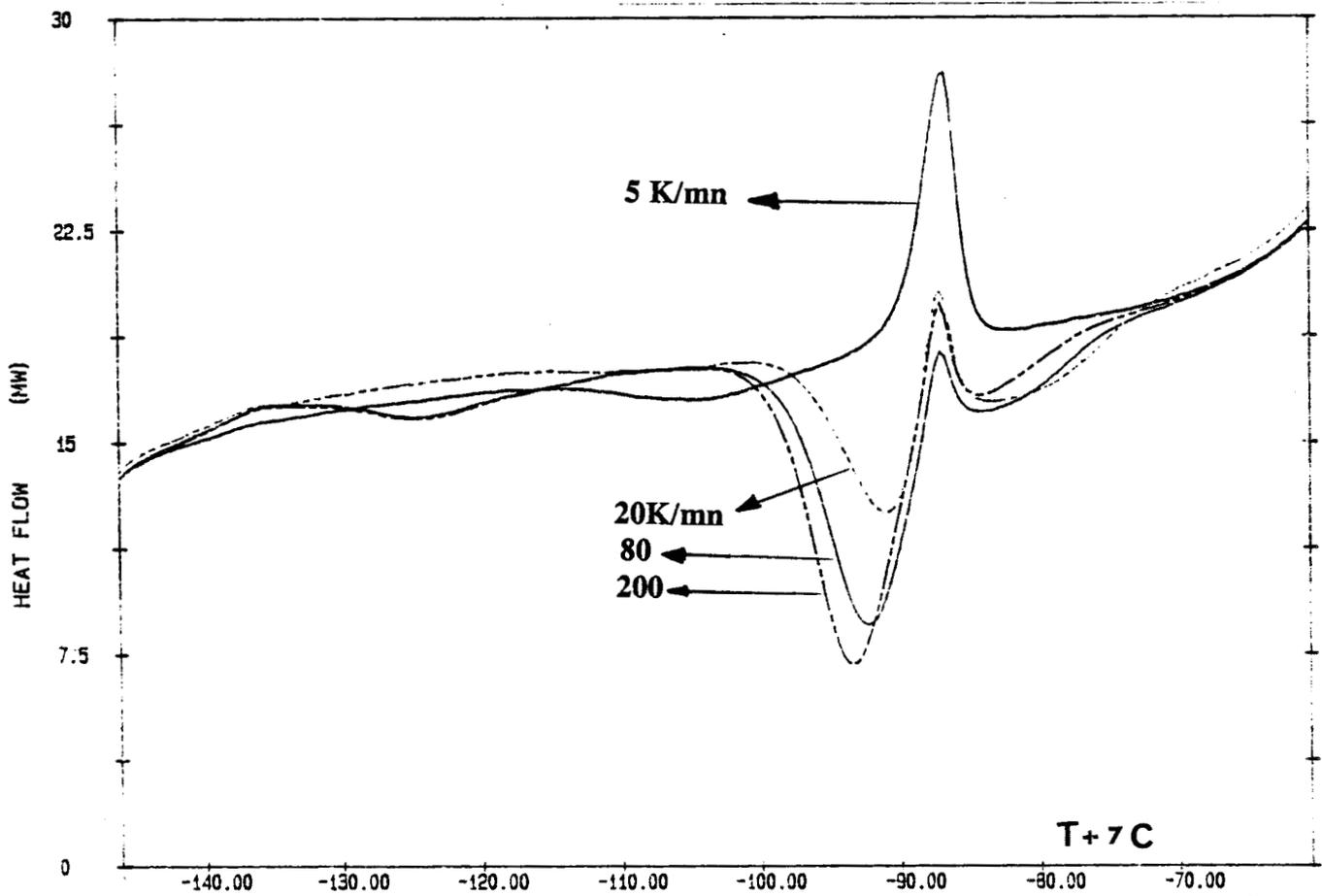
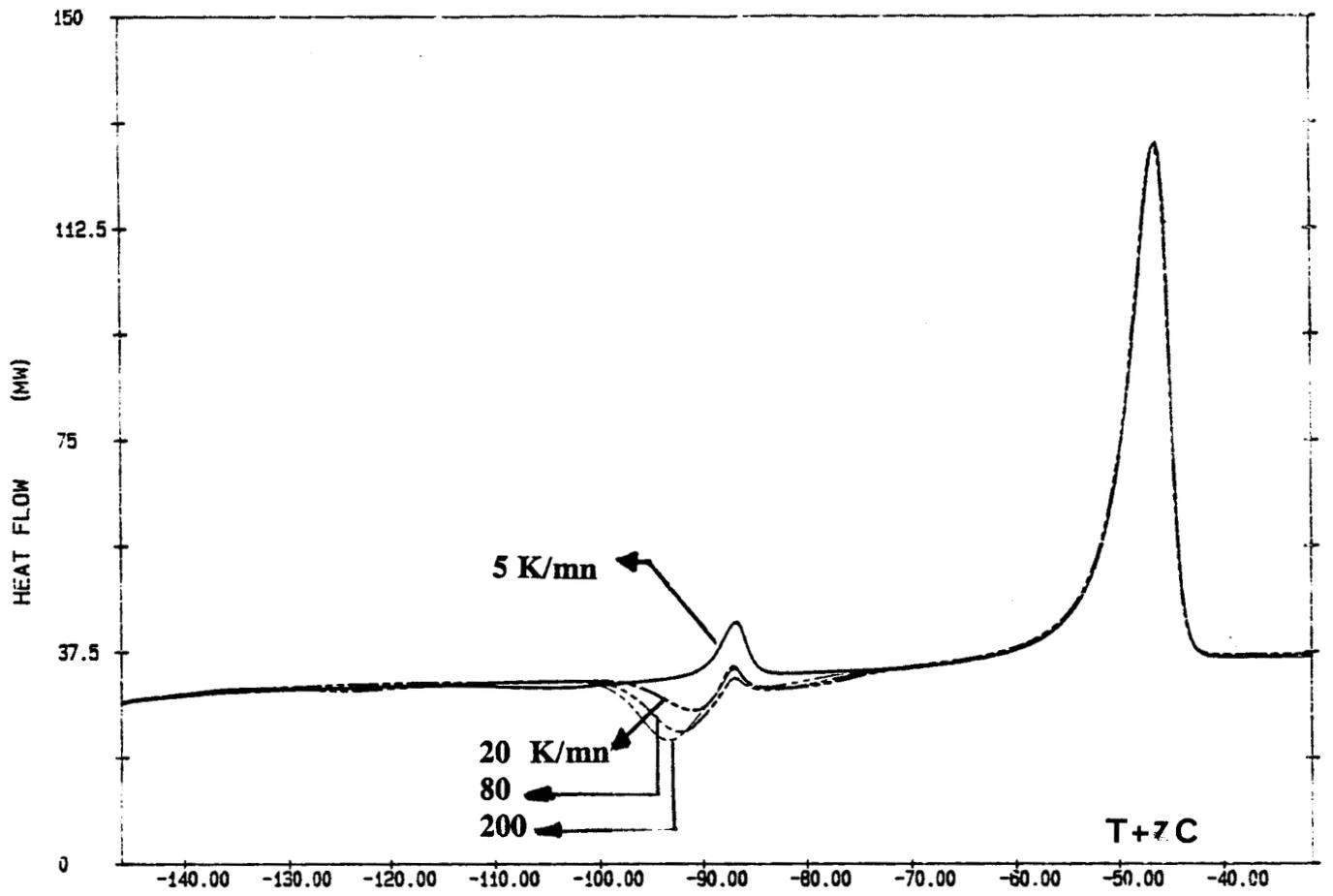


Fig II-21 : Réchauffement à  $V = 20 \text{ K/mn}$  après différentes trempes

**E) ETUDE EN RECHAUFFEMENT EN FONCTION DE LA VITESSE DE TREMPE [27].**

Une étude en fonction de la vitesse de trempe a été entreprise pour déterminer la vitesse minimale nécessaire permettant de vitrifier l'échantillon étudié.

On procède de la manière suivante : le mélange est d'abord trempé de 263 K à  $T=120$  K à la vitesse choisie, puis on enregistre au réchauffement le thermogramme correspondant à une vitesse donnée, la même pour toute l'étude .

**1) Monohydrate d'hydrazine :  $(N_2H_4)_{0.5}-(H_2O)_{0.5}$**

La vitesse de chauffe a été choisie égale à 20 K/mn .

L'étude expérimentale a été faite pour quatre vitesses de trempe différentes:  $V = 5 ; 20 ; 80$  et  $200$  K/mn (*FigII-21*) .

On a vu au paragraphe C1) que, quelle que soit la vitesse de trempe, la transition de la phase liquide vers la phase solide C1 était inévitable . L'état trempé est composé d'une partie solide et d'une partie vitreuse .

Selon la vitesse, la partie solide est composée, soit uniquement de la phase solide C1, soit de la coexistence des deux phases solides C1 et C2 .

Lorsque la vitesse de refroidissement est égale à 80 et 200 K/mn , on observe successivement sur les thermogrammes correspondants :

- \* une transition vitreuse marquée par une variation caractéristique de la capacité calorifique.

- \* deux transformations exothermiques successives ayant lieu respectivement vers 143 et 174 K.

- \* un pic endothermique vers 184 K.

- \* la dissolution progressive du solide dans le liquide.

Comme la vitesse de trempe est très grande, au refroidissement, la formation de la phase solide C1 n'est pas totale. Il suffit, pour s'en convaincre, de comparer l'enthalpie de formation de cette phase pour deux vitesses de trempe différentes, grande ou petite.

On peut donc penser qu'une partie du liquide qui a été gelé au refroidissement va transiter vers la phase solide C1. Ceci se traduit sur le thermogramme par l'apparition de la première transformation exothermique.

La partie restante possède certainement la composition eutectique; elle va probablement cristalliser pour donner un solide de composition eutectique.

On a vu antérieurement que le monohydrate d'hydrazine ne peut exister à basse température dans la phase solide C1 non stable dans ces conditions.

Il est donc clair qu'après la formation de cette phase C1 au réchauffement, on doit observer la transition C1 vers C2, ceci expliquant l'apparition du deuxième pic exothermique.

A  $T=184\text{ K}$ , le pic observé ne peut être que la fusion du solide de composition eutectique. Il faut préciser que l'existence de ce composé eutectique est due au fait que le monohydrate utilisé n'est pas pur à 100 % et qu'il existe un excès d'eau dans le mélange.

Pour une vitesse de trempe de  $20\text{ K/mn}$ , on remarque l'existence de la transition phase solide C1 vers phase solide C2, attribuée au deuxième pic exothermique.

Quant à la première transformation exothermique, elle s'est déplacée et apparaît à  $160\text{ K}$ . On l'observe également à la même température pour une vitesse de  $5\text{ K/mn}$ .

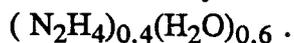
Or, nous savons que pour les vitesses supérieures à  $80\text{ K/mn}$ , cette première transformation exothermique apparaît vers  $143\text{ K}$ .

Comme tous les thermogrammes sont enregistrés avec la même vitesse de chauffe, il se pourrait que cet événement qui apparaît à des températures différentes pour  $V < 20\text{ K/mn}$  et  $V > 80\text{ K/mn}$ , ne corresponde pas dans les deux cas au même phénomène physique.

On peut penser que, pour les vitesses  $V < 20\text{ K/mn}$ , cette transformation correspond à la recristallisation du solide de composition eutectique.

Pour les vitesses de trempe  $V > 80\text{ K/mn}$  et en nous appuyant sur les observations en diffusion Raman, la transformation exothermique observée vers  $143\text{ K}$  pourrait correspondre à une transition vers une nouvelle phase dont la nature reste actuellement un problème non résolu.

Pour voir si ce phénomène subsiste ou se modifie quand on augmente la proportion d'eau dans le monohydrate d'hydrazine, on a entrepris une étude sur le mélange



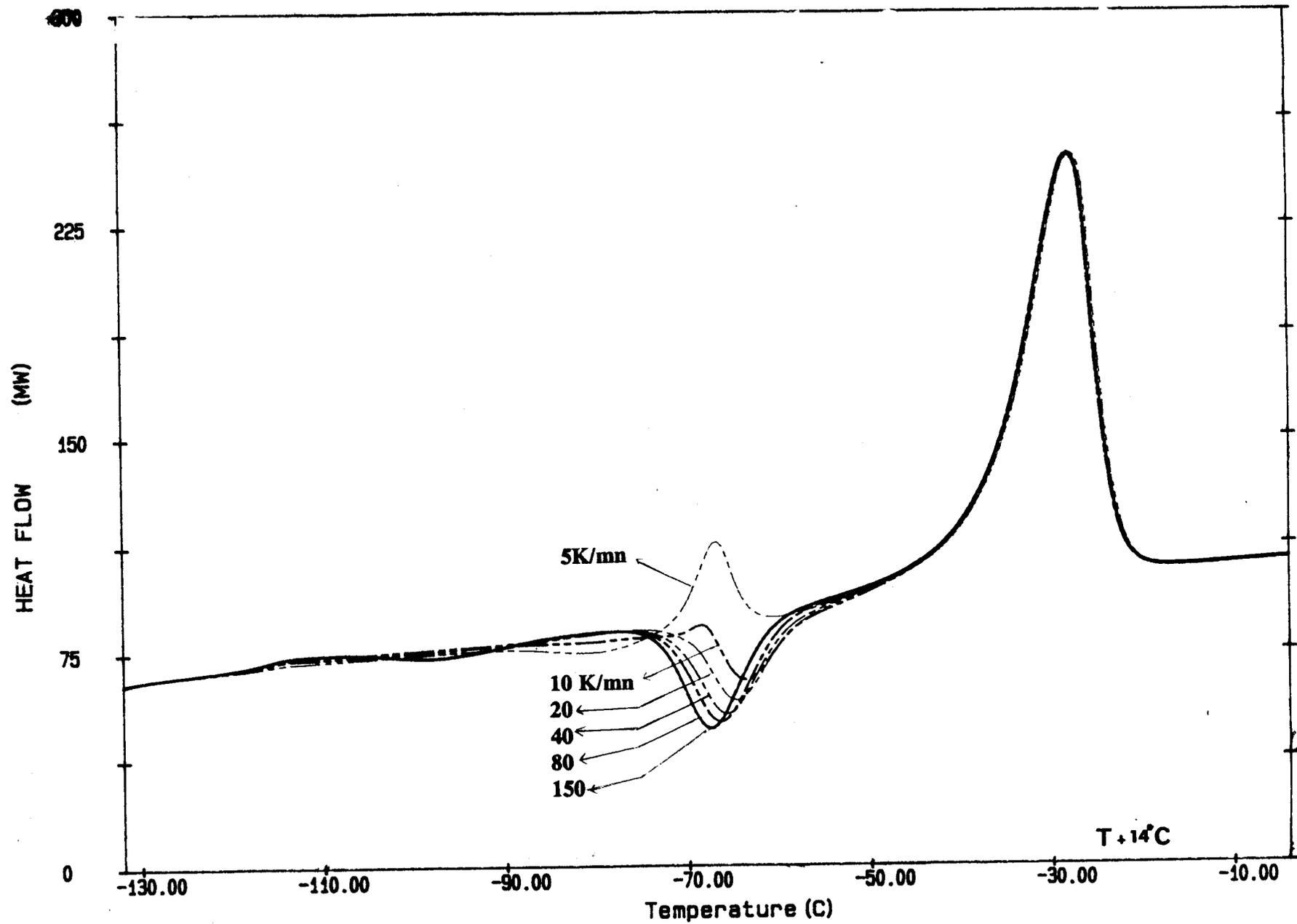


Fig II-22a : Thermogrammes enregistrés au réchauffement à  $V = 40$  K/mn pour différentes vitesses de trempes

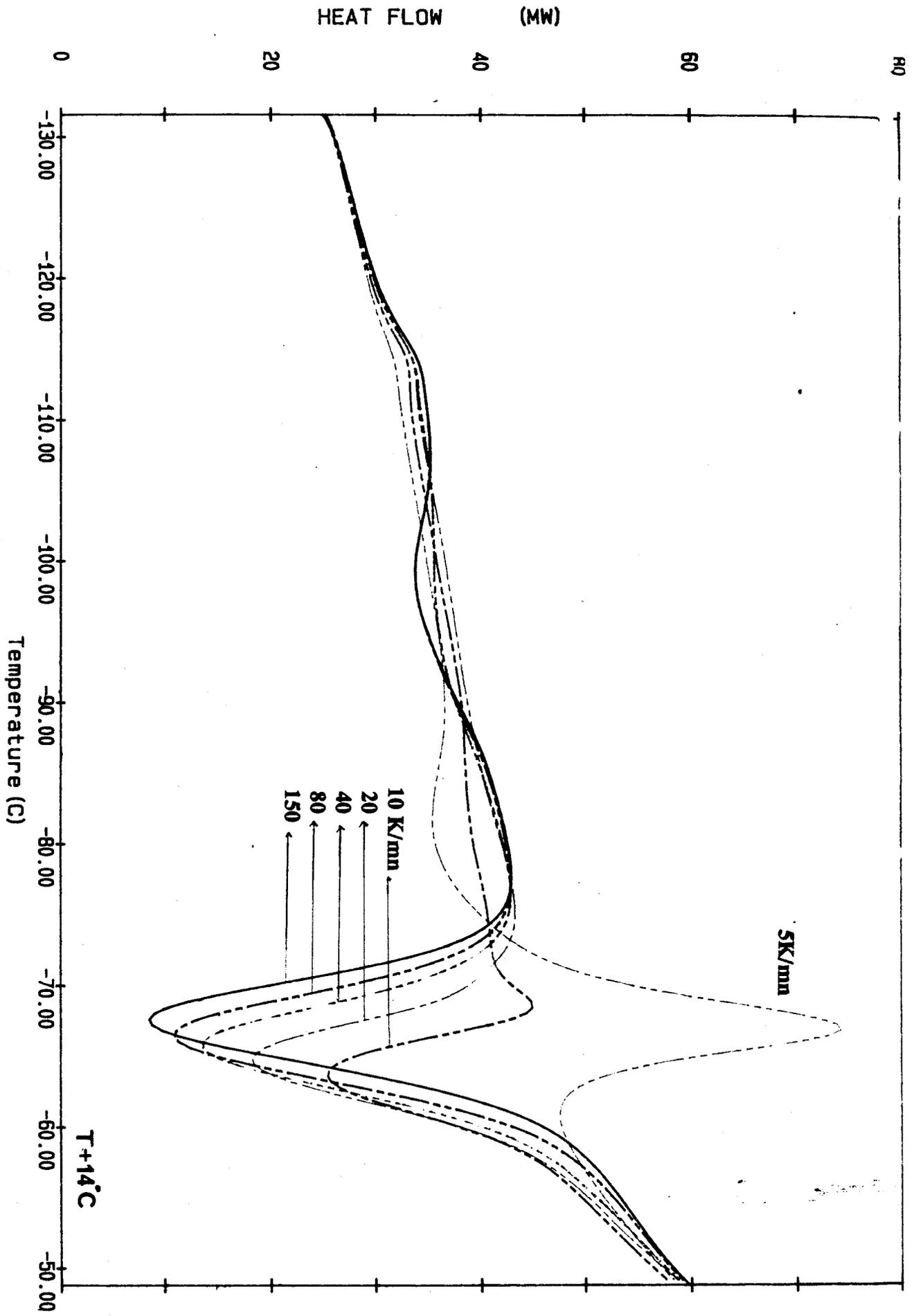


Fig II-22b : Détails avec une échelle agrandie

## 2) Mélange ( $\text{N}_2\text{H}_4$ )<sub>0.4</sub>( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>0.6</sub>

Une étude assez complète a été faite pour ce mélange en fonction de la vitesse de trempe .

On a vu au paragraphe D) que, pour une même vitesse de trempe, les thermogrammes enregistrés au réchauffement sont différents selon que la vitesse de chauffe était inférieure ou supérieure à 20 K/mn. Aussi avons-nous effectué cette étude pour deux vitesses de chauffe différentes 10 et 40 K/mn.

Il est évident que les interprétations données aux transformations thermodynamiques observées pour le monohydrate restent valables dans le cas présent.

### a) Vitesse de chauffe $V = 40$ K/mn.

D'après l'analyse des thermogrammes enregistrés (*Fig II-22*), on remarque que:

- \* la variation de la capacité calorifique caractérisant la transition vitreuse décroît avec la vitesse de trempe.

- \* pour des vitesses de trempe supérieures à 20 K/mn, on note l'existence de deux transformations exothermiques ayant lieu respectivement vers 152 et 184 K.

Les enthalpies de ces deux transformations diminuent avec la vitesse de trempe.

- \* pour des vitesses de trempe inférieures à 10 K/mn, on observe successivement une première transformation exothermique à 178 K dont l'enthalpie augmente pour  $V = 5$  K/mn, puis à 184 K un pic endothermique caractéristique de la fusion de la composition eutectique.

On remarque, dans le cas où la vitesse de trempe est de 10 K/mn, que la deuxième transformation exothermique caractéristique de la transition vers la phase solide C2, ( et observée uniquement dans ce cas ), apparaît à la même température que le pic de fusion de la composition eutectique.

La première transformation exothermique n'apparaît pas toujours à la même température; pour une vitesse de trempe inférieure à 10 K/mn, on la pointe à 178 K et à 152 K pour une vitesse supérieure à 20 K/mn.

Or, toutes les expériences ont été enregistrées avec la même vitesse de chauffe; en conséquence cette transformation ne correspond pas dans les deux cas au même phénomène physique.

Il est fort probable que, pour les vitesses de trempe inférieures à 10 K/mn, cette transformation est liée à la composition eutectique.

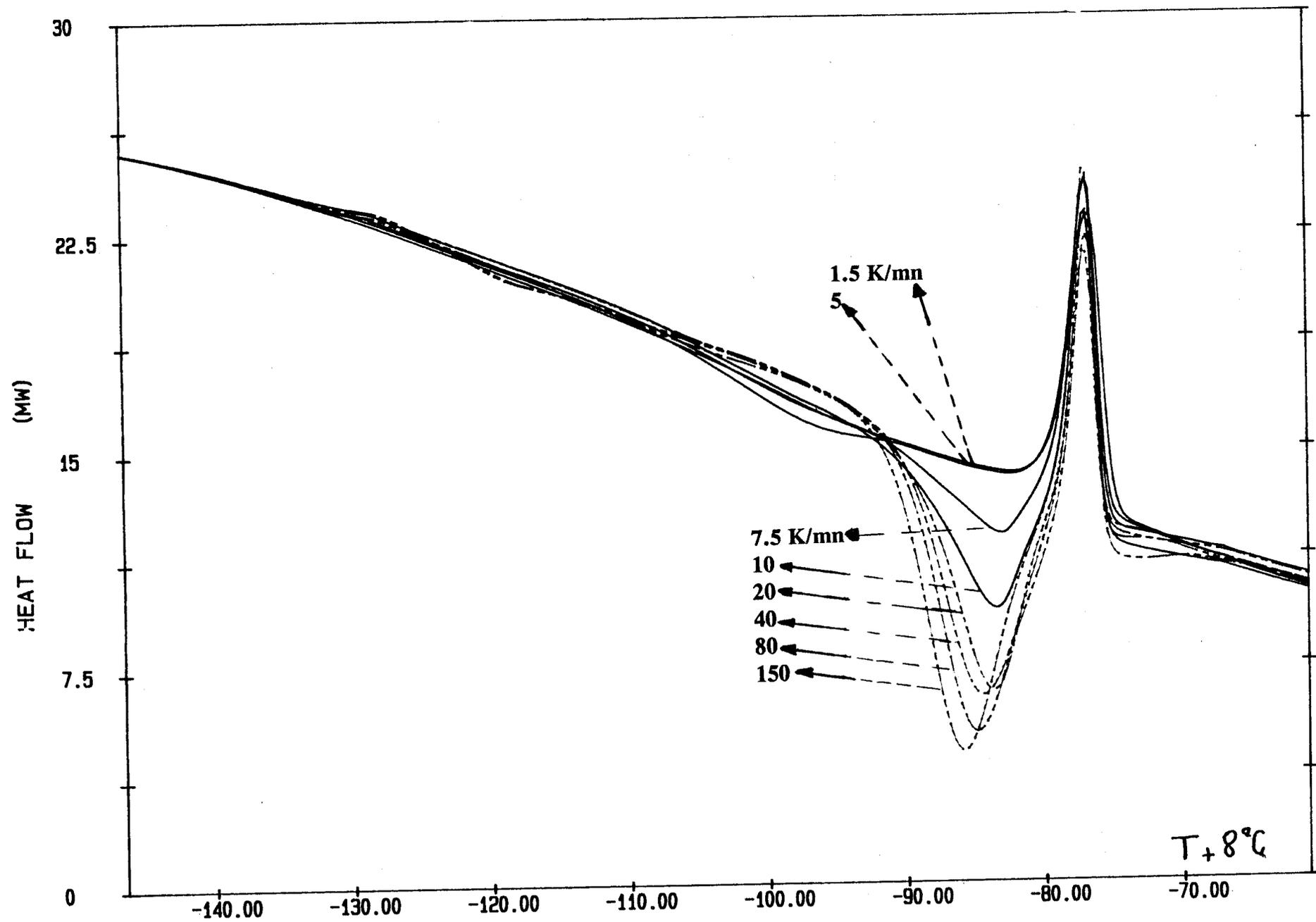


Fig II-23 : Réchauffement à  $V = 10$  K/mn après différentes trempes

**b) Vitesse de chauffe  $V = 10 \text{ K/mn}$  (Fig II-23)**

On a vu que, pour une vitesse de chauffe de  $40 \text{ K/mn}$ , la transition vers la phase solide C2 apparaissait à la même température que le pic de fusion de la composition eutectique.

La diminution de l'enthalpie de la transition vers la phase solide C2 avec la vitesse de trempe peut être due soit à un phénomène réel intrinsèque à cette transition, soit simplement à la superposition de cette transition exothermique avec le pic de fusion de la composition eutectique qui pourrait augmenter quand la vitesse de trempe décroît.

Pour lever cette ambiguïté, et pour voir si la transformation exothermique qui apparaît à  $178 \text{ K}$  pour les vitesses de trempe inférieures à  $10 \text{ K/mn}$  est un phénomène réel, on a refait la même étude mais avec une vitesse de chauffe égale à  $10 \text{ K/mn}$ .

En effet, à cette vitesse de chauffe, le pic de l'eutectique apparaît à une température supérieure à celles des autres transformations.

Cette expérience a permis de confirmer le caractère réel et physique de la décroissance de l'enthalpie de la transition vers la phase solide C2 quand la vitesse de trempe décroît.

Cette remarque permet de confirmer les conclusions de l'étude faite en C2) c'est-à-dire que plus la vitesse de trempe décroît, plus il y a formation du solide C2 pendant la trempe.

Alors que pour des vitesses de trempe inférieures à  $10 \text{ K/mn}$ , pour lesquelles l'enthalpie de transition vers la phase solide C2 est presque nulle, on observe toujours l'existence de la transformation exothermique à  $T = 175 \text{ K}$ .

Curieusement, l'enthalpie de cette transformation s'accroît quand la vitesse de trempe décroît.

Cette transformation exothermique, qui ne met pas en oeuvre une variation d'énergie importante, est cependant bien un phénomène physique réel; on pense qu'elle est probablement liée à la composition eutectique.

**3) Mélange :  $(\text{N}_2\text{H}_4)_{0.214}(\text{H}_2\text{O})_{0.786}$**

Cette étude a été faite pour trois vitesses de trempe différentes 2 ; 5 et  $200 \text{ K/mn}$ .

La vitesse de chauffe reste égale à  $20 \text{ K/mn}$ .

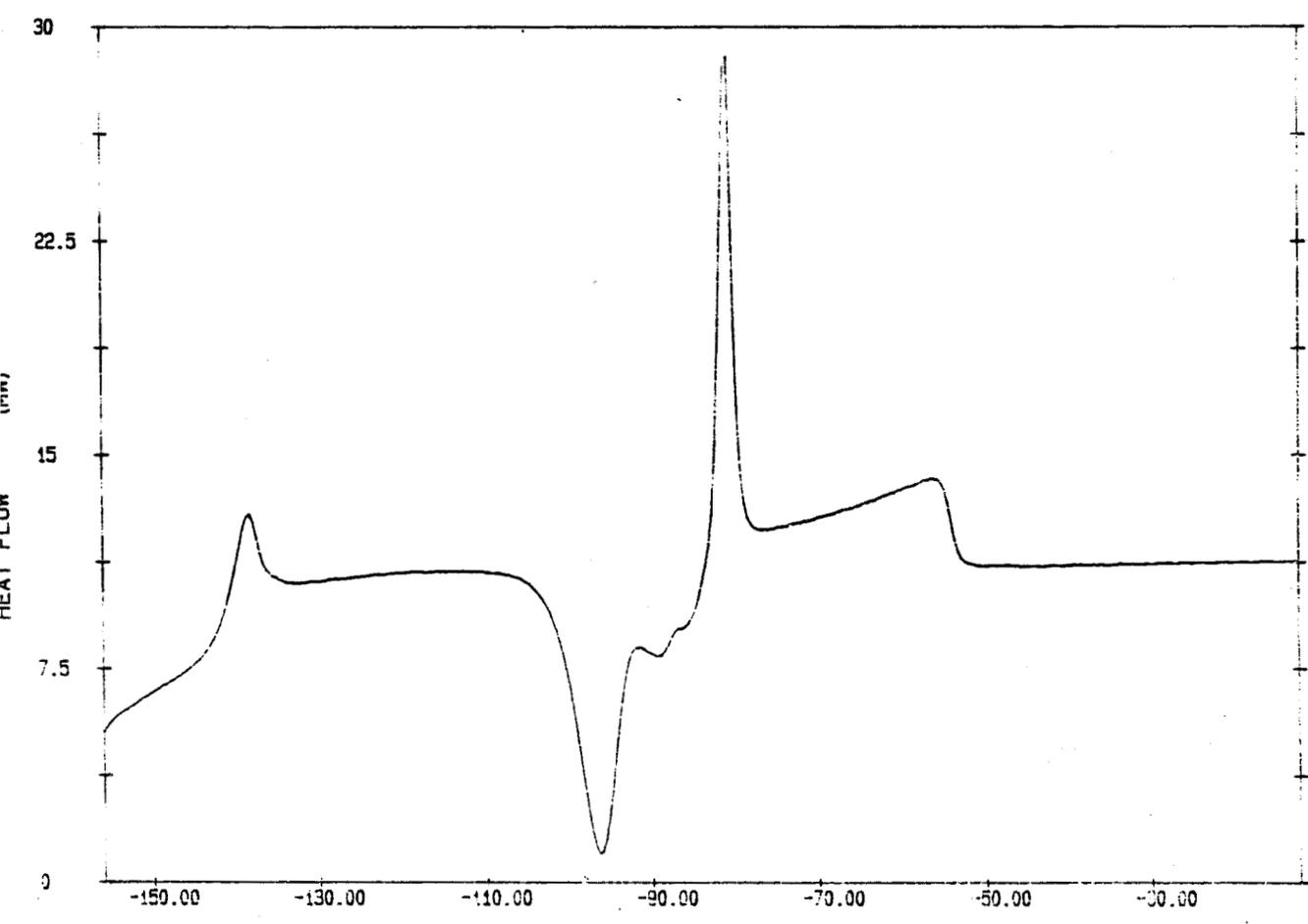
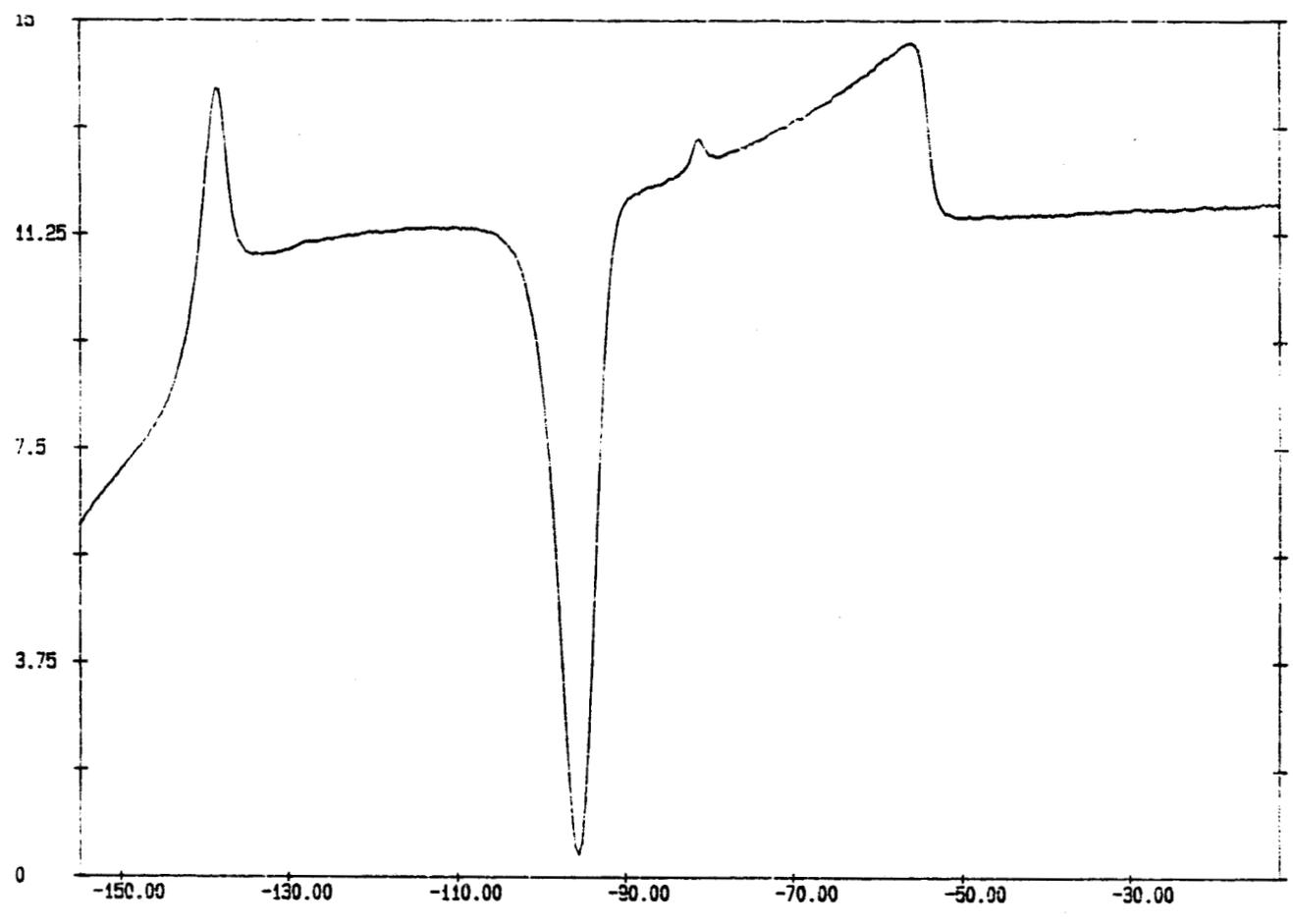
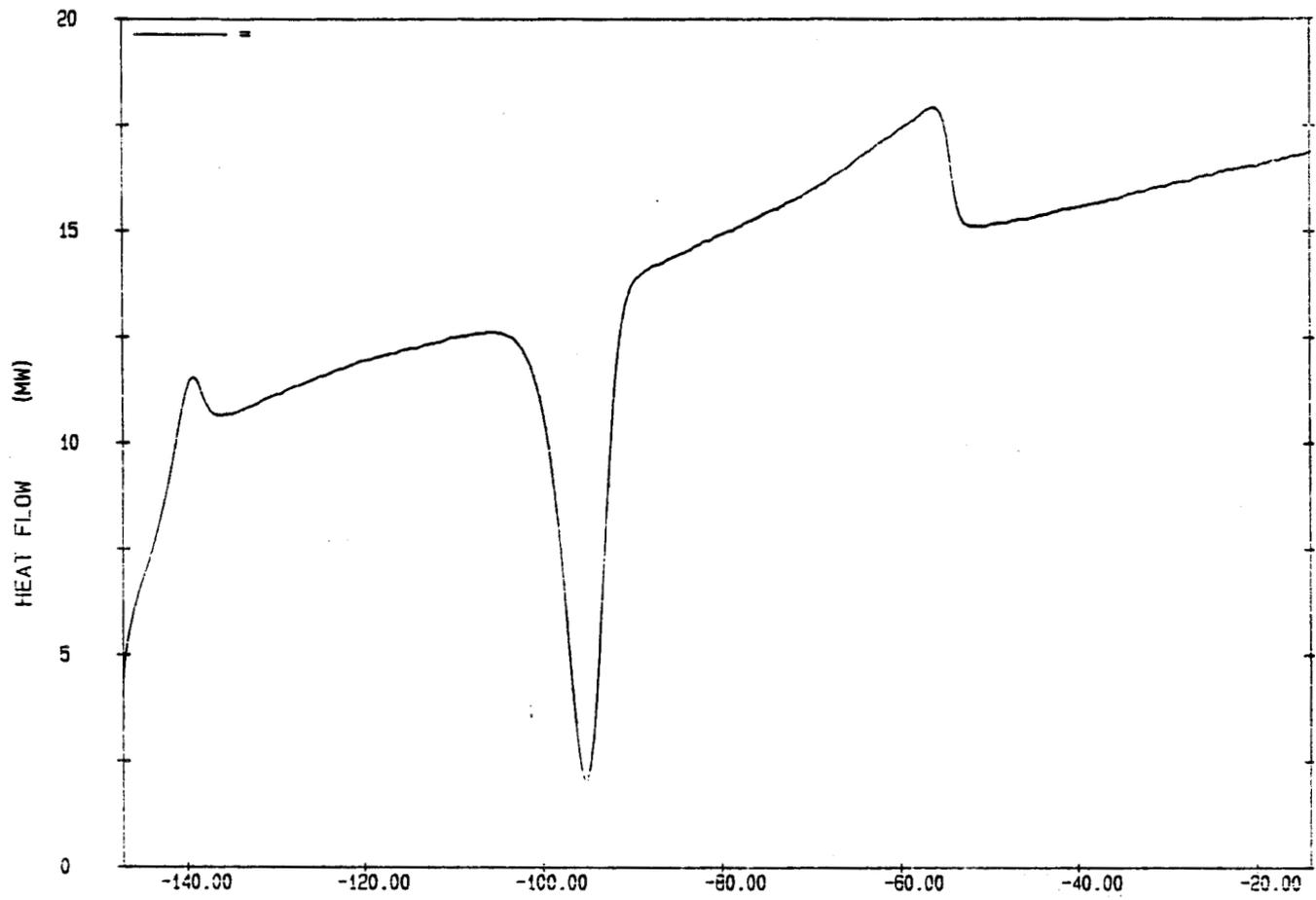


Fig II-24 : Réchauffement après trempe de  $V = 5 \text{ K/mn}$  (haut) et  $2 \text{ K/mn}$  (bas)



*Fig II-25 : Réchauffement à  $V = 20$  K/mn après trempe de 200 K/mn*

Sur les thermogrammes correspondant aux trois vitesses de trempe (*Fig II-24 et 25*), on note l'existence de la transition vitreuse, caractérisée par la variation de la capacité calorifique, et qui apparaît à  $T = 131 \text{ K}$ .

Contrairement aux autres mélanges riches en hydrazine, la transition vitreuse est beaucoup mieux marquée et visible sur les thermogrammes et la cristallisation de ce mélange est difficilement obtenue au refroidissement.

Le fait que cette transition vitreuse apparaisse clairement même pour une vitesse de trempe aussi faible que  $V = 2 \text{ K/mn}$ , prouve que ce mélange est très facilement vitrifiable.

Cette transition vitreuse est suivie d'une autre transformation exothermique qui, pour les trois vitesses de trempe, apparaît toujours à  $T = 172 \text{ K}$ .

Pour la vitesse de trempe  $V = 2 \text{ K/mn}$ , on observe sur le thermogramme correspondant, après la transition vitreuse et la transformation exothermique, successivement à  $184 \text{ K}$  et  $190 \text{ K}$ , deux pics endothermiques.

Le premier pic a une enthalpie très faible et difficilement mesurable.

Ces deux pics correspondent respectivement à la fusion du solide de composition eutectique et la fusion du péritectique.

Pour la vitesse de trempe  $V = 5 \text{ K/mn}$ , on observe seulement le pic de fusion du péritectique. Il est très petit par rapport à celui observé pour  $V = 2 \text{ K/mn}$ .

A l'extrémité des thermogrammes correspondant aux trois vitesses de trempe, on observe la dissolution progressive de la glace dans l'hydrazine liquide.

Puisque la vitesse de chauffe est la même pour les trois vitesses de trempe, les différences observées ne dépendent que de la vitesse de trempe.

Ainsi, pour  $V = 2 \text{ K/mn}$ , l'existence des pics de fusion de l'eutectique et du péritectique montre qu'il y a formation, même si ce n'est qu'en faible proportion, d'un solide de composition eutectique et du tétrahydrate d'hydrazine.

Pour  $V = 5 \text{ K/mn}$ , il y a formation d'une très faible quantité de tétrahydrate d'hydrazine. On peut donc interpréter la transformation exothermique (observée dans les trois cas à  $172 \text{ K}$ ), comme la recristallisation de la glace.

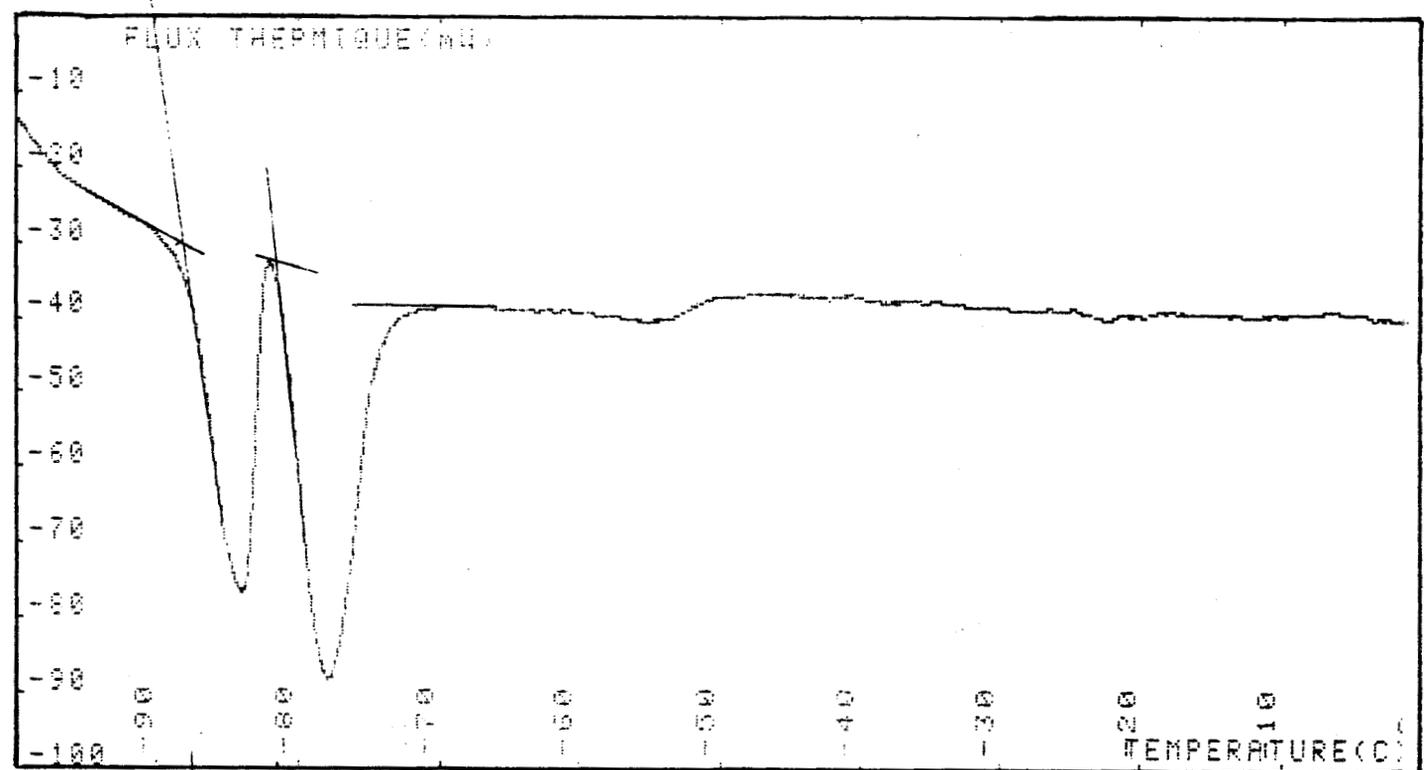
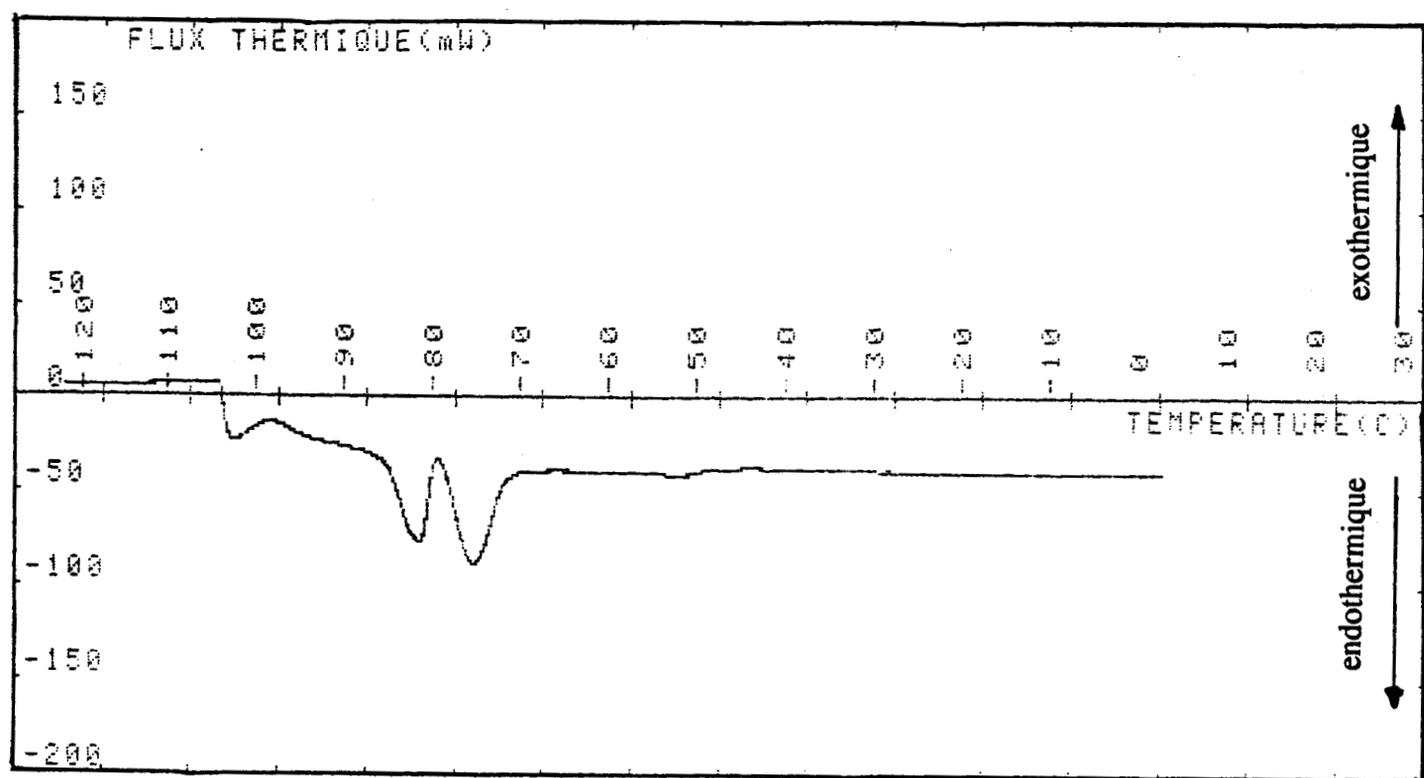


Fig II-26 : Réchauffement à  $V = 2 \text{ K/mn}$  après refroidissement de  $1 \text{ K/mn}$

Si elle était due à la recristallisation du tétrahydrate d'hydrazine, le pic de fusion du péritectique devrait en effet apparaître à une température voisine de 193 K et ce n'est pas le cas.

Vraisemblablement, c'est la réaction de l'hydrazine liquide sur la glace qui donne lieu à la formation du tétrahydrate d'hydrazine, et cette réaction est un processus à cinétique très lente.

On remarquera également que pour  $V = 5$  K/mn, la variation de la capacité calorifique est beaucoup plus importante que dans les deux autres cas.

Cela est dû au fait que cette variation est fonction du temps de recuit à la température à laquelle on fait la trempe.

Dans cette expérience, pour des raisons techniques, l'échantillon est resté accidentellement pendant un temps non négligeable à la température de trempe.

On a refait deux expériences en fonction de la vitesse de trempe, mais en choisissant une vitesse de chauffe plus lente, et dans l'espoir d'observer dans ce cas la transformation de la glace en tétrahydrate d'hydrazine après réaction avec l'hydrazine.

La vitesse de chauffe choisie est  $V = 2$  K/mn. Les deux expériences ont été faites pour les vitesses de trempe égales à 1 et 20 K/mn.

Les enregistrements ont été effectués au réchauffement (*Fig II-26 et 27*) .

*Nota:* pour ces deux thermogrammes, obtenus sur un équipement différent, la convention sur le signe des échanges thermiques est inverse de celle des autres figures.

L'analyse des enregistrements permet de constater que la transition vitreuse existe dans les deux cas, bien que, pour  $V = 1$  K/mn, la variation de la capacité calorifique soit très faible.

Sur l'enregistrement correspondant à  $V = 1$  K/mn, on observe deux pics endothermiques caractérisant la fusion du solide de composition eutectique et celle du péritectique.

Au contraire, pour  $V = 20$  K/mn, on remarque successivement l'existence d'une transformation exothermique à  $T = 171$  K, d'un petit pic endothermique de fusion de l'eutectique et du pic de fusion du péritectique dont l'enthalpie a la même valeur que dans le cas où la vitesse de trempe est de 1 K/mn.

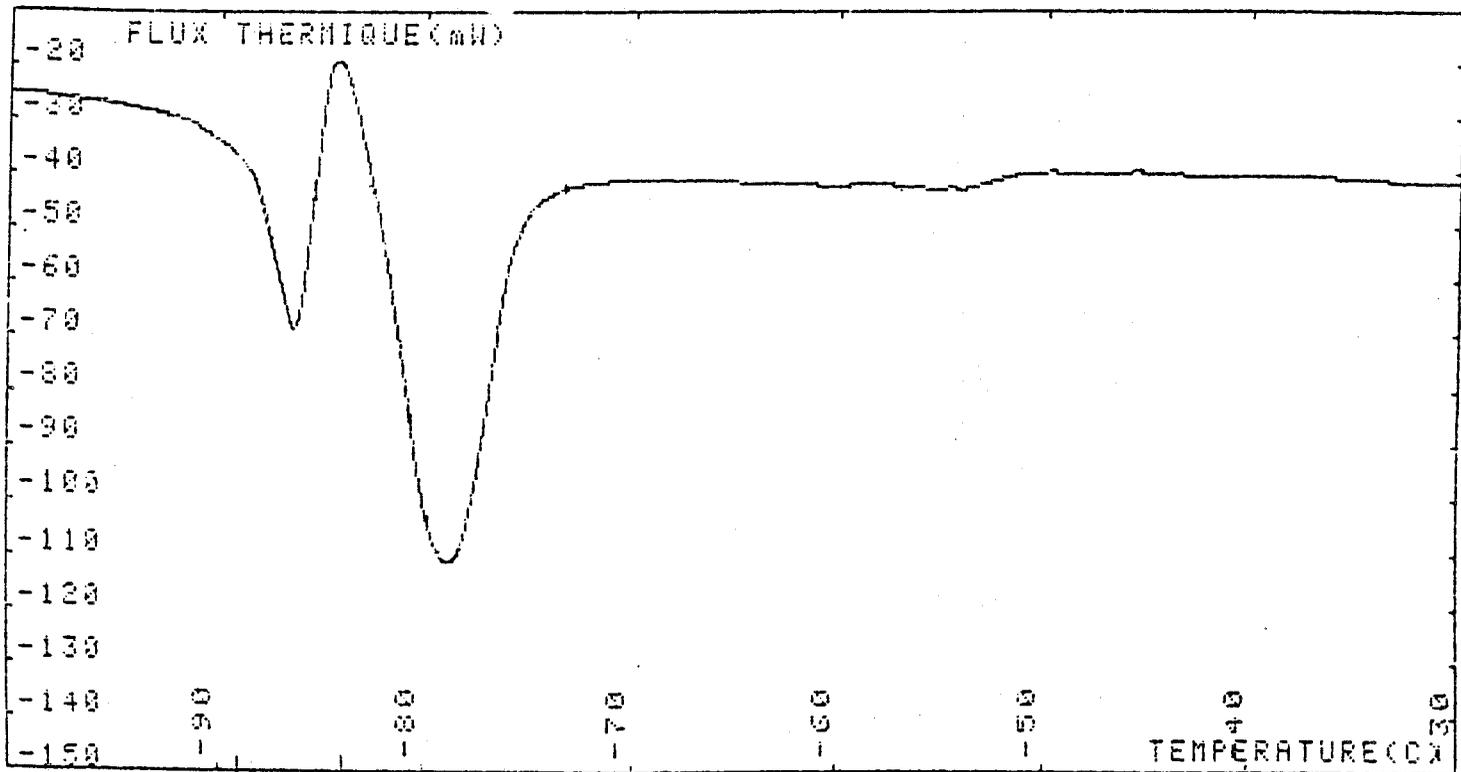
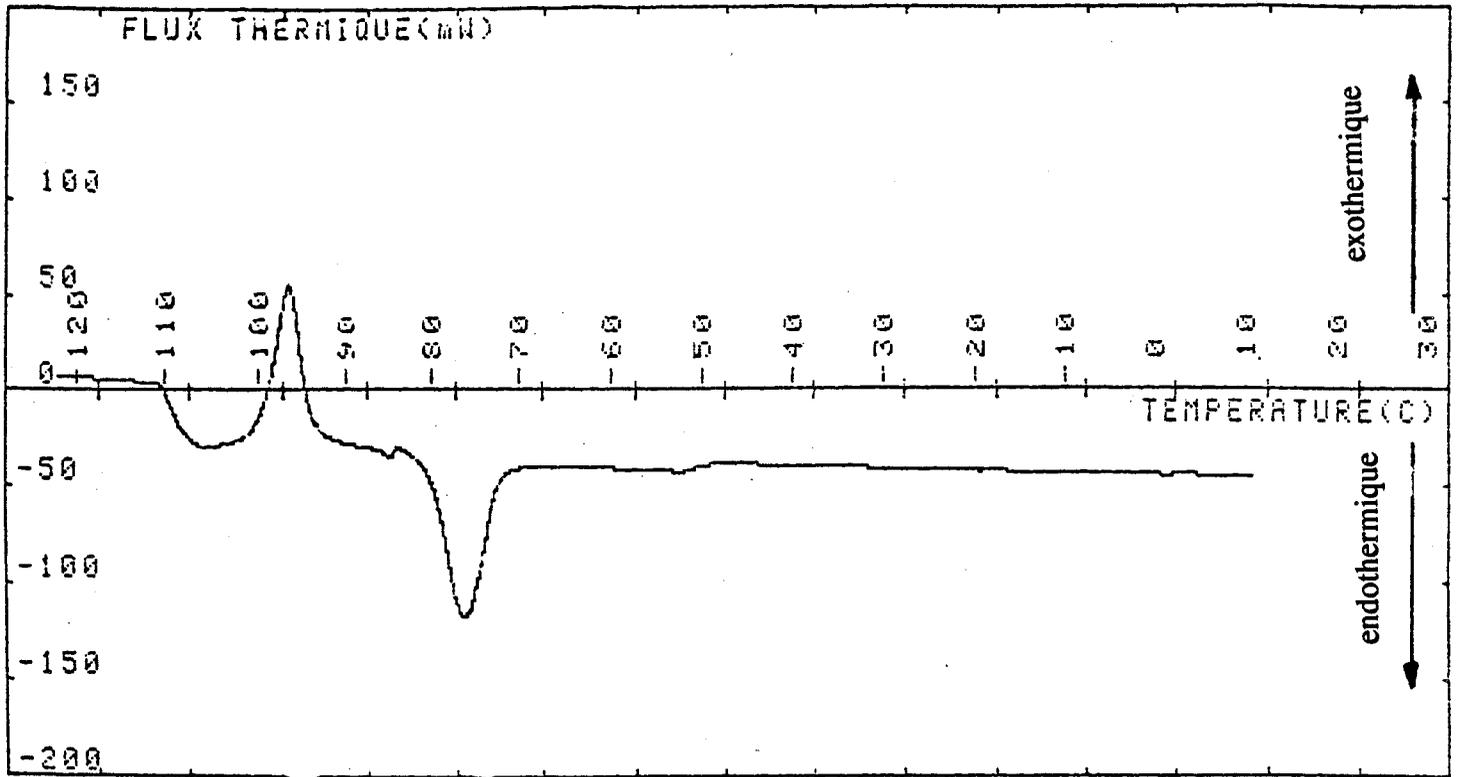


Fig II-27 : Réchauffement à  $V = 2 \text{ K/mn}$  après trempe de  $20 \text{ K/mn}$

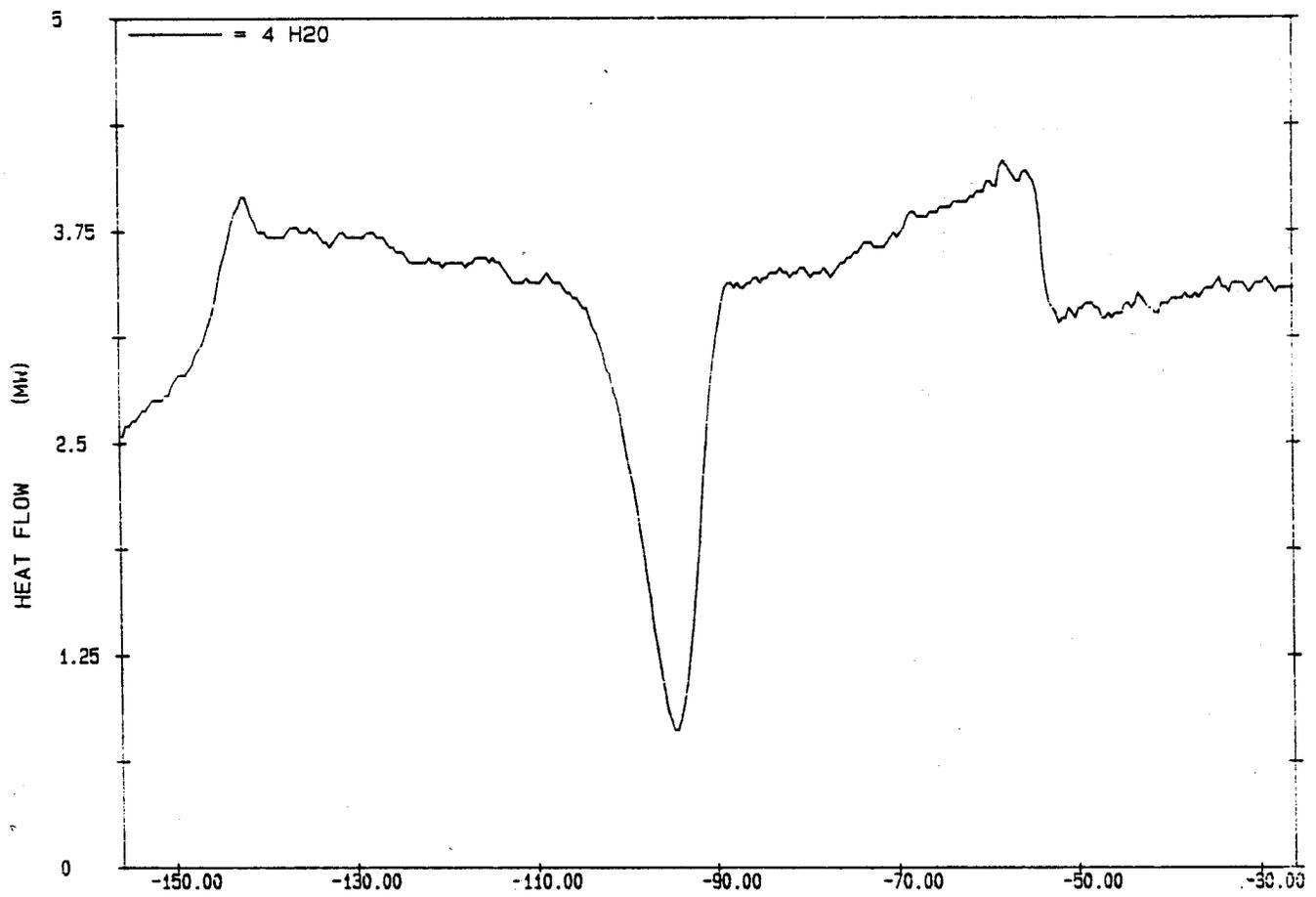
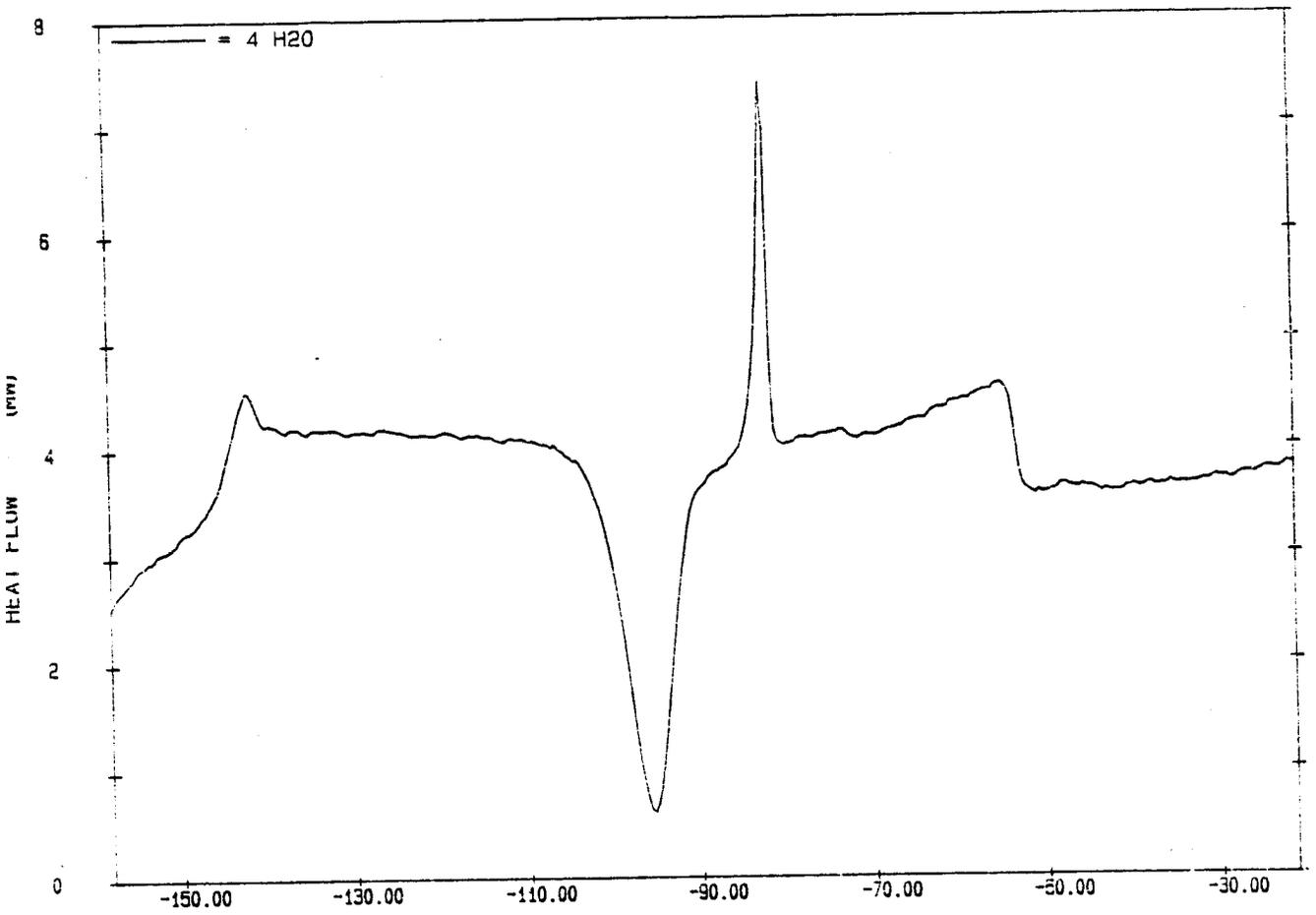


Fig II-28 : Réchauffement à  $V = 5$  K/mn après trempe de 200 K/mn (haut)  
et 5 K/mn (bas)

<b>Vitesse en K/mn</b>	<b>5</b>	<b>200</b>
<b>Tg en K</b>	<b>129,2</b>	<b>131</b>
<b>dCp en J/g.K</b>	<b>1,94</b>	<b>1,62</b>
<b>Tr en K</b>	<b>173</b>	<b>170</b>
<b>dHr en J/g</b>	<b>-26,3</b>	<b>-26,2</b>
<b>Tp en K</b>	<b>191</b>	
<b>dHp en J/g</b>	<b>6,7</b>	

Tableau II-f : Trempes du mélange  $x = 0.2$  mole en hydrazine puis réchauffement

Cette dernière remarque sur l'égalité des enthalpies des pics fusion du péritectique pour  $V = 1$  et  $20$  K/mn, nous conduit à penser que, dans le cas où  $V = 20$  K/mn, la glace obtenue après recristallisation a eu, dans les conditions de chauffe adoptées, le temps nécessaire pour réagir avec l'hydrazine et donner le tétrahydrate d'hydrazine.

Au contraire, pour  $V = 1$  K/mn, le tétrahydrate d'hydrazine s'est formé au refroidissement.

#### 4) Mélange $(N_2H_4)_{0.2}(H_2O)_{0.8}$

Ce mélange présente presque les mêmes transformations thermodynamiques que le mélange précédent.

Pour cette étude, deux expériences seulement ont été faites avec comme vitesses de trempe  $V = 5$  et  $200$  K/mn (Tableau II-f).

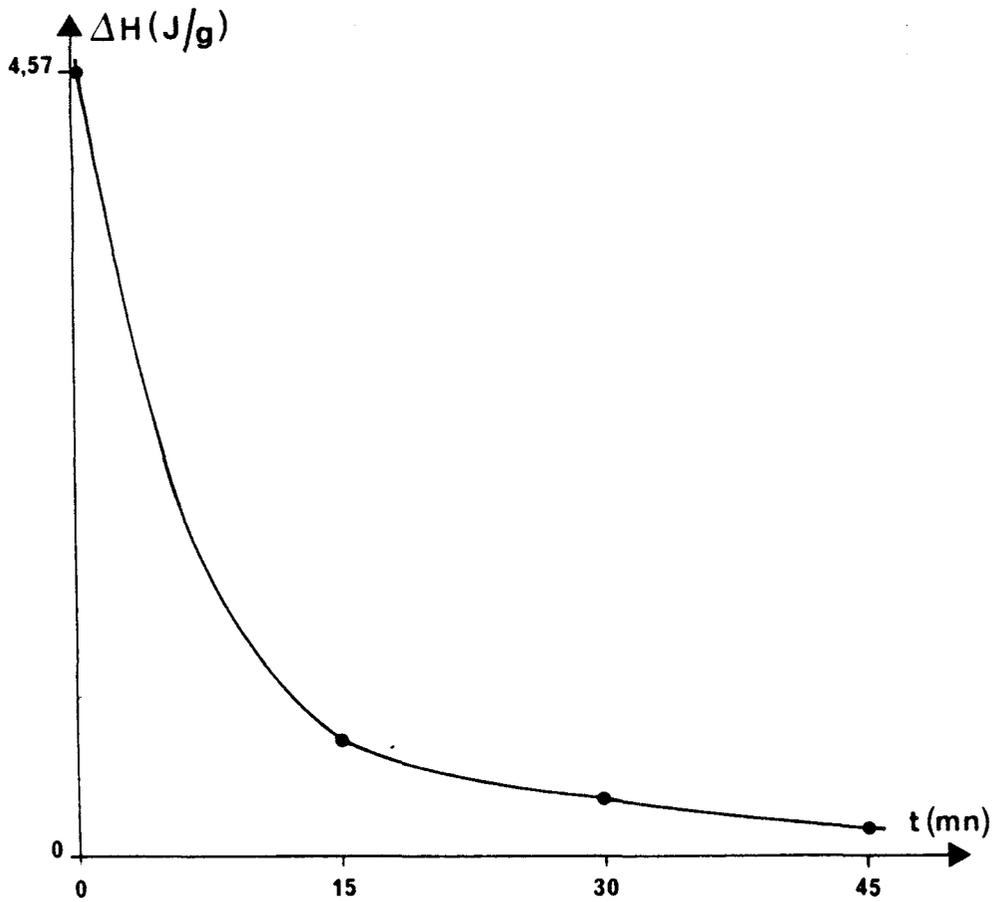
Dans les deux cas on observe la transition vitreuse à  $130$  K suivie de la transformation exothermique à  $172$  K avec la même valeur de l'enthalpie.

Pour la vitesse de trempe  $V = 5$  K/mn, on observe, vers  $T = 191$  K, un pic endothermique caractérisant la fusion du péritectique.

Sur les deux thermogrammes (*Fig II-28*), on constate, après ces transformations, la dissolution progressive de la glace dans l'hydrazine liquide jusqu'à  $219$  K, température de fin de fusion.

L'existence du pic du péritectique pour une vitesse de trempe de  $5$  K/mn montre qu'il y a eu formation du tétrahydrate d'hydrazine au refroidissement.

L'existence dans les deux cas de la transformation exothermique avec la même enthalpie et l'absence du pic de fusion du péritectique pour  $V = 200$  K/mn, montrent que cette transformation ne correspond pas à la recristallisation du tétrahydrate d'hydrazine. Il ne peut donc s'agir que de la recristallisation de la glace.



t en mn	dH1	dH2
	en J/g	en J/g
0	-4,57	-32,3
15	-0,66	-33
30	-0,35	-34
45	-0,16	-32,7

*Fig II-29* : Evolution de l'enthalpie de la 1<sup>ère</sup> recristallisation avec le temps de recuit (haut)

Tableau de mesure des enthalpies de la 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> recristallisation pour les différents recuits (bas)

## **F) INFLUENCE DU TEMPS DE RECUIT**

Nous avons procédé à quelques expériences qualitatives pour voir l'influence de ce paramètre thermique pour les composés  $(\text{N}_2\text{H}_4)_{0.4}(\text{H}_2\text{O})_{0.6}$  et  $(\text{N}_2\text{H}_4)_{0.2}(\text{H}_2\text{O})_{0.8}$ .

### **1) Mélange $(\text{N}_2\text{H}_4)_{0.4}(\text{H}_2\text{O})_{0.6}$**

Les mesures des enthalpies ont été faites de la manière suivante:

- l'échantillon est trempé à partir de 273 K jusqu'à  $T_r$  à la vitesse maximale  $V = 200 \text{ K/mn}$
- on le laisse à cette température pendant un temps  $t$ .
- on enregistre le thermogramme à la remontée en température de  $T_r$  à 273 K à la vitesse  $V = 40 \text{ K/mn}$ .

Pour cette composition on a procédé à des recuits aux deux températures 146 et 171 K.

#### **a) $T_r = 146 \text{ K}$ .**

A cette température, quatre recuits ont été effectués, correspondant à des durées  $t = 0, 15, 30$  et  $45 \text{ mn}$  (*Fig II-29 et 30*).

On remarque que la cinétique de transformation vers la phase  $C_0'$ , qui existe après la première recristallisation, évolue très rapidement.

En effet, après 15 mn, l'enthalpie de la première recristallisation est divisée par sept.

Il a fallu un peu moins d'une heure pour que tout le mélange transite vers cette phase  $C_0'$ .

On remarque également que l'enthalpie de la deuxième recristallisation n'est pas sensible aux recuits à cette température.

#### **b) $T_r = 171 \text{ K}$ .**

On a vu que le thermogramme correspondant à une remontée après trempe rapide de 273 K jusqu'à 171 K ( $T_r \gg T_g$ ), montrait l'existence d'une transformation exothermique caractéristique d'une recristallisation; nous avons interprété cette recristallisation comme la transition vers la phase trigonale.

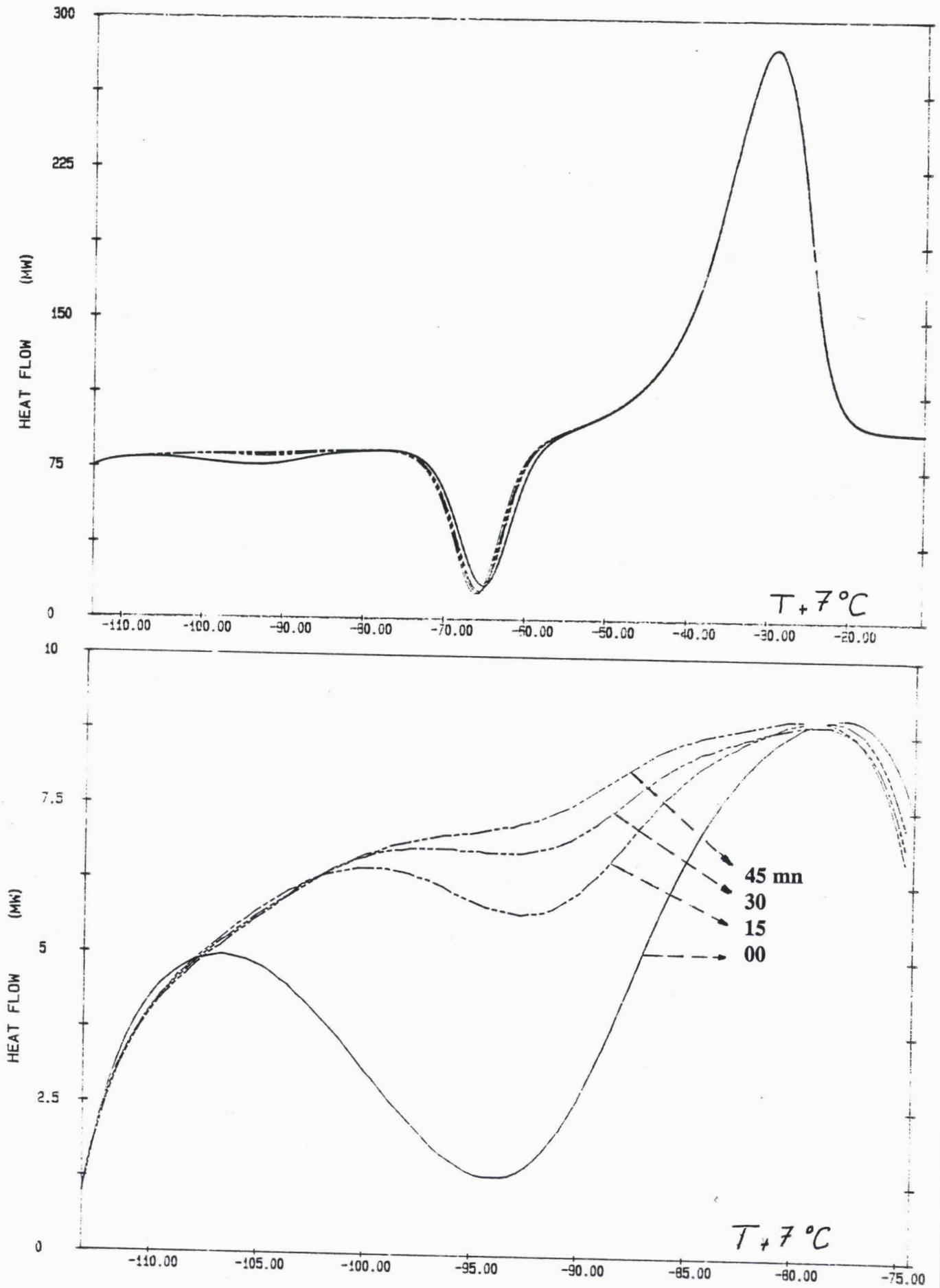


Fig II-30 : Réchauffements après recuits à  $T = 146\text{ K}$

A 171 K nous avons effectué trois recuits de 0, 15 et 53 mn (*Fig II-31*).

Lorsque  $t = 0$  mn, on remarque l'existence d'une seule transformation exothermique.

Après la trempe, le monohydrate d'hydrazine a probablement transité vers sa phase cubique et le reste de la solution se trouve dans un état surfondu; au réchauffement on a la transition de la phase cubique vers la phase trigonale.

Lorsque  $t = 15$  mn, on constate que l'enthalpie de la transformation a beaucoup diminué et qu'il apparaît un pic de fusion de l'eutectique.

Cela montre qu'à  $T_r = 171$  K il y a, dans ces conditions, d'abord cristallisation partielle du monohydrate d'hydrazine puis cristallisation de la composition eutectique.

Lorsque  $t = 53$  mn, seul le pic de fusion de l'eutectique apparaît sur le thermogramme, ce qui montre qu'après ce recuit tout le mélange a cristallisé.

## 2) Monohydrate d'hydrazine

Une intéressante étude sur un échantillon de monohydrate d'hydrazine plus pur que celui que nous avons utilisé, a été faite par M.Foulon, Y.Guinet & M.Muller.

Parmi les expériences faites, on présente celle qui a consisté à tremper le monohydrate d'hydrazine de 254 K à 218 K, à le laisser à cette température pendant 3 mn puis à enregistrer le thermogramme à la remontée en température à  $V = 2$  K/mn (*Fig II-32*).

Cette expérience a montré qu'on peut avoir à la remontée en température la coexistence des deux phases solides du monohydrate d'hydrazine, appelées C1 et C2.

En effet, on remarque sur le thermogramme correspondant l'apparition de deux pics de fusion, respectivement à 213 K et 222K, qui correspondent aux fusions du solide cubique et du solide trigonal.

temps de	0	15	53
recuit en mn			
Tr en K	177,9	180,1	
dHr en J/g	-30,5	-6,9	
Te en K		186	186
dHe en J/g		10,4	18,6

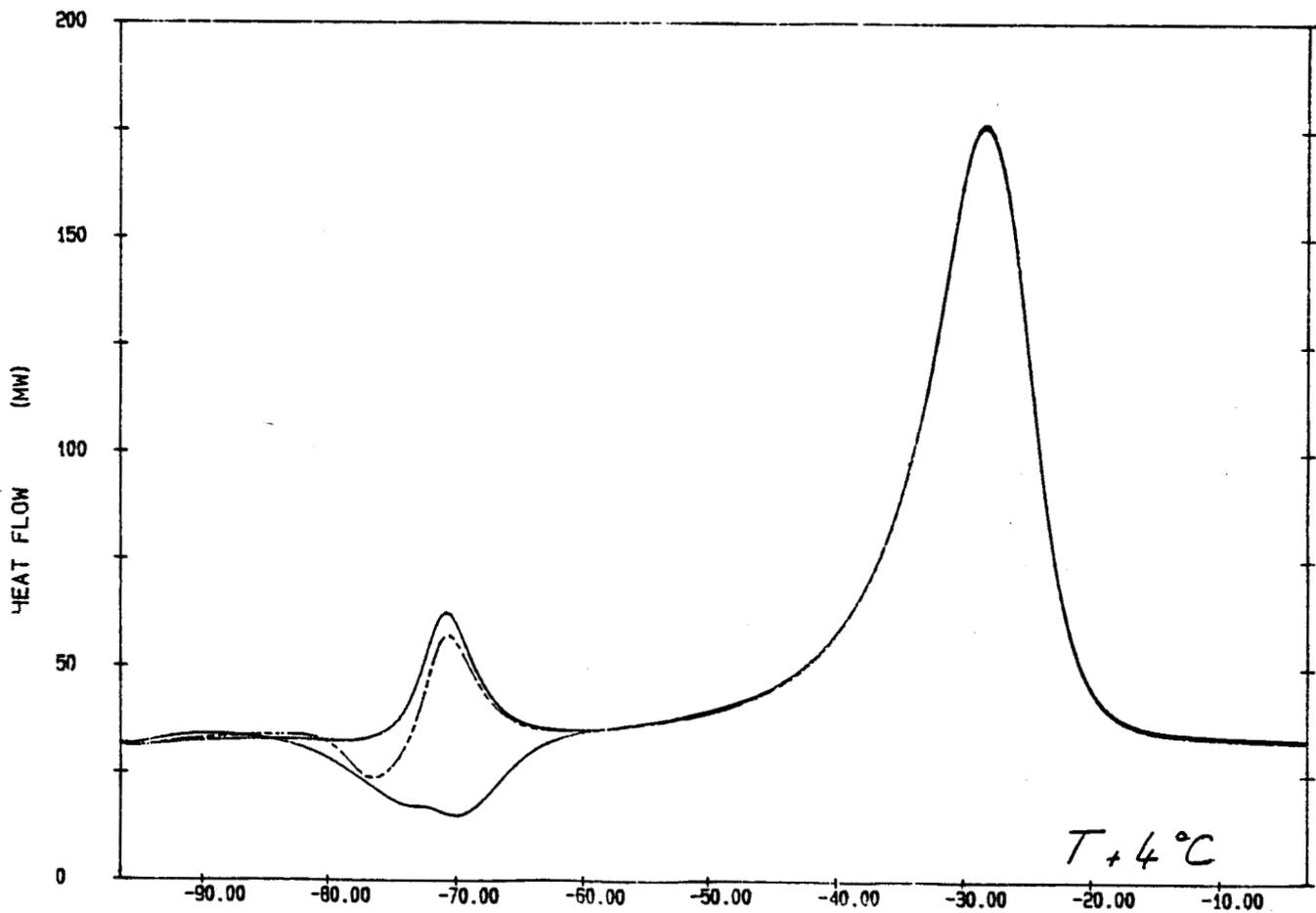


Fig II-31 : Mesure des températures et des enthalpies des transitions de phase  
 au réchauffement après recuit (haut)  
 Réchauffements après recuits à  $T = 171\text{ K}$  (bas)

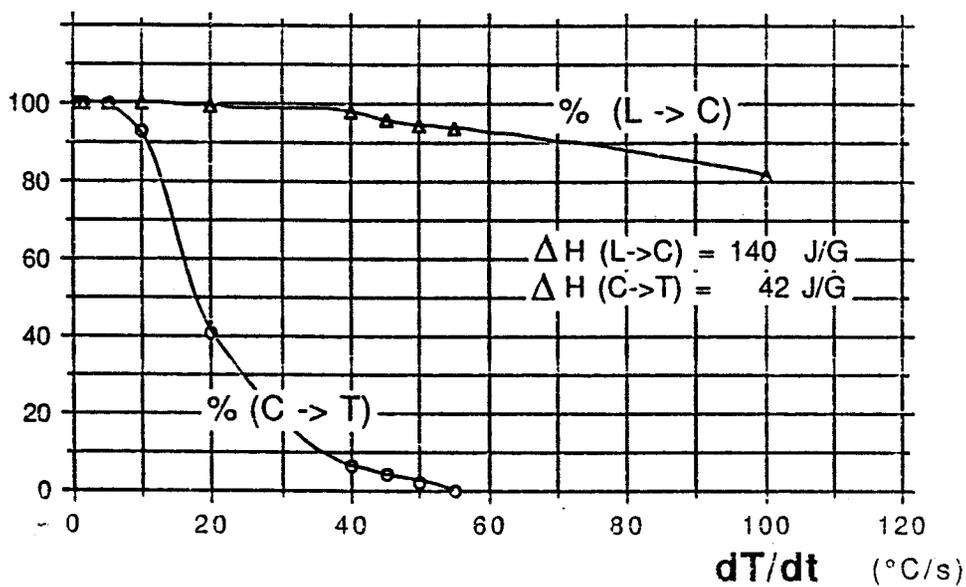
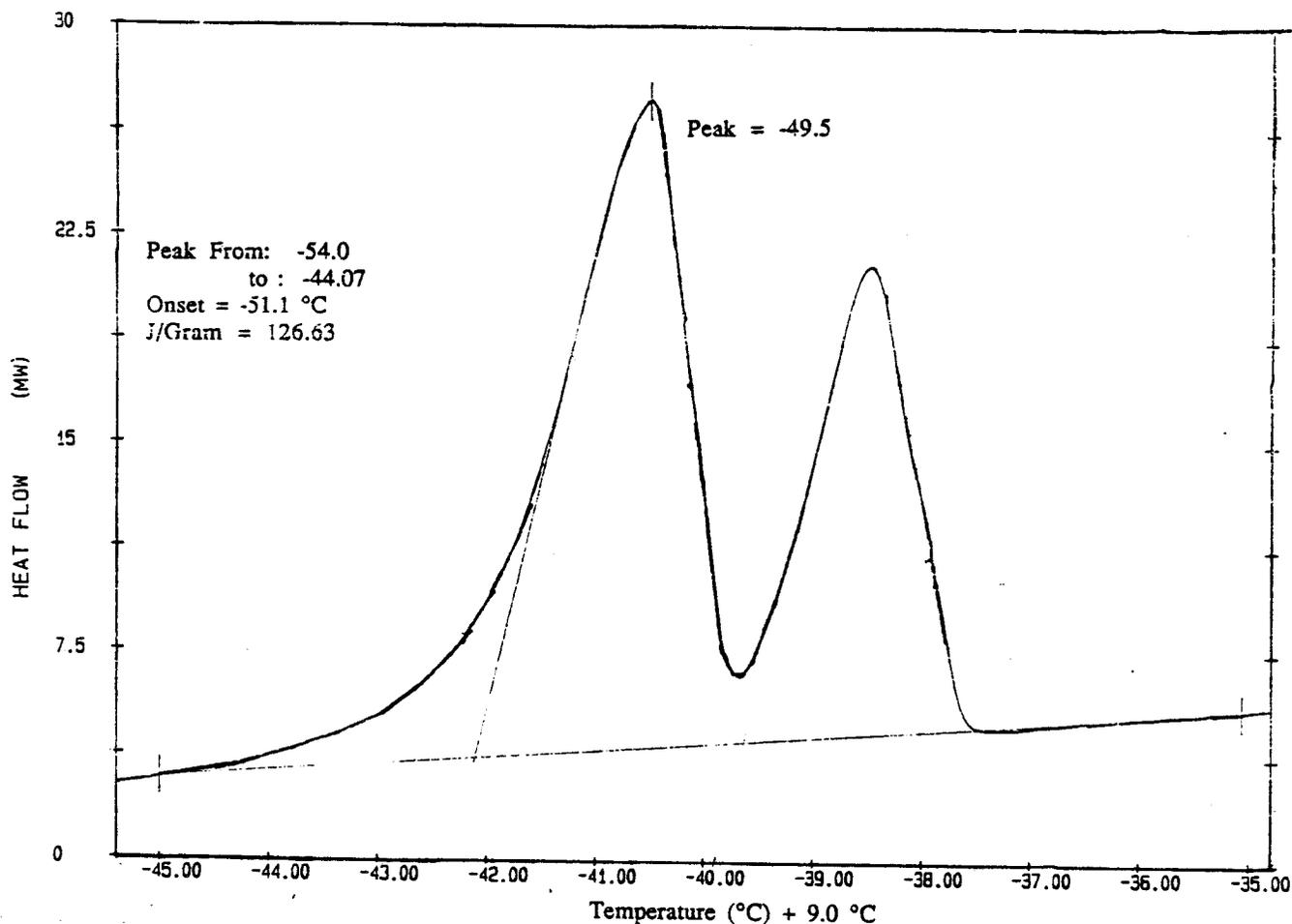


Fig II-32 : Réchauffement à 2 K/mn après trempe et recuit à  $T = 218 \text{ K}$  (haut)  
Evolution des températures des transitions de la phase liquide -cubique  
et cubique-trigonal en fonction de la vitesse de refroidissement (bas)

### G) CONCLUSION 2 :

Les études thermodynamiques entreprises sur les mélanges hydrazine-eau nous permettent d'émettre certaines hypothèses nouvelles sur les différentes phases observées. Ces études ont surtout porté sur les mélanges de concentration proches de  $x = 0.5$  et  $0.2$  mole en hydrazine et elles montrent que les solutions aqueuses présentent une grande aptitude à donner des verres.

Pour les mélanges de concentration voisine de  $x = 0.5$ , on remarque essentiellement au refroidissement l'existence de deux transitions de phases : du liquide vers une phase solide C1 et du solide C1 vers une autre phase solide C2. Des expériences complémentaires en RX montrent que C1 est vraisemblablement cubique. La phase C2 est la phase stable basse température, trigonale.

Très facile, la transition liquide -solide C1 ne peut être évitée même en trempant le liquide, dans les conditions expérimentales utilisées avec le D.S.C 7. Ce liquide transite au moins en partie vers C1 (mesure des enthalpies de transition).

Au réchauffement, après un refroidissement à vitesse modérée, à partir de la phase C2, aucune transition n'est observée. En procédant ainsi, on ne passe jamais par la phase C1.

Au réchauffement, après une trempe rapide du liquide, on obtient successivement une transition vitreuse (variation de  $C_p$ ), une transition vers une phase Co' et une transition de Co' vers la phase C2. Nous émettons des hypothèses plausibles sur la nature de la phase Co'. En effet, la D.S.C ne permet pas une attribution certaine de cette phase Co'. Néanmoins, Co' peut être obtenue après cinétique à une température voisine de  $T_g$  et reste stable, cela nous conduit à penser qu'il s'agit d'une nouvelle phase.

Pour les mélanges de concentration voisine de  $x=0.2$ , l'état vitreux peut être obtenu même avec des vitesses de refroidissement très faibles, on peut ainsi penser utiliser un cryostat dont les vitesses de refroidissement sont en général faibles.

La transition vitreuse est beaucoup plus marquée pour ces mélanges que pour les mélanges voisins du monohydrate.

On a pu confirmer l'existence du composé tétrahydraté par l'apparition, dans les thermogrammes enregistrés, du pic de fusion du péritectique à la même température que celle indiquée dans le diagramme binaire.

Au réchauffement, à partir de la phase trempée, on observe quelle qu'ait été la vitesse de trempe une transition de phase caractéristique d'une recristallisation. L'attribution de cette recristallisation reste un problème qui n'a pas pu être complètement résolu :

\* Dans certaines conditions, sur le thermogramme, cette recristallisation est suivie du pic de fusion du péritectique avant que n'apparaisse la "fusion finale". On peut alors penser qu'il s'agit de la recristallisation du tétrahydrate d'hydrazine.

\* Dans d'autres conditions, sur le thermogramme, cette recristallisation apparaît seule, suivie de la "fusion finale". Or d'après le diagramme binaire cette "fusion finale" est en fait la dissolution de la glace dans l'hydrazine liquide. On peut par conséquent penser qu'après cette recristallisation la phase obtenue est composée de l'hydrazine liquide et de la glace.

Dans ce chapitre, pour des raisons de commodité, je parle de cristallisation de la glace, il ne faudrait pas en déduire qu'il y a eu vitrification de l'eau !

C'est l'hypothèse précédente qui doit être retenue : la recristallisation observée correspond à la transformation du verre initial en un mélange (hydrazine liquide + glace). On peut penser que dans un cas la glace réagit avec l'hydrazine liquide pour donner le tétrahydrate et dans l'autre cas cette réaction n'a pas le temps d'avoir lieu.

CHAPITRE III

**Etude en Diffusion  
Raman.**



## A) RAPPELS THEORIQUES ET DISPOSITIF EXPERIMENTAL

### 1) L'effet Raman

L'effet Raman des molécules est un cas particulier du problème général de l'interaction onde électromagnétique-matière avec échange d'énergie.

C'est en 1928 que Raman et Krishnan, dans une série d'expériences sur la diffusion de la lumière par les liquides, ont observé qu'une fraction très faible de la lumière diffusée subissait un glissement de fréquence.

En effet, considérons une substance transparente irradiée par une radiation monochromatique de fréquence  $W_0$ ,  $W_0$  pour des raisons de commodité est habituellement dans le domaine de la lumière visible et dans l'effet Raman,  $W_0$  est éloignée de toute fréquence d'absorption caractéristique de la matière utilisée. Observons la lumière diffusée dans une direction quelconque : dans l'effet Raman, on choisit généralement une direction perpendiculaire à la direction incidente.

On observe une proportion importante de la lumière diffusée ayant la même fréquence  $W_0$  que la lumière incidente : c'est la diffusion Rayleigh ou diffusion classique dont l'intensité est proportionnelle à  $(W_0)^4$ .

En plus de cette lumière diffusée sans changement de fréquence, on observe dans le spectre des raies de fréquences  $W_s$  différentes de  $W_0$ .

Le glissement de fréquence  $(W_s - W_0)$  peut être positif ou négatif et sa valeur absolue est appelée fréquence Raman.

Dans l'explication des concepts actuels de l'interaction entre une radiation électromagnétique et la matière, on ne perd jamais de vue les deux aspects ondulatoire et quantique de la radiation. On tient compte de l'un ou l'autre aspect selon le phénomène à décrire.

La radiation électromagnétique vue sous l'aspect quantique est formée de photons d'énergie  $h \cdot w_0$  et de quantité de mouvement  $\hbar \cdot \vec{K}_0$  où  $\vec{K}_0$  est le vecteur d'onde réduit de l'onde incidente dans le milieu diffusant considéré..

Au cours d'une collision avec une molécule, un photon peut être diffusé élastiquement, c'est à dire sans changement d'énergie.

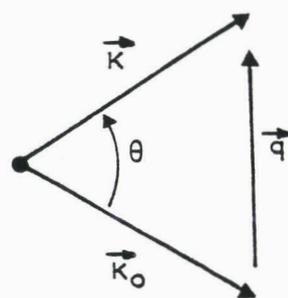
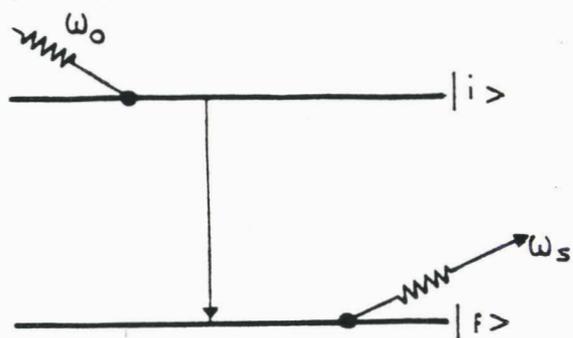


Fig III-1a

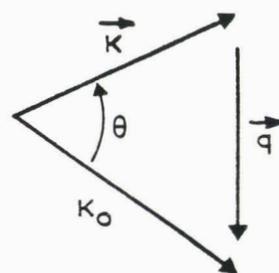
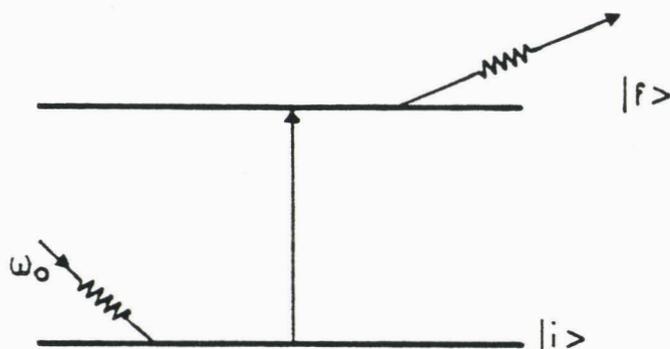


Fig III-1b

raie rayleigh

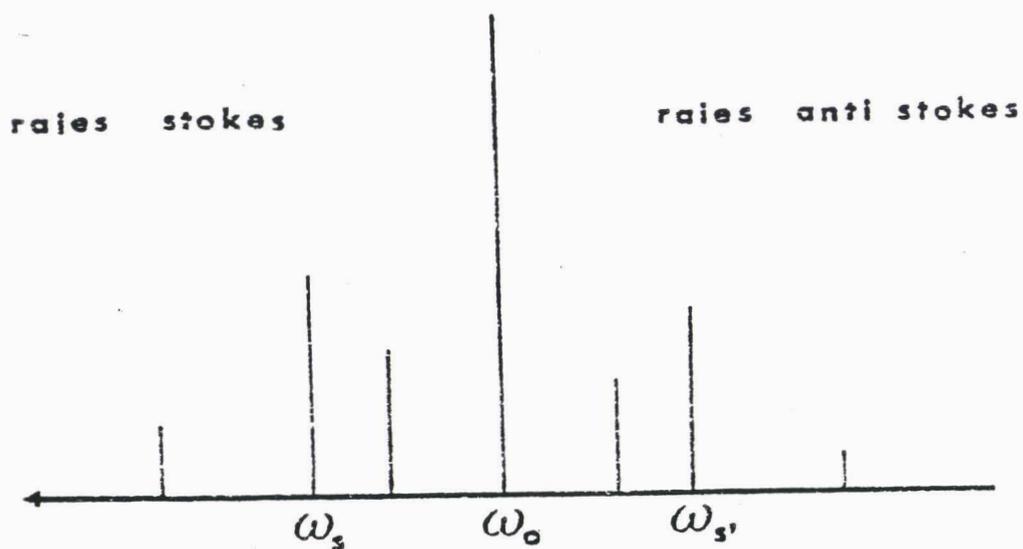


Fig III-1c

Les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement donnent pour la diffusion Rayleigh:

$$\begin{aligned}\vec{K}_s &= \vec{K}_0 \\ \omega_s &= \omega_0\end{aligned}$$

où  $\vec{K}_s$  et  $\omega_s$  sont le vecteur d'onde réduit et la fréquence de la radiation diffusée. La première relation montre que la diffusion élastique pure n'a lieu que dans la direction incidente. C'est la seule diffusion que l'on observe pour un milieu optiquement homogène.

Le choc d'un photon avec une molécule peut également être inélastique. Au cours de ce choc, la molécule effectue une transition d'un niveau donné à un autre niveau d'énergie.

Il peut y avoir passage à un niveau d'énergie plus élevé (*Fig III-1b*). Cette transition correspond dans le processus le plus simple à la création d'un photon de fréquence  $\omega_q$  et de quantité de mouvement  $\hbar \cdot \vec{q}$ .

D'après les lois de conservation, on aura:

$$\begin{aligned}\omega_0 &= \omega_q + \omega_s \\ \vec{K}_0 &= \vec{q} + \vec{K}\end{aligned}$$

On peut également avoir passage de la molécule d'un niveau à un autre niveau d'énergie plus faible (*Fig III-1a*). Alors, on aura :

$$\begin{aligned}\omega_0 + \omega_q &= \omega_s \\ \vec{K}_0 + \vec{q} &= \vec{K}\end{aligned}$$

S'il s'agit d'un mode optique (diffusion Raman), on considérera qu'il s'agit de la fréquence au centre de la zone de Brillouin ; si l'on mesure un mode acoustique (diffusion Brillouin), la vitesse acoustique  $v(j)$  est alors obtenue par la relation  $\omega(\vec{q}, j) = v(j) q$ .

Vue sous l'aspect ondulatoire, la radiation électromagnétique est un champ électrique variable  $\vec{E}_i(t)$ . Ce champ électrique lié à la radiation incidente polarise la molécule. Le moment dipolaire induit  $p$  créé par la radiation devient un émetteur qui est à l'origine des radiations électromagnétiques diffusées :

$$\vec{p} = \vec{\alpha} \vec{E}$$

où  $\vec{\alpha}$  est le tenseur de polarisabilité pour l'ensemble moléculaire considéré.

Physiquement, le moment dipolaire créé résulte du déplacement du nuage électronique par rapport aux noyaux. Dans cette interaction, le nuage électronique relativement léger suit le champ électrique incident tandis qu'en première approximation les noyaux plus lourds restent immobiles. Dans la mesure où l'on est ainsi, la polarisabilité  $\alpha_{ij}$  est un tenseur aux éléments constants.

L'hypothèse émise que les noyaux demeurent immobiles n'est pas tout à fait correct. En effet, par l'intermédiaire des forces d'interaction entre les électrons et les noyaux, les noyaux sont légèrement entraînés dans le mouvement des électrons. Les noyaux oscillent autour de leur position d'équilibre sous l'action du champ électrique. Quand les noyaux oscillent la polarisabilité électronique  $\alpha_{ij}$  varie au fur et à mesure que la configuration nucléaire change.

On peut exprimer cette situation en admettant que la polarisabilité est fonction des vibrations des noyaux du motif et l'on peut rendre compte de ceci en disant que la polarisabilité  $\vec{\alpha}$  est fonction des coordonnées normales  $Q$  ( $\vec{q}, j$ )

En ce qui concerne les coordonnées normales, nous avons :

$$Q(\vec{q}, j) = Q_j(t) = Q_{0j} [\exp(i\omega_j t) + \exp(-i\omega_j t)]$$

où  $\omega_j$  est la fréquence caractéristique pour la coordonnée normale  $Q_j(t)$ . Si les déplacements des noyaux ne sont pas trop importants, le tenseur de polarisabilité peut s'exprimer en fonction des coordonnées normales, par un développement limité :

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_0 + \sum_j \left( \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_j} \right)_0 Q_j(t) + \frac{1}{2} \sum_{j, k} \left( \frac{\partial^2 \vec{\alpha}}{\partial Q_j \partial Q_k} \right)_0 Q_j(t) Q_k(t) + \dots$$

est le tenseur de polarisabilité correspondant à l'équilibre,  $\left( \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_j} \right)_0$  est le tenseur de polarisabilité dérivé et sera à l'origine de la diffusion Raman du premier ordre.

L'expression du moment dipolaire induit devient :

$$\vec{p}(t) = \vec{\alpha}_0 \cdot \vec{E}_{oi} \exp(i\omega_L t) + \sum_j \left( \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_j} \right)_0 Q_{0j} \vec{E}_{oi} \{ [\exp[i(\omega_L + \omega_j)t] + \exp[i(\omega_L - \omega_j)t]] \}$$

Lorsque les molécules vibrent, le moment dipolaire induit sous l'action d'un champ électrique incident, de fréquence  $\omega_L$ , contient des composantes qui varient de façon différente avec le temps : (Fig III-1c)

- i) une composante qui se fait sans changement de fréquence  
 ii) pour chacun des modes caractéristiques de vibration, il y a deux composantes de fréquence  $(\omega_L + \omega_j)$  (raie anti-Stokes) et  $(\omega_L - \omega_j)$ . (raie Stokes) .

Les intensités de ces différentes composantes de la diffusion Raman sont [28 bis] :

- pour la composante sans changement de fréquence, on a :

$$\bar{I}(\omega_L) = \frac{\omega_L^4}{32 \pi^2 \epsilon_f v_f^3} (\vec{e}_f \cdot \vec{\alpha}_o \cdot \vec{E}_{oi})^2$$

- pour l'intensité de la raie Stokes :

$$\bar{I}(\omega_L - \omega_j) = K (\omega_L - \omega_j)^4 [\vec{e}_f \cdot \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_j}\right)_o \cdot \vec{e}_i]^2 \frac{\exp(\beta \hbar \omega_j)}{\exp(\beta \hbar \omega_j) - 1}$$

-pour l'intensité de la raie Stokes:

$$\bar{I}(\omega_L + \omega_j) = K (\omega_L + \omega_j)^4 [\vec{e}_f \cdot \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_j}\right)_o \cdot \vec{e}_i]^2 \frac{1}{\exp(\beta \hbar \omega_j) - 1}$$

où  $\vec{e}_i$  et  $\vec{e}_f$  sont les vecteurs unitaires des directions des faisceaux incident et diffusé.

Les conditions de polarisations des faisceaux incident et diffusé déterminent les composantes non nulles des vecteurs unitaires  $\vec{e}_i$  et  $\vec{e}_f$  alors que  $\left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q_j}\right)_o$  dépend du groupe ponctuel du cristal , et en particulier, de la représentation irréductible de vibration représentée par la coordonnée normale  $Q_j$ .

## 2) Caractéristiques de la liaison hydrogène [29]

Les vibrations susceptibles d'être affectées par la liaison hydrogène se divisent en deux groupes :

\* d'une part, les trois mouvements du groupement diatomique A-H :

$\nu$  : vibration de valence, dans la direction de la liaison

$\delta$  : déformation plane , dans le plan défini par les atomes les plus voisins.

$\gamma$  : déformation gauche, hors de ce plan.

\* d'autre part, les nouvelles vibrations créées par la liaison hydrogène qui sont généralement de basses fréquences. On ne saurait les considérer isolément.

Il est nécessaire de les discuter en même temps que les autres vibrations du même domaine de fréquence car elles sont souvent susceptibles de se coupler fortement.

En spectroscopie Raman, les études portent surtout sur les vibrations  $\nu(\text{A-H})$  et  $\delta \text{A-H}$  car la vibration  $\delta \text{A-H}$  est souvent difficile à attribuer ou présente un comportement peu significatif :

\*  $\nu(\text{A-H})$

Trois critères permettent de prouver l'existence d'une liaison hydrogène par l'effet observé sur la vibration de valence :

l'abaissement de fréquence.

l'augmentation de la largeur de la bande.

l'augmentation d'intensité intégrée (en Infrarouge).

Ces trois effets se retrouvent pour les deux autres vibrations mais avec une importance différente.

\*  $\delta(\text{A-H})$

la fréquence augmente en général mais l'effet est comparativement faible.

l'influence sur la largeur et l'intensité est faible.

\*  $\gamma(\text{A-H})$

la fréquence augmente; l'effet peut être extrêmement important.

l'influence sur la largeur et l'intensité est analogue à celle affectant la vibration  $(\nu)\text{A-H}$  mais modérée.

### 3) Facteur de dépolarisation [29]

L'étude de la polarisation des raies Raman est utile, voire nécessaire, pour distinguer les fréquences de vibrations symétriques des autres.

On utilise le facteur (ou degré) de dépolarisation  $p$  :

$$p = I_{+} / I_{-}$$

$I_{+}$  est l'intensité de la composante perpendiculaire au plan d'observation ( qui est lui-même perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau incident exciteur)

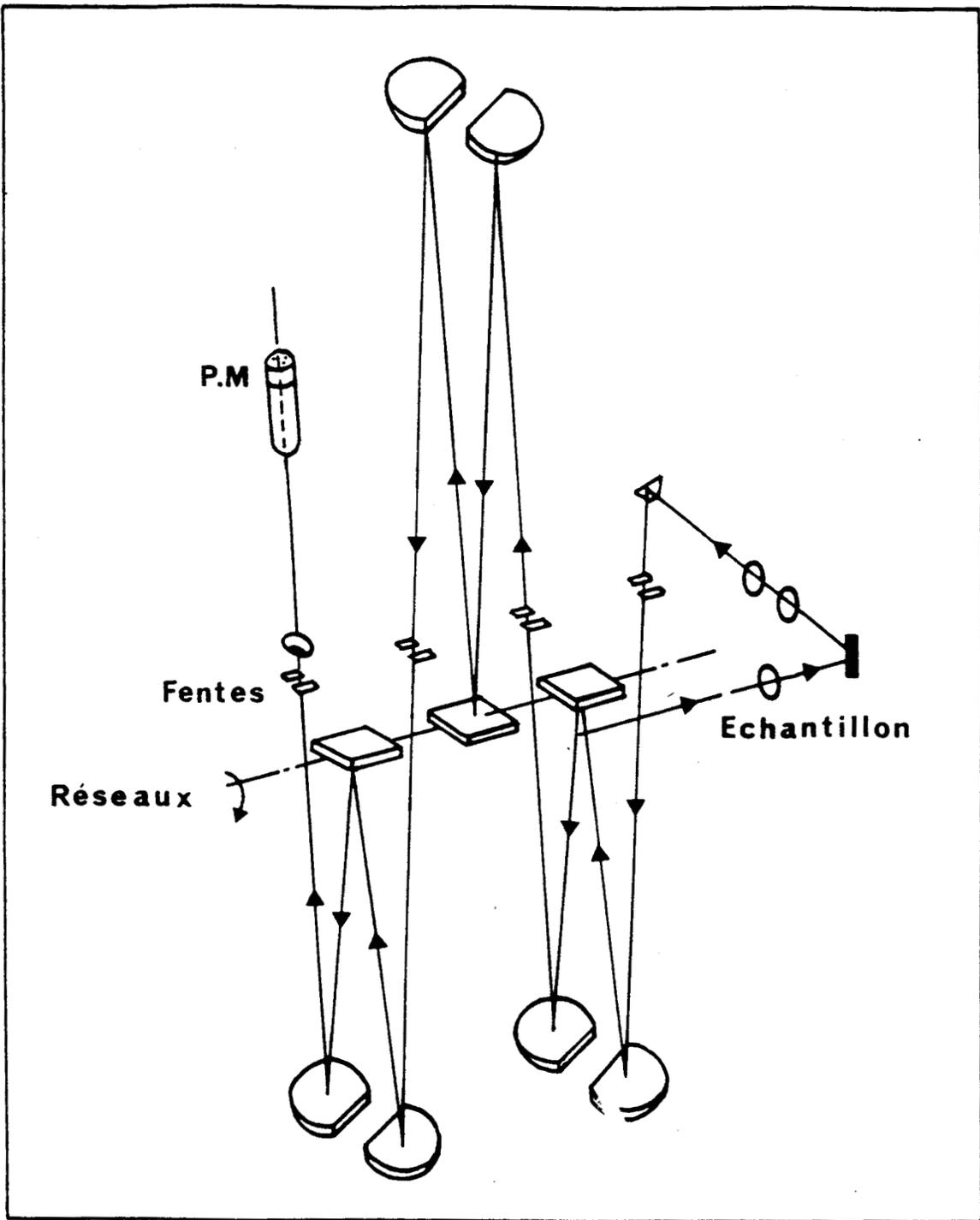


Fig III-2 : Schéma optique du spectromètre Raman

$I_{\perp}$  est l'intensité de la composante parallèle.

$I_{+}$  et  $I_{-}$  sont habituellement dénommés respectivement  $I_{VH}$  et  $I_{V\perp}$ .

Pour un faisceau incident non polarisé, on montre que  $p$  varie, selon le groupe ponctuel, entre 0 et  $6/7$  pour les raies Raman correspondant aux vibrations fondamentales totalement symétriques (type A) et que pour les autres raies Raman, la valeur de  $p$  est  $6/7$ .

Pour  $0 < p < 6/7$ , la raie est dite polarisée.

Pour  $p = 6/7$ , la raie est dite dépolarisée.

#### 4) Description du dispositif expérimental: le Spectromètre Raman

Le spectromètre Raman à partir duquel ont été obtenus tous nos enregistrements est un modèle CODERG T 800, triple monochromateur, (*fig III-2*) qui a subi au cours du temps de nombreux perfectionnements.

Chaque monochromateur comprend un réseau plan de 1800 traits/mm, une fente d'entrée et deux miroirs sphériques concaves.

La fente de sortie est la fente d'entrée du monochromateur suivant.

Nous disposons d'une source LASER à Argon ionisé "Coherent Radiation" délivrant un faisceau de lumière monochromatique ( $\lambda = 4880 \text{ \AA}$ ), polarisé verticalement. Une lame demi-onde permet d'obtenir, par rotation de  $45^{\circ}$  de ses lignes neutres, deux directions de polarisation perpendiculaires.

Sur le faisceau diffusé un analyseur permet d'analyser soit la composante verticale soit la composante horizontale du champ électrique.

Une lame quart-d'onde dont les lignes neutres sont à  $45^{\circ}$  des directions précédentes transforme la lumière polarisée rectilignement en lumière à polarisation circulaire.

La lumière analysée est recueillie par un photomultiplicateur (P.M) HAMAMATSU R 889. Les impulsions issues du P.M sont mises en forme par un amplificateur-discriminateur et un compteur de photons avant d'être transférées dans la mémoire de l'ordinateur de pilotage.

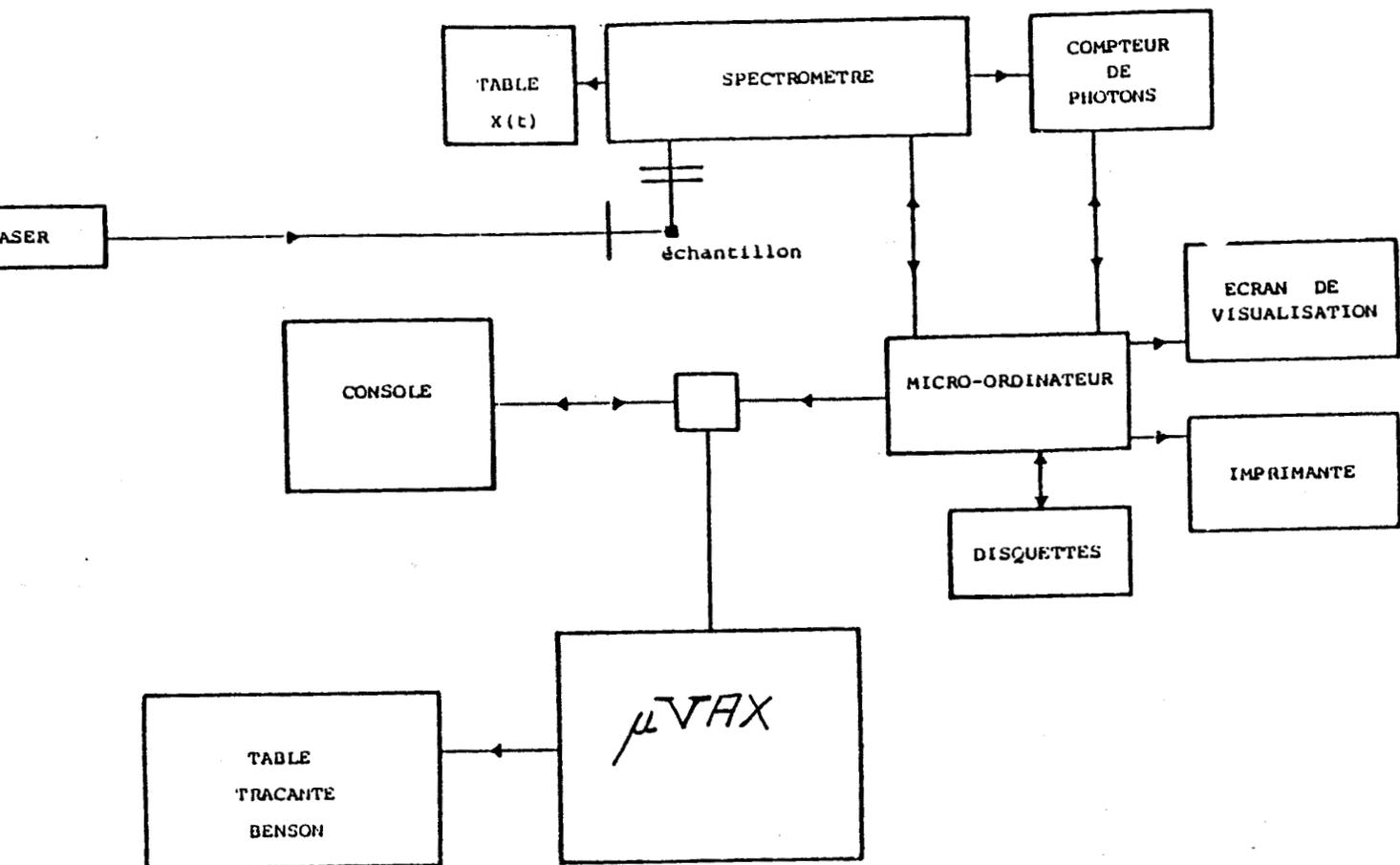


Fig III-3 : Gestion des spectres Raman

L'allure du spectre peut être suivie en continu sur l'écran de visualisation du microordinateur, APPLE II E; les données sont ensuite transférées sur une disquette.

Un logiciel de traitement de données a été implanté sur le microordinateur permettant d'effectuer des opérations telles que traitement des spectres, sommation et soustraction de spectres, visualisation, zoom, etc...

Nous étions amenés à adapter le logiciel pour permettre les expériences de cinétique en rendant possible l'enregistrement en séquence d'un nombre déterminé de spectres (limité bien sûr par la capacité de la mémoire du microordinateur).

Le système est relié directement au système d'exploitation VMS du Micro-Vax II du laboratoire, ce qui permet de réaliser des traitements comme la déconvolution par ajustement des spectres avec des fonctions classiques telles que oscillateur amorti, lorentzienne ou gaussienne.

Une table traçante BENSON est connectée au  $\mu$ -VAX et permet le tracé des points expérimentaux et des courbes d'ajustement calculées (*Fig III-3*) .

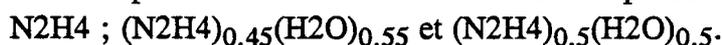
## B) RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'étude faite en Analyse Enthalpique Différentielle a montré l'existence de propriétés physiques très intéressantes.

Il était cependant parfois difficile d'interpréter la succession des changements observés qui dépendent de beaucoup de paramètres thermiques.

Cette étude ne peut pas, à elle seule, constituer une caractérisation complète des évènements thermodynamiques observés.

Comme nous suspicions une influence importante de l'association des molécules dans les composés étudiés, nous avons cherché à acquérir d'autres données expérimentales et entrepris une étude complète en diffusion Raman sur les composés suivants :



En phase solide, l'étude a été faite sur des polycristaux.

D'autres mélanges, comme  $(\text{N}_2\text{H}_4)_{0.2}(\text{H}_2\text{O})_{0.8}$  ou  $(\text{N}_2\text{H}_4)_{0.214}(\text{H}_2\text{O})_{0.786}$ , présentaient a priori un grand intérêt; l'étude n'a cependant pas pu être réalisée à cause de difficultés expérimentales.

En effet, on a vu que ces mélanges sont facilement vitrifiables mais les différents évènements thermodynamiques n'apparaissent pratiquement que lors du réchauffement.

Il y a parmi ces évènements thermodynamiques, une transformation exothermique, caractéristique d'une recristallisation.

On a constaté que cette recristallisation était brutale et destructive, et qu'en conséquence elle détruisait tous les échantillons dont nous disposions et que nous pouvions adapter au spectromètre et au système cryogénique.

Alors qu'au refroidissement, pour pouvoir observer la cristallisation de ces deux mélanges il faut effectuer des cinétiques, aux basses températures en dessous de 200K, très lentes qui peuvent durer plusieurs heures voire un jour ou deux. Mais le résultat a malheureusement la même conséquence sur l'échantillon.

Au cours de ce travail, on n'a malheureusement pas pu disposer d'échantillons adaptés permettant l'étude expérimentale de ces mélanges en diffusion Raman.

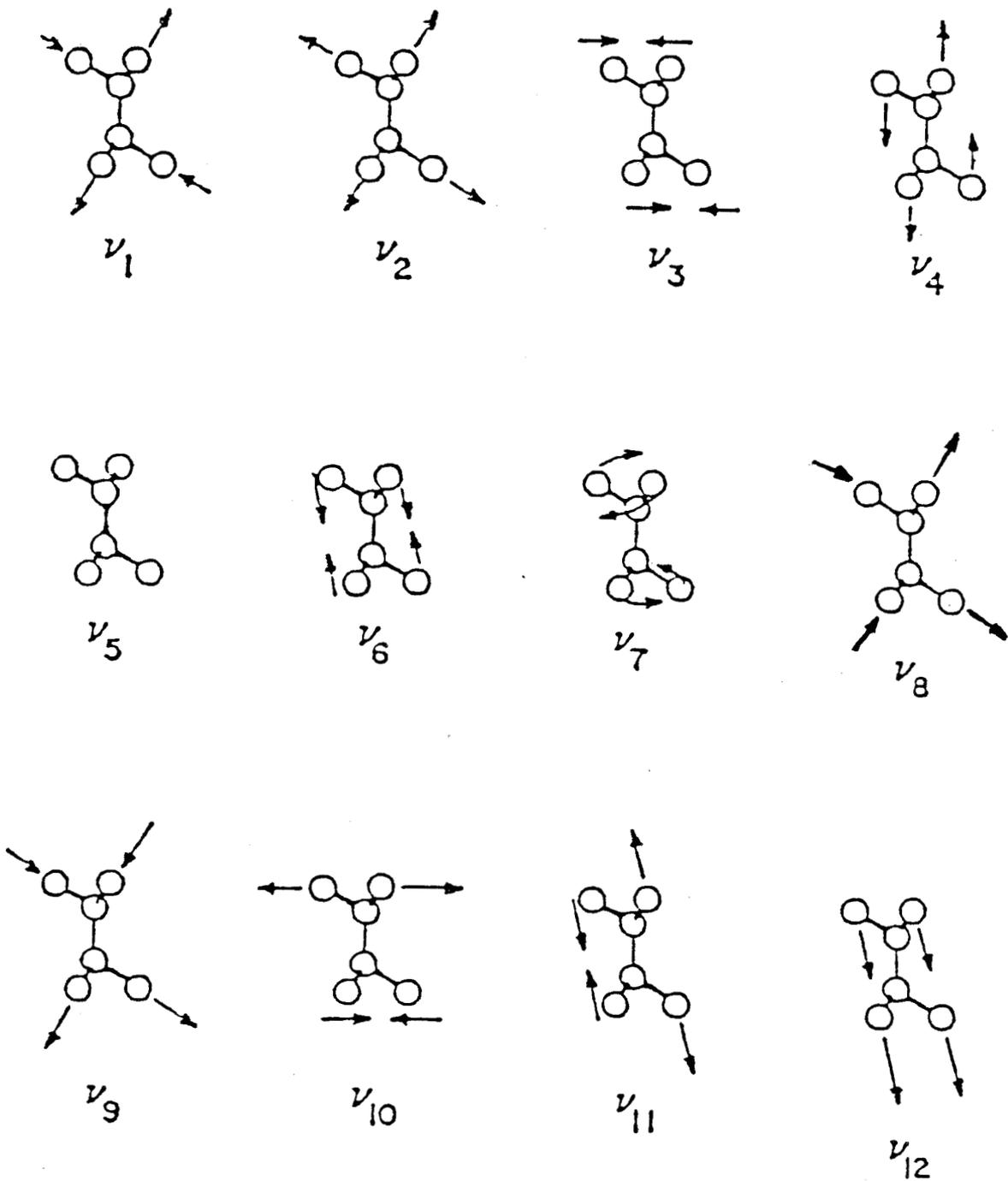


Fig III-4 : Modes internes de la molécule d'hydrazine

modèle	Spectre Raman	Spectre infrarouge
C(2v)	4a(1)	4a(1)
	3a(2)	2b(1)
	2b(1)	3b(2)
	3b(3)	
C(2h)	4a(g)	3a(u)
	2b(g)	3b(u)
C2	7a	7a
	5b	5b
Cs	8a	8a
	4b	4b

Dénombrement des raies fondamentales pour les 4 groupes ponctuels [35]

Largeur 1/2	intens.relative	Facteur de dépolaris
783	0	
882	4	0.5
1000	0	
1111	5	0.3
1295	0	
1628	3	0.86
3190	7	0,1
3261	10	0,2
3273	9	0.86
3336	8	

Résultats expérimentaux [35]

Fréquences théoriques pour le groupe C2	Fréquences théoriques pour le groupe Cs
394(a)	377(b)
765(a)	764(a)
883(a)	894(a)
942(b)	939(b)
1144(a)	1023(a)
1269(b)	1224(a)
1492(a)	1587(a)
1611(b)	1606(b)
3158(a)	3171(a)
3288(a)	3290(a)
3327(a)	3350(a)
3359(b)	3354(b)

calcul des fréquences théoriques pour les deux groupes ponctuels [35]

## 1) SPECTRES RAMAN DE L'HYDRAZINE PURE $N_2H_4$

La détermination du spectre complet de l'hydrazine ainsi que l'attribution des modes internes de la molécule aux raies observées a fait l'objet de nombreuses études aussi bien théoriques qu'expérimentales [31 à 37] .

L'hydrazine est une molécule possédant 12 modes internes non dégénérés.

Ziomek & Zeidler [35] ont calculé les fréquences théoriques de la molécule en supposant qu'elle pouvait appartenir à l'un des quatre groupes ponctuels (Tableau III-0) :

$C_{2v}$  ;  $C_{2h}$  ;  $C_s$  et  $C_2$ .

Ils ont mesuré le facteur de dépolarisation, ce qui leur a permis d'éliminer les deux premières hypothèses, c'est-à-dire  $C_{2v}$  et  $C_{2h}$ , ce qui a été confirmé par nos mesures.

La comparaison des valeurs des fréquences théoriques et expérimentales leur a, en outre, permis de retenir le groupe ponctuel  $C_2$ , l'axe d'ordre deux étant perpendiculaire à la liaison N-N. Notre étude structurale de l'hydrazine confirme ce résultat.

Le dénombrement des raies fondamentales permet donc de les classer en sept modes symétriques de type A et cinq modes antisymétriques de type B (*Fig III-4*) .

Il y a donc quatre modes de vibration de valence N-H, six modes de déformation ou "*bending-modes* ", un mode de vibration de valence N-N et un mode de torsion de la molécule autour de la liaison N-N.

Tous ces modes sont actifs en diffusion Raman ainsi qu'en absorption Infrarouge.

Nous avons cherché en premier à valider ces attributions en reprenant l'étude en Raman sur l'hydrazine en phase liquide, puis nous avons étendu ce travail à la phase solide qui n'avait pas été étudiée dans les approches antérieures.

Nos résultats ont été comparés à ceux obtenus dans leur étude par DURIG et al [36] (Tableau III-1).

Modes internes de N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Résultats antérieurs DURIG-1965	Résultats de cette étude		
		Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Largeur (cm <sup>-1</sup> )	Intens. relative
n7	non	mesurée		
n6	882	879 (1)	33 (0,2)	5
n12	1000	1055 (1,5)	70 (2)	2
n5	1111	1108 (0,1)	45 (1)	6
n4	1295	1290 (2,3)	47 (1,5)	1
n11	1295	1339 (2,5)	54 (2)	0
n3	1628	1618 (0,6)	40 (1,6)	4
n10	1628	1640 (0,5)	40 (1)	3
n2	3189	3184 (0,2)	32 (1)	10
n9	3336	3202 (0,7)	45 (2,5)	8
n1	3277	3273 (1)	40 (1,5)	9
n8	3336	3337 (0,3)	32 (1)	7

Tableau III-1 : Caractéristique des modes internes de la molécule d'hydrazine

## a) Phase liquide

### i) Mode de torsion .

Observé en absorption Infrarouge, ce mode est annoncé à une fréquence de  $377 \text{ cm}^{-1}$ . Malgré plusieurs essais effectués en changeant les conditions de résolution du spectromètre, il ne nous a pas été possible de le mettre clairement en évidence en Raman.

### ii) Modes de vibration de $\text{NH}_2$ ( "*Bending-modes* ") (Fig III-5a)

Ces modes se divisent en trois catégories :

Deux modes de déformation , deux "*wagging-modes* " et deux "*rocking-modes* " .

Les deux modes de déformation doivent apparaître à des fréquences plus élevées que les autres modes.

Habituellement, ces modes apparaissent à des fréquences voisines de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  (analogie avec les modes de déformation  $\text{NH}_2$  observés dans les méthylamines [34, 38 et 39]).

Dans le spectre Raman enregistré, on observe l'existence d'une seule raie, un peu dissymétrique, vers  $1630 \text{ cm}^{-1}$ .

Durig attribue cette fréquence aux deux modes de déformation.

Or cette raie, déconvoluée, donne deux composantes aux fréquences respectives  $1618 \text{ cm}^{-1}$  et  $1640 \text{ cm}^{-1}$  et cela devient plus net en phase solide puisque ces deux composantes se séparent. Nous avons donc attribué la composante de haute fréquence à  $1640 \text{ cm}^{-1}$  au mode interne  $\nu_{10}$  et à l'autre composante le mode  $\nu_3$ .

Dans la région  $800\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ , on observe deux raies aux fréquences de  $879 \text{ cm}^{-1}$  et  $1056 \text{ cm}^{-1}$ .

Ces deux raies ont été attribuées aux *rocking-modes* c'est-à-dire respectivement  $\nu_6$  et  $\nu_{12}$  [34].

Les *wagging-modes* doivent apparaître à des fréquences plus basses que les modes de déformation.

Dans le spectre Raman, on observe vers  $1300 \text{ cm}^{-1}$  une raie faible en intensité, trop large pour être unique et dont la déconvolution permet de confirmer l'existence de deux composantes à des fréquences  $1290 \text{ cm}^{-1}$  et  $1339 \text{ cm}^{-1}$ .

Ces deux raies ont été attribuées respectivement aux modes  $\nu_4$  et  $\nu_{11}$ .

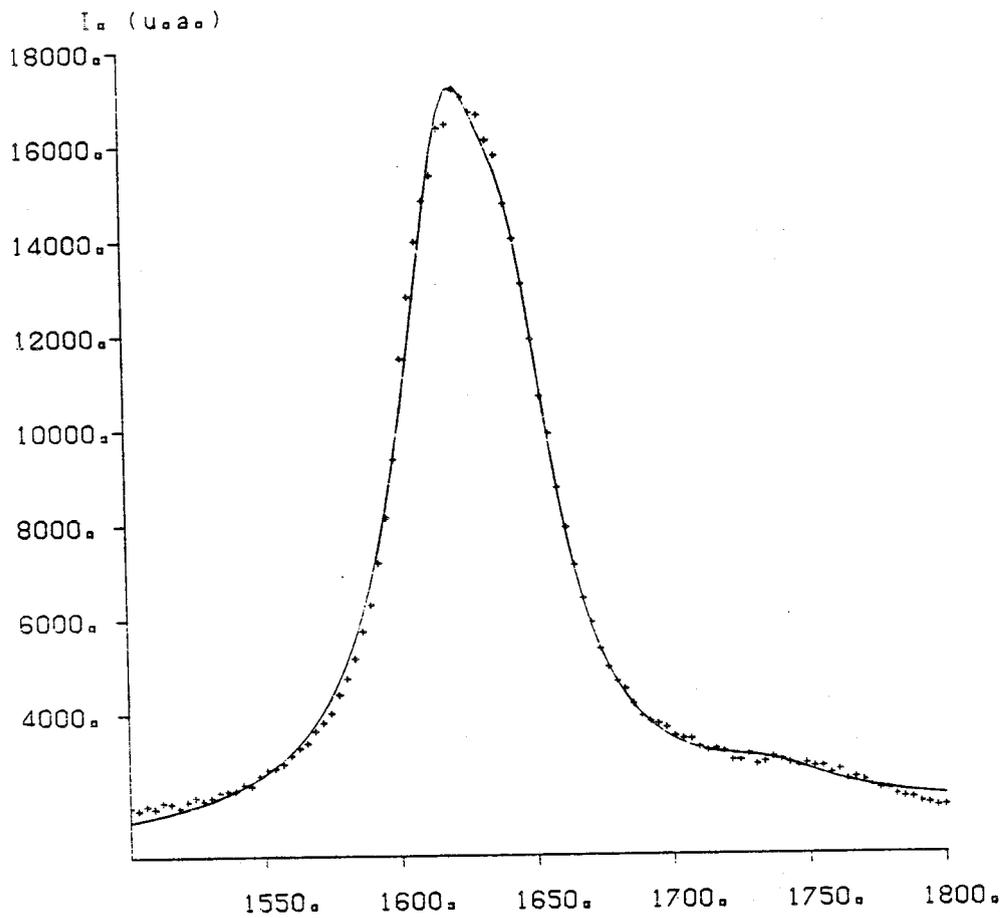
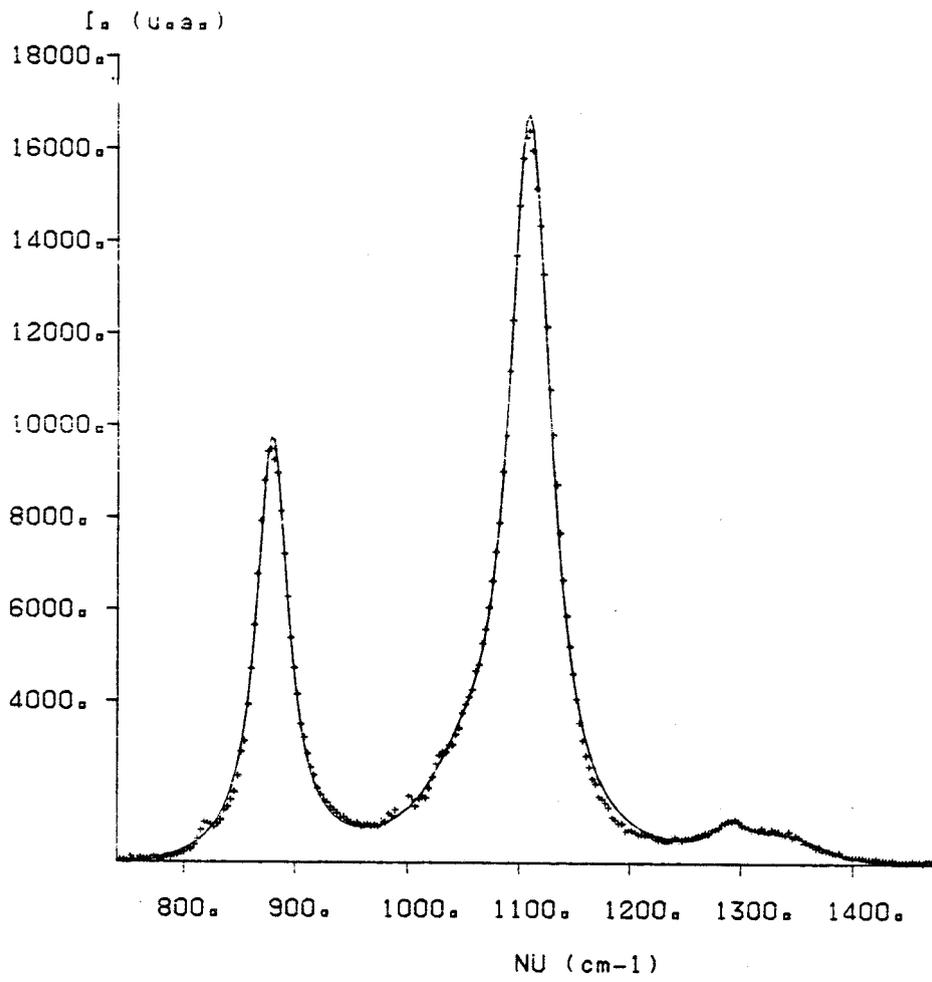
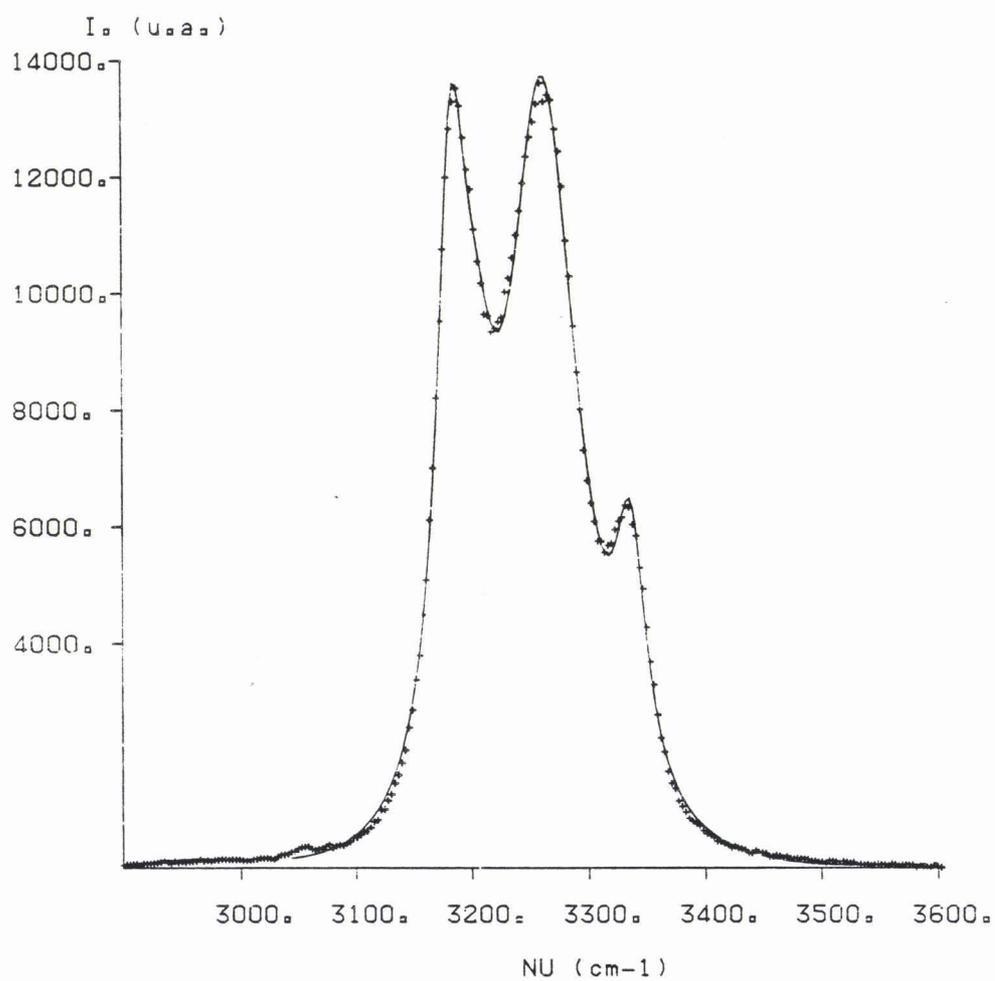


Fig III-5 : Partie 700-1800  $\text{cm}^{-1}$  du spectre de l'hydrazine en phase liquide



*Fig III-6* : Partie 2900-3600  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique des vibrations de valence N-H et O-H

### iii) Mode de vibration de valence N-N (Fig III-5b)

La comparaison entre les spectre Raman de l'Hydrazine deutérée,  $N_2D_4$ , et  $N_2H_4$  permet de constater, dans les deux cas, l'existence de la raie vers  $1100\text{ cm}^{-1}$  avec une très faible variation de la fréquence [36].

Cela a permis d'attribuer cette raie au mode de vibration de la valence N-N, en l'occurrence  $\nu_5$  que nous trouvons à  $1108\text{ cm}^{-1}$ .

### iv) Modes de vibration de valence N-H (Fig III-6)

Ces vibrations ont généralement lieu dans la gamme de fréquences  $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ .

Pour l'hydrazine, et compte tenu du groupe ponctuel, il existe quatre modes de vibration N-H.

On observe dans cette partie du spectre trois raies aux fréquences respectives  $3189\text{ cm}^{-1}$ ;  $3263\text{ cm}^{-1}$  et  $3335\text{ cm}^{-1}$ .

L'attribution des modes de cette partie du spectre est très difficile puisque les problèmes de recouvrement des raies et ceux de la liaison hydrogène sont difficilement discernables.

Il a été montré dans une série d'expériences où l'on suit l'évolution de ces modes en fonction de la concentration de l'Hydrazine dans une solution de diméthylsulfoxyde que la raie à  $\nu = 3189\text{ cm}^{-1}$  est une raie caractéristique du monomère  $N_2H_4$  et donc elle correspond à un mode fondamental [36].

En revanche, la raie à  $\nu = 3263\text{ cm}^{-1}$  qui est fortement polarisée est due aux liaisons hydrogène du type N-H...N.

La raie à  $\nu = 3335\text{ cm}^{-1}$  est dépolarisée, elle est donc du type B.

L'enregistrement de cette partie du spectre en VH c'est-à-dire en mesurant la composante parallèle au plan d'observation qui est lui même perpendiculaire à la direction du faisceau incident excitateur, permet d'observer l'existence d'une raie à  $\nu = 3273\text{ cm}^{-1}$ .

En tenant compte de toutes ces données, le programme de déconvolution de cette partie du spectre permet de déceler une autre raie à une fréquence  $\nu = 3202\text{ cm}^{-1}$ .

On a donc attribué aux raies  $3189\text{ cm}^{-1}$  et  $3335\text{ cm}^{-1}$  les modes internes  $\nu_1$  et  $\nu_8$ .

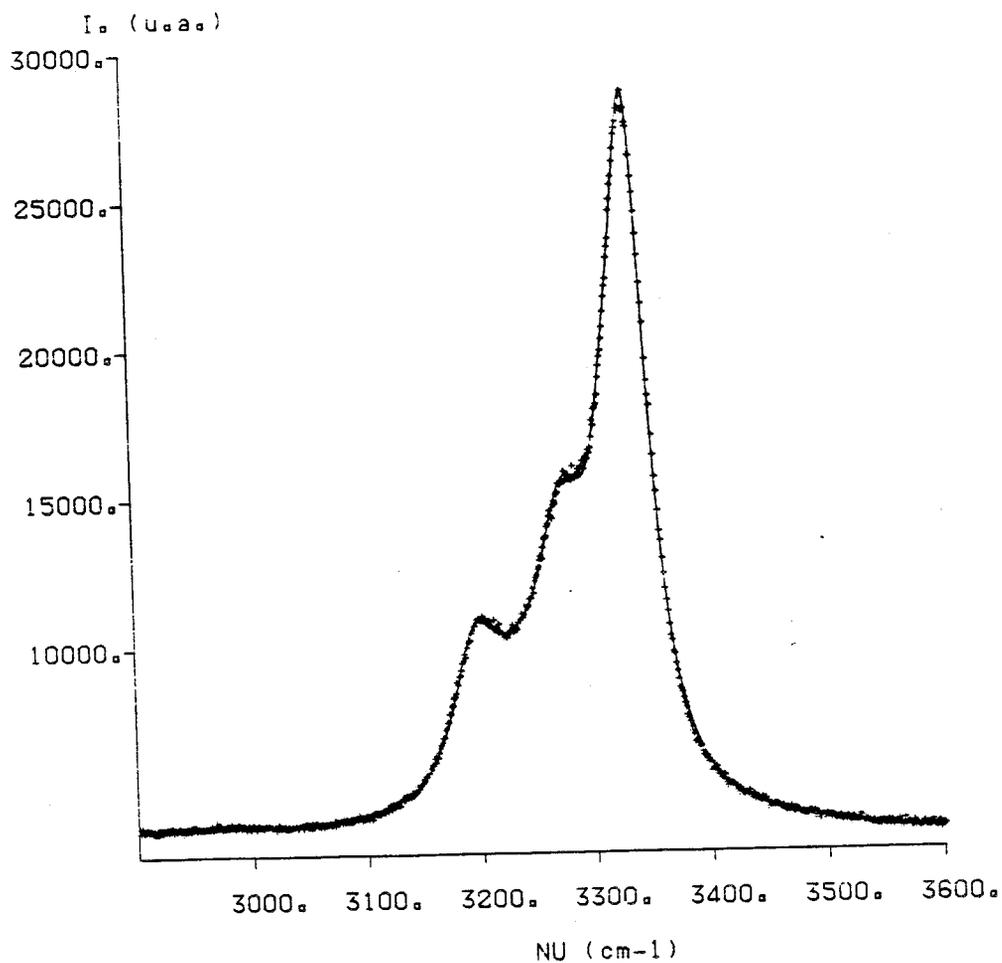
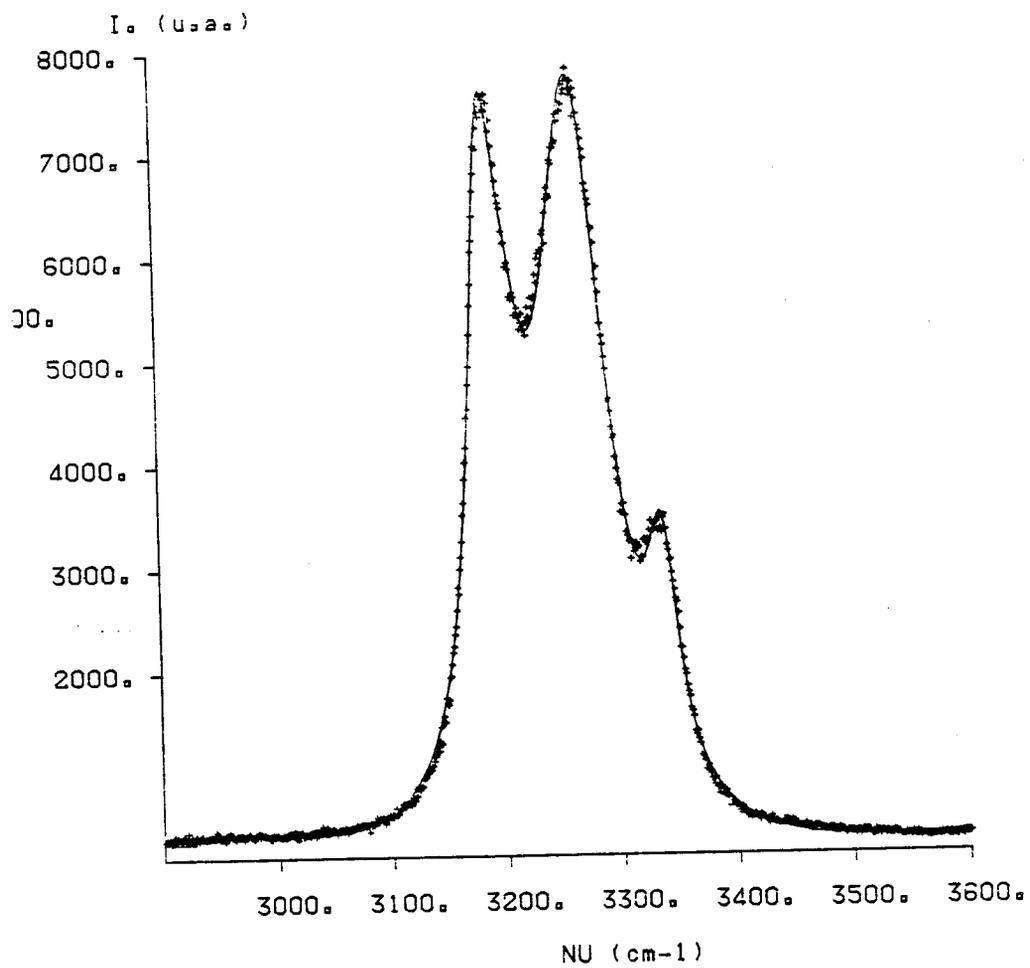


Fig III-7 : Enregistrement en VV (haut) et en VH (bas) de la partie 2900 -3600  $\text{cm}^{-1}$  en phase liquide

Les modes internes  $\nu_9$  et  $\nu_1$  ont été attribués respectivement aux raies  $\nu = 3202 \text{ cm}^{-1}$  et  $3273 \text{ cm}^{-1}$ .

**Remarques:**

\* L'hydrazine utilisée est donnée pure à 98% , la présence des molécules d'eau quoique faible s'est traduite par l'apparition de deux raies d'intensités très faibles et de largeurs importantes:

$$\nu_1 = 1750 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_{1/2} = 250 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_2 = 2920 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_{1/2} = 300 \text{ cm}^{-1}$$

\* La déconvolution de la partie du spectre Raman comprise entre  $3000$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$  ne donne pas directement la raie à  $3273 \text{ cm}^{-1}$  mais une raie à  $3263 \text{ cm}^{-1}$  avec une largeur de  $72 \text{ cm}^{-1}$  ce qui laisse supposer que celle-ci enveloppe une autre composante.

C'est grâce à l'enregistrement en VH que l'existence de cette raie est établie à  $3273 \text{ cm}^{-1}$  avec une largeur à mi-hauteur raisonnable (*Fig III-7*)

**b) Phase solide**

L'enregistrement du spectre Raman de la phase solide de l'Hydrazine a été fait à la température  $T = 133 \text{ K}$  (Tableau III-2).

En phase solide, l'échantillon utilisé n'est pas monocristallin, nous n'avons donc pas fait d'études en fonction de la polarisation. Comme l'échantillon solide n'est ni homogène ni transparent, les valeurs des intensités sont difficilement significatives.

On constate sur le spectre Raman (*Fig III-8 à 10*) , la séparation des raies qui s'affinent et deviennent bien définies et un glissement en fréquence. Ceux-ci sont principalement dûs au champ cristallin.

On remarque également l'apparition de certaines raies qui n'étaient pas présentes ou observables en phase liquide. Cela peut s'expliquer par le fait qu'il s'agit probablement de raies de combinaison.

fréquence en(cm-1)	Largeur en (cm-1)	attribution des modes
882 (0.2)	11 (0.1)	n6
902 (0.1)	11 (0.1)	
1099 (0.8)	8 (0.1)	n12
1111 (0.1)	7 (0.1)	n5
1132 (0.2)	8 (0.5)	
1318 (0.7)	14 (1.7)	n4
1330 (0.3)	7 (0.1)	n11
1611 (0.3)	10 (0.7)	
1640 (0.2)	10 (0.1)	n3
1662 (0.2)	13 (0.3)	n10
3174 (0.1)	10 (0.1)	n2
3198 (0.2)	24 (1)	n9
3228 (0.8)	60 (0.1)	
3281 (0.4)	37 (0.1)	n1
3302 (0.1)	12 (0.1)	n8

Tableau III-2 : Caractéristiques des raies Raman de l'hydrazine  
dans la phase solide ( T = 133 K)

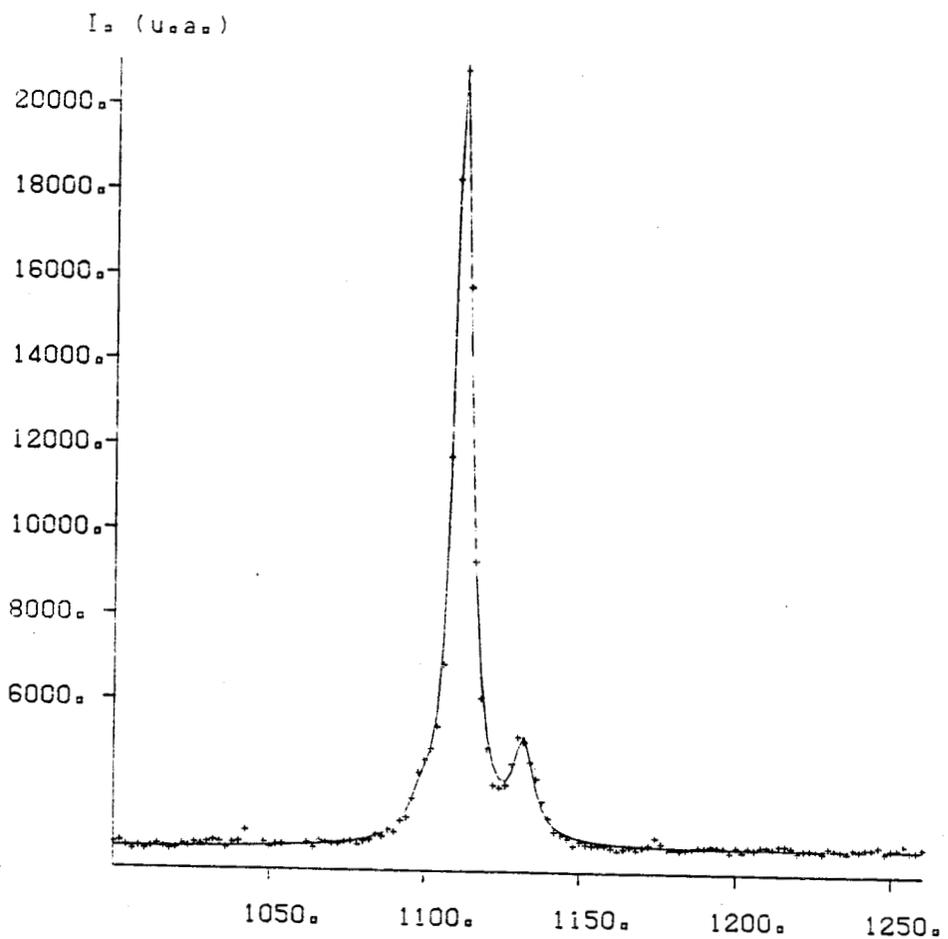
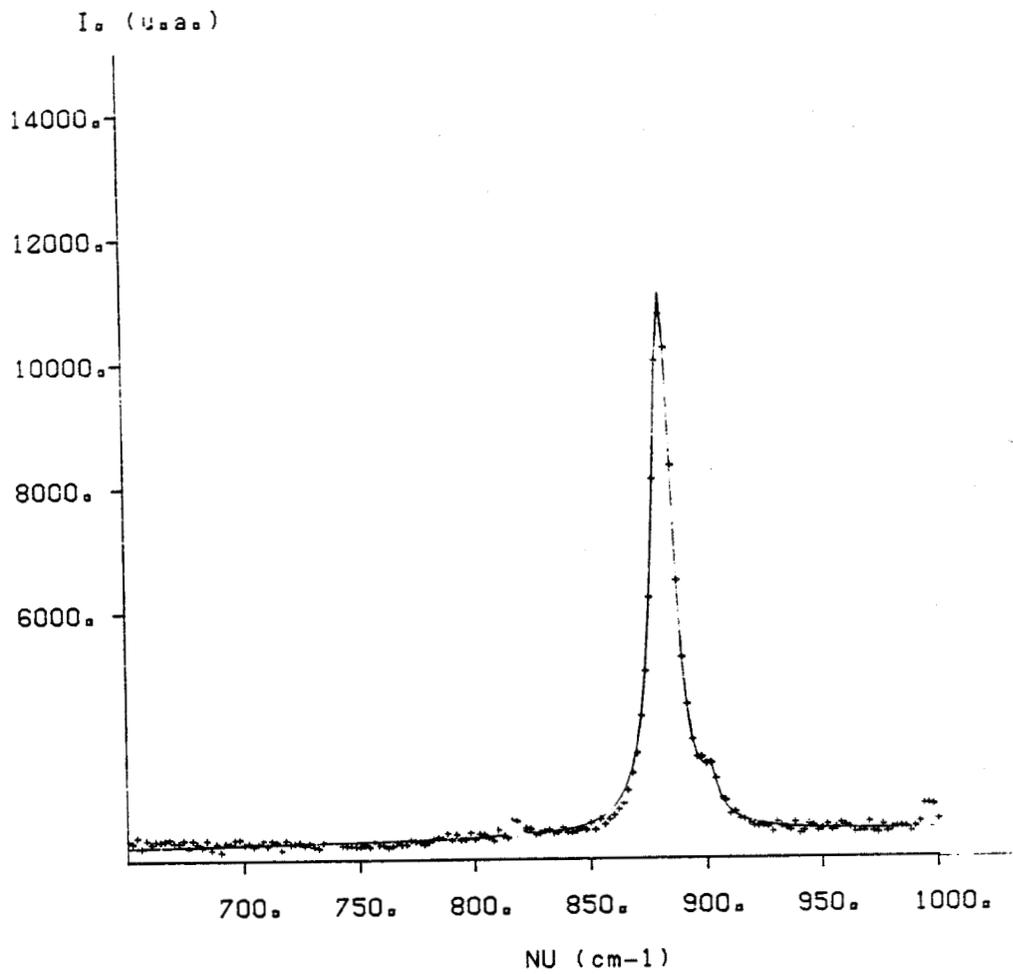


Fig III-8 : Enregistrement à  $T = 133$  K de la gamme de fréquence 650 - 1250  $\text{cm}^{-1}$  de l'hydrazine

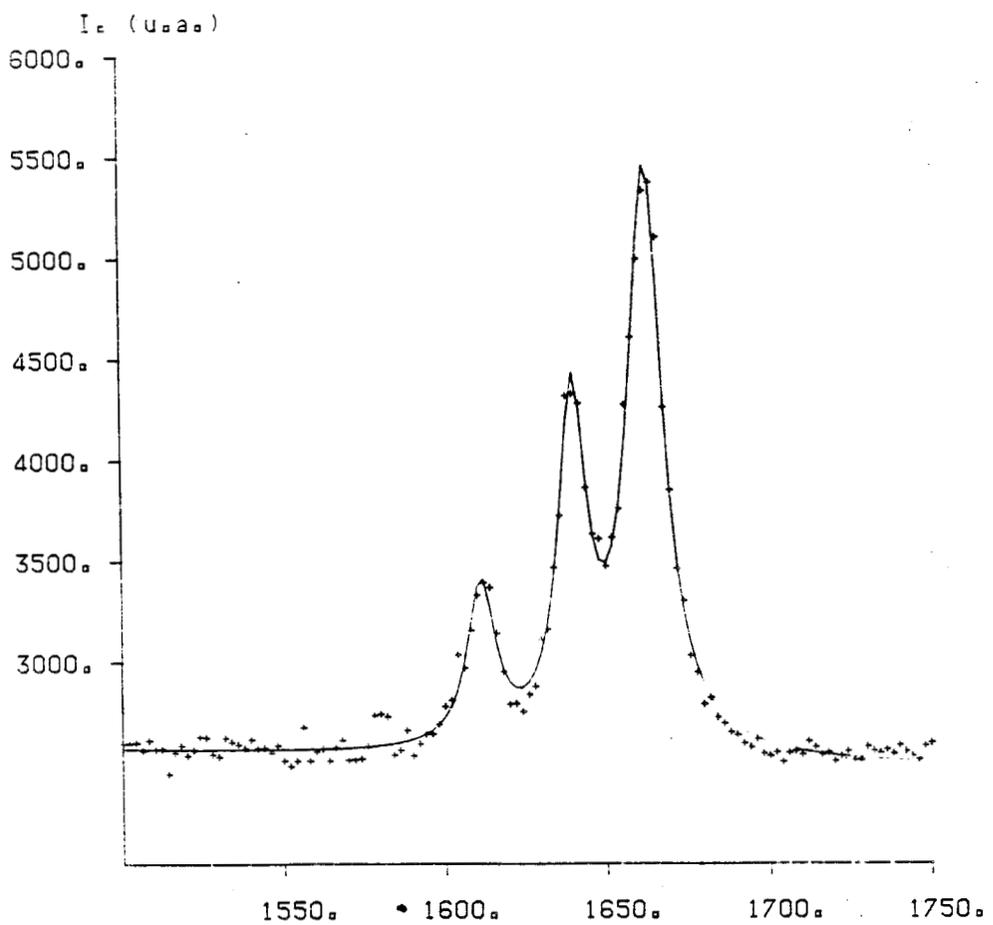
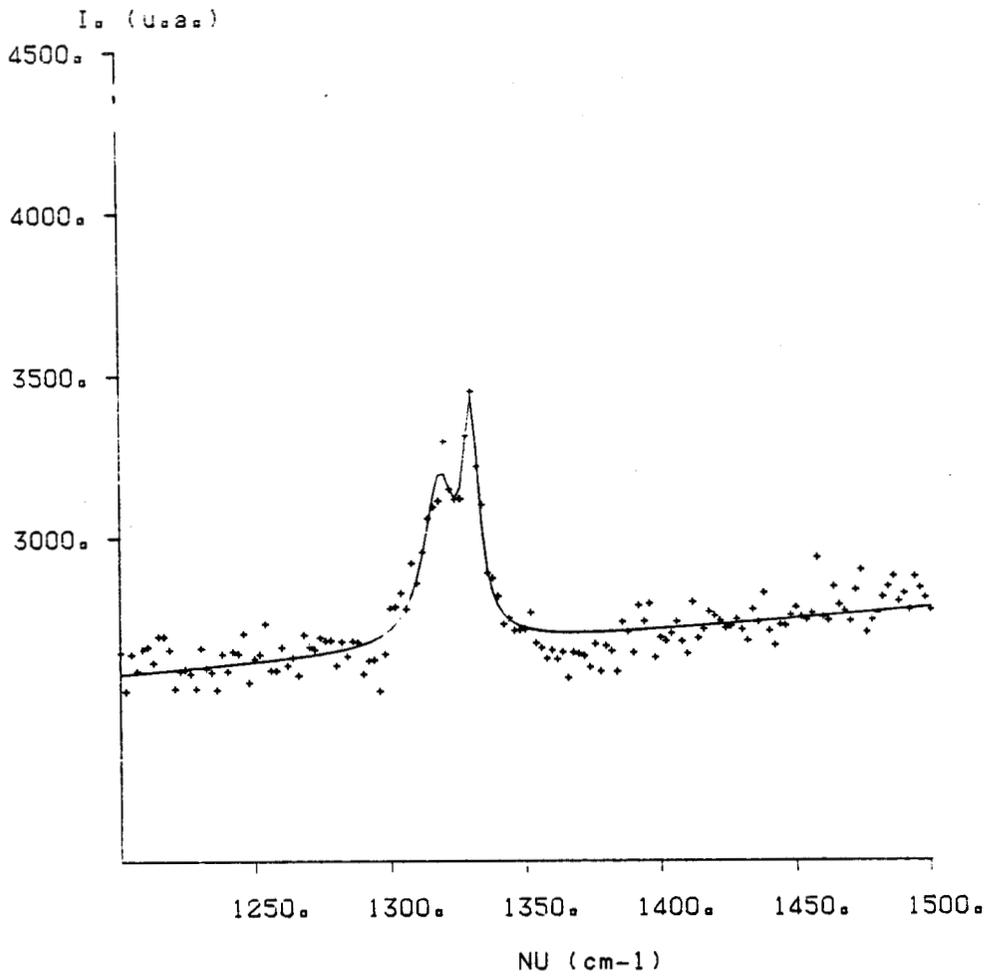
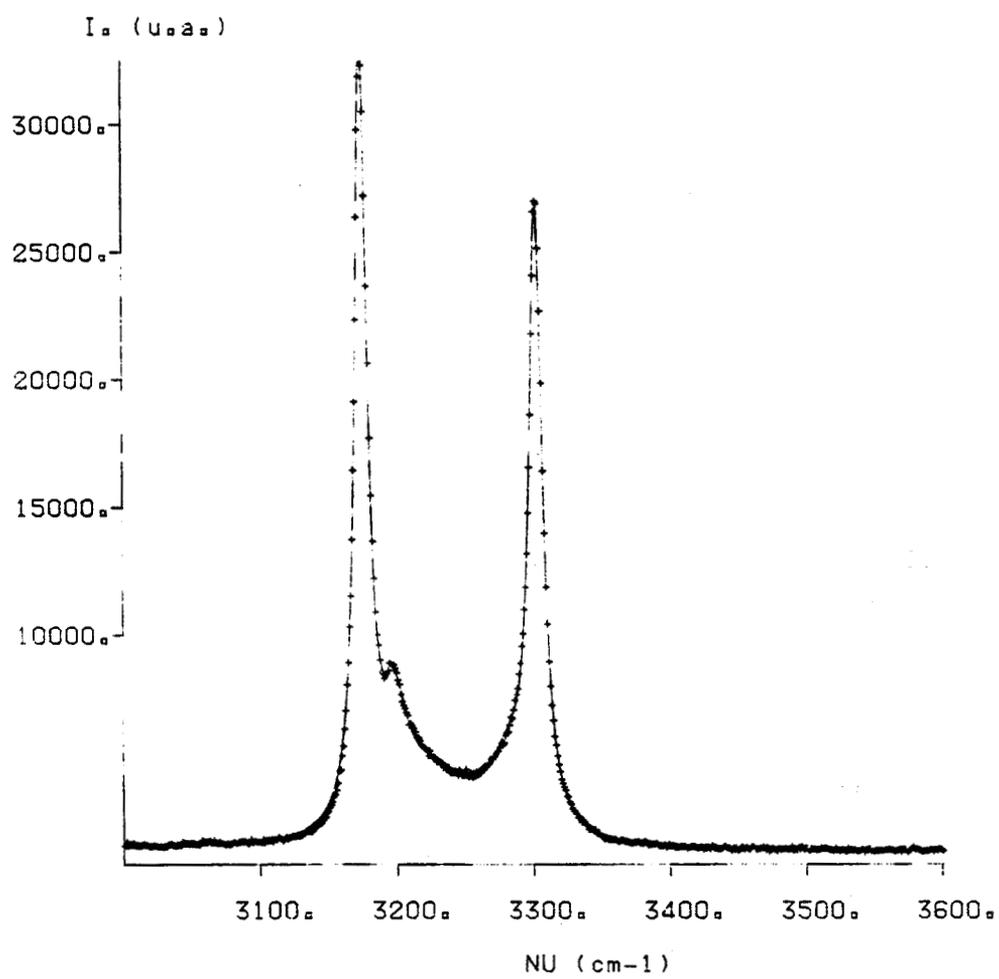


Fig III-9 : Partie 1200 - 1750  $\text{cm}^{-1}$  du spectre de l'hydrazine enregistrée à  $T = 133 \text{ K}$



*Fig III-10* : Gamme 3000 - 3600  $\text{cm}^{-1}$  du spectre de l'hydrazine en phase solide ( $T = 133\text{ K}$ )

modes internes	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> pure		N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (0.45)- H <sub>2</sub> O(0.55)	
	nu (cm-1)	largeur(cm-1)	nu (cm-1)	largeur(cm-1)
			815 (3.5)	15 (0.3)
nu6	879 (1)	33 (0.2)	904 (0.4)	48 (0.1)
nu12	1055 (1.5)	70 (2)	1072 (3)	47 (1)
nu5	1108 (0.1)	45 (1)	1117 (0.2)	47 (0.7)
nu4	1290 (2.3)	47 (1.5)	1285 (0.2)	35 (15)
nu11	1339 (2.5)	54 (2)	1345 (4.3)	70 (2)
nu3	1618 (0.6)	40 (1.6)	1623 (1)	38 (0.4)
nu10	1640 (0.5)	40 (1)	1647 (1.2)	23 (0.1)
	2920 (2)	300 (5)	3076 (2)	250 (5)
nu2	3184 (0.2)	32 (1)	3198 (0.3)	67 (1)
nu9	3202 (0.7)	45 (2.5)	3260 (0.4)	71 (1.5)
nu1	3273 (1)	40 (1.5)	3286 (0.2)	41 (0.3)
nu8	3337 (0.3)	32 (1)	3348 (0.1)	34 (0.5)
			3414 (3.5)	250 (5)

Tableau III-3 : Caractéristiques des raies Raman de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et du mélange (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>0.45</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0.55</sub> dans leur phase liquide

On peut également imaginer que la présence des molécules d'eau, quoique faible, peut donner lieu à la formation d'une molécule plus compliquée que l'hydrazine telle que par exemple le monohydrate d'hydrazine.

Le calcul des fréquences théoriques d'une telle molécule sera fait ultérieurement.

Nous avons cependant entrepris une étude du spectre Raman en fonction de la concentration de l'eau dans l'hydrazine.

Nous avons choisi de faire porter cette étude sur les deux mélanges :



étudiés en A.E.D et pour lesquels nous possédions déjà un certain nombre d'informations.

## 2) SPECTRES RAMAN DU MELANGE $(\text{N}_2\text{H}_4)_{0.45}(\text{H}_2\text{O})_{0.55}$

Pour ce mélange, nous l'avons considéré comme des molécules d'hydrazine liées probablement à des molécules d'eau par des liaisons hydrogène et cela pour comparer le spectre Raman avec celui de l'hydrazine.

On peut donc penser qu'une partie des modes internes sera identique à ceux de l'hydrazine pure.

En conséquence, on peut s'attendre à ce qu'il y ait des glissements en fréquence de certains modes dûs aux liaisons hydrogène.

On a enregistré le spectre complet de ce mélange dans les phases liquide, solide et trempée.

### a) Phase liquide :

On remarque principalement que les fréquences de beaucoup de modes internes de la molécule d'hydrazine ont glissé vers les hautes fréquences (Tableau III-3).

Dans la région  $3000-4000 \text{ cm}^{-1}$ , on constate nettement, par rapport au spectre de l'hydrazine pure, la contribution des vibrations de valence O-H due à la présence des molécules d'eau.

La déconvolution de cette partie du spectre n'a pas pu avoir lieu sans tenir compte de la contribution des molécules d'eau qui se traduit par l'apparition des raies très larges et peu intenses. Cela a été fait après avoir observé le spectre de la phase solide où cette contribution est assez claire.

Fréquence (cm-1)	Largeur (cm-1)
841 (0.6)	27 (3)
925 (0.1)	12 (1.6)
939 (0.2)	14 (0.6)
1121 (0.4)	11 (0.6)
1131 (0.1)	9 (0.3)
1147 (0.2)	12 (1.5)
1301 (0.8)	15 (0.2)
1365 (0.1)	8 (0.4)
1621 (5.4)	33 (0.4)
1636 (0.1)	21 (1.6)
1663 (0.1)	21 (1.2)
2992 (0.3)	112 (2)
3118 (2.6)	267 (10.6)
3219 (0.1)	20 (0.2)
3267 (1.2)	31 (4.5)
3294 (0.4)	45 (0.5)
3343 (0.4)	12 (0.1)
3363 (0.4)	4 (0.2)

Tableau III-4 : Caractéristique des raies Raman du mélange  
 $(\text{N}_2\text{H}_4)_{0.45}(\text{H}_2\text{O})_{0.55}$  solide (T = 178 K)

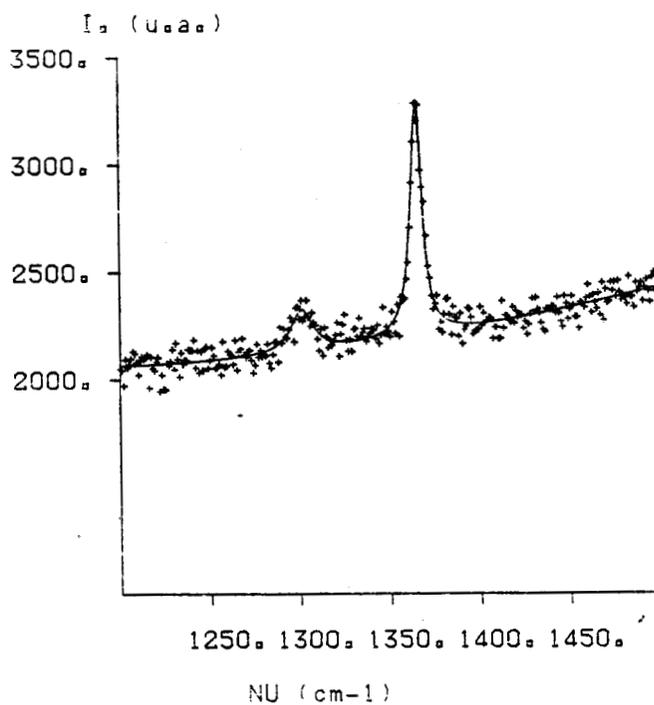
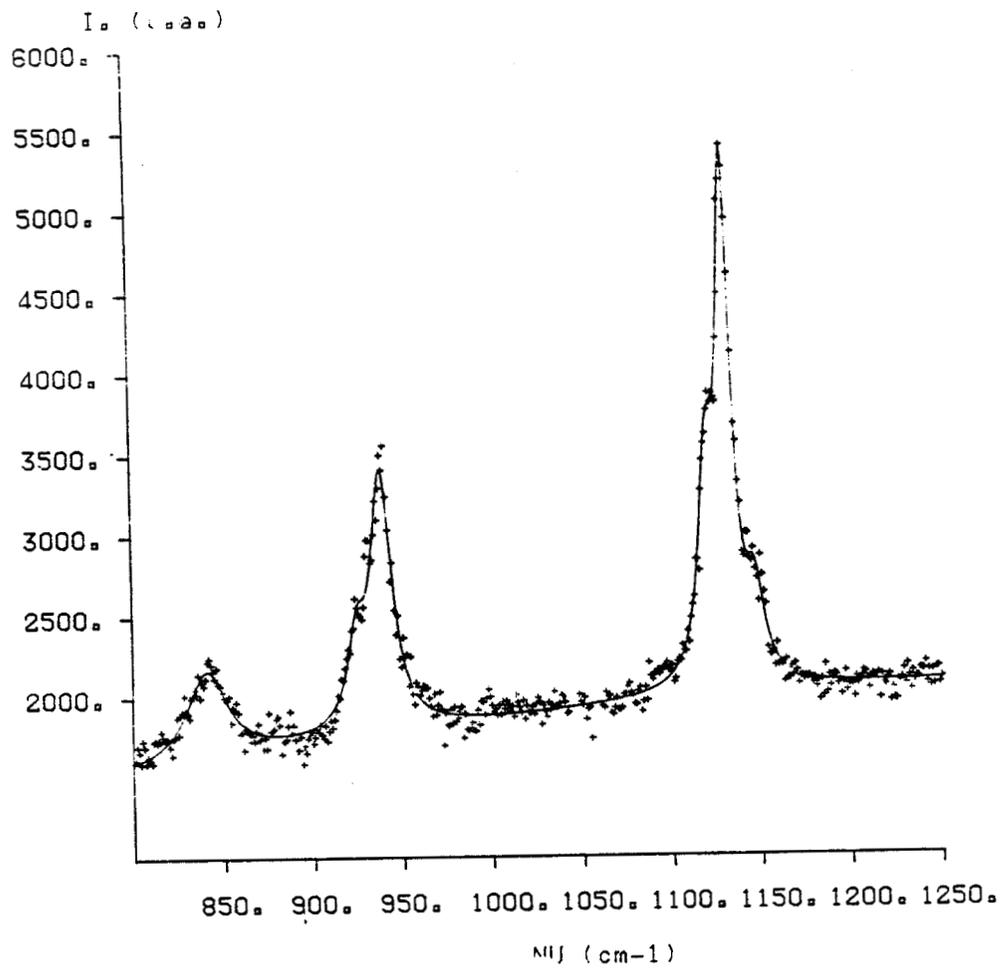


Fig III-11 : Partie 700-1500 cm<sup>-1</sup> du spectre du mélange (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>0.45</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0.55</sub> enregistrée à T = 178 K

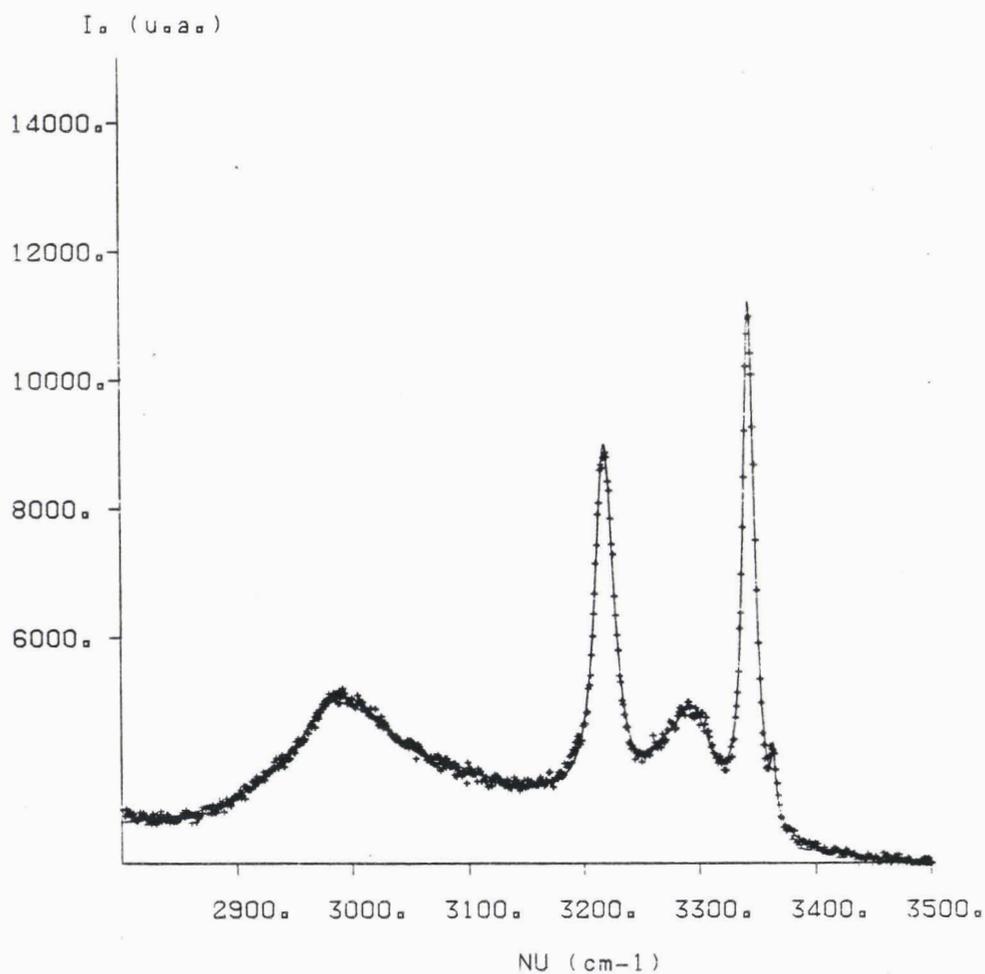
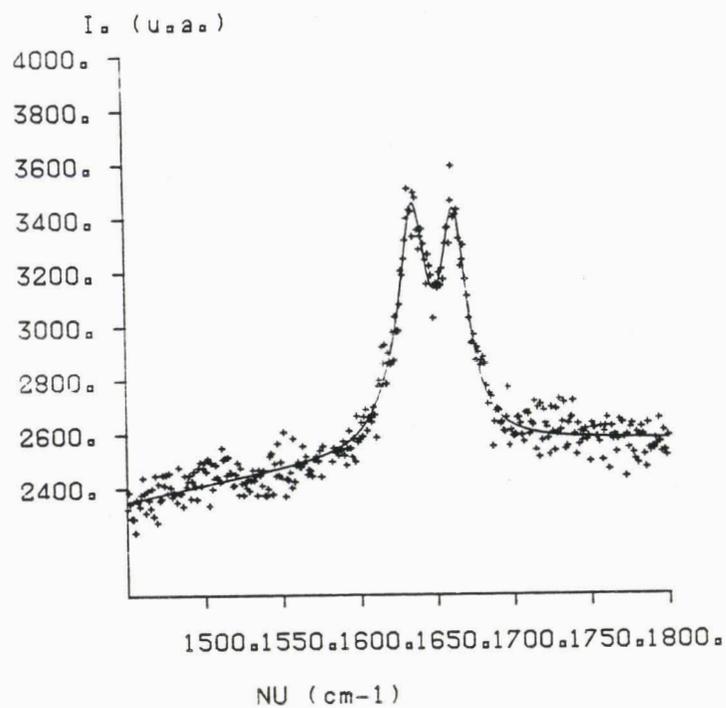


Fig III-12 : Partie 1450-3600  $\text{cm}^{-1}$  du spectre du mélange  $(\text{N}_2\text{H}_4)_{0.45}(\text{H}_2\text{O})_{0.55}$   
à  $T = 178 \text{ K}$

Dans ce cas nous en avons tenu compte par l'introduction de deux oscillateurs aux fréquences  $3076 \text{ cm}^{-1}$  et  $3414 \text{ cm}^{-1}$  avec des largeurs de raies à mi-hauteur de  $250 \text{ cm}^{-1}$ .

**Remarques:**

\* Pour ce mélange , les raies à  $3198 \text{ cm}^{-1}$  et  $3260 \text{ cm}^{-1}$  ont des largeurs importantes quand on les compare aux autres raies ce qui laisse supposer l'existence d'une autre raie à une fréquence comprise entre  $3198 \text{ cm}^{-1}$  et  $3260 \text{ cm}^{-1}$ .

Dans ce cas on peut supposer que la raie à  $3260 \text{ cm}^{-1}$  est due, comme dans le cas de l'hydrazine pure , à des liaisons hydrogène du type N-H...N., ce qui est tout à fait plausible.

\* La remarque principale qu'on peut tirer de cette comparaison c'est à une exception près, le glissement parfois notable des fréquences des modes de l'hydrazine pure.

En prenant comme exemple la région des vibrations de valence N-H; on constate, en passant de l'hydrazine à ce mélange , un glissement quasi systématique vers les hautes fréquences.

C'est une caractéristique importante des liaisons hydrogène, c'est à dire que les liaisons hydrogène sont plus fortes dans l'hydrazine que dans le mélange  $(\text{N}_2\text{H}_4)_{0.45}(\text{H}_2\text{O})_{0.55}$ .

Cela prouve une fois encore que les liaisons hydrogène du type N-H..N ne sont pas négligeables et donc l'introduction des molécules d'eau affaiblit ou casse ces liaisons.

**b) Phase solide:**

L'enregistrement du spectre de la phase solide a été fait à  $T = 178 \text{ K}$  (Fig III-11 et 12) .

La phase solide est obtenue par abaissement de la température de l'échantillon liquide contenu dans une sphère mise sous un flux d'azote gazeux réglé à la température désirée. Le solide obtenu n'est pas monocristallin.

On note ,comme dans le cas de l'hydrazine pure, une augmentation du nombre de raies quand on passe de la phase liquide à la phase solide (Tableau III-4).

Ainsi, dans la région des modes de déformation, les deux modes qui, constituant dans la phase liquide une seule raie, deviennent séparées en phase solide.

Fréquence (cm-1)	Largeur (cm-1)
847 (1.6)	15 (1.5)
932 (0.4)	13 (0.5)
943 (0.7)	16 (0.3)
1114 (0.5)	17 (0.4)
1123 (0.6)	26 (0.5)
1136 (1.5)	41 (0.2)
1276 (12)	57 (2)
1379 (1.4)	23 (0.1)
1637 (0.2)	29 (3.5)
1654 (0.2)	24 (1.4)
2962 (0.1)	175 (5)
3095 (0.3)	251 (5)
3220 (0.2)	27 (0.4)
3272 (1)	19 (0.1)
3291 (0.6)	26 (0.5)
3314 (0.5)	34 (2)
3335 (0.2)	34 (1)

Tableau III-5 : Caractéristiques des raies Raman de  $(\text{N}_2\text{H}_4)_{0.45}(\text{H}_2\text{O})_{0.55}$  dans la phase trempée ( T = 138 K)

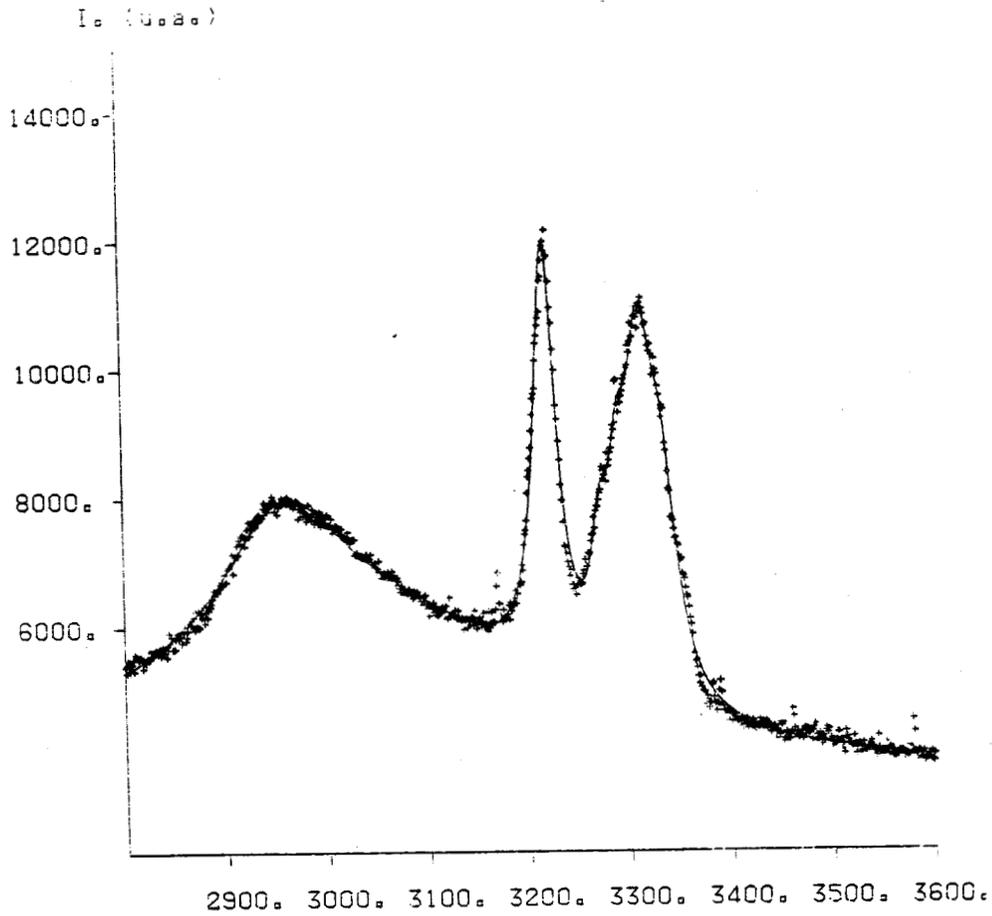
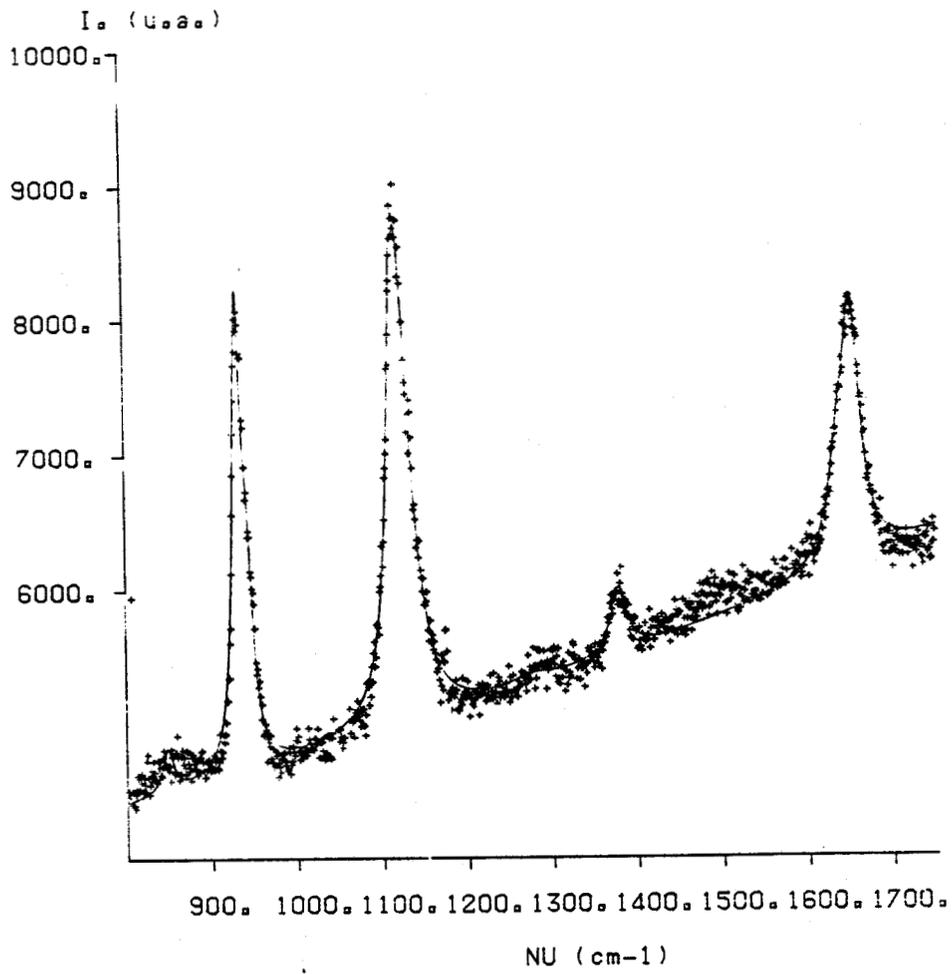


Fig III-13 : Spectre Raman de  $(\text{N}_2\text{H}_4)_{0.45}(\text{H}_2\text{O})_{0.55}$  dans la phase trempée  
( $T = 138 \text{ K}$ )

Aussi arrive-t-on à mieux discerner dans la région 3000-4000  $\text{cm}^{-1}$ , les raies qui sont vraisemblablement caractéristiques des vibrations O-H des raies caractérisant les vibrations N-H, ce qui permet de mieux déconvoluer un tel spectre.

On remarque également l'apparition d'une raie à 3363  $\text{cm}^{-1}$  avec une largeur très faible, de l'ordre de 4 à 6  $\text{cm}^{-1}$ .

On a pu vérifier et observer à différentes températures et pour les différentes phases, que cette raie semble être caractéristique de la phase solide bien que son attribution soit actuellement un problème non résolu.

### c) Phase trempée:

La phase trempée a été obtenue en plaçant l'échantillon liquide sous un flux d'azote gazeux réglé préalablement à la température  $T=123\text{ K}$ .

L'enregistrement du spectre Raman de cette phase a été fait à  $T=138\text{ K}$  (Tableau III-5).

On remarque globalement que certaines raies sont éclatées. Elles se comportent comme dans le cas de la phase solide et on retrouve le glissement des raies caractérisant les vibrations de valence O-H. Cependant, la forme globale du spectre rappelle celle de la phase liquide (*Fig III-13*).

On observe que la phase trempée obtenue n'est pas celle du liquide qui aurait été simplement gelé.

Cela confirme ce qui a été constaté en AED: la vitrification du liquide n'est pas totale.

On peut penser que le liquide, pendant la trempe, passe d'abord dans une phase intermédiaire probablement solide, qui serait différente de la phase solide stable, cette phase intermédiaire étant elle-même trempée.

Cette remarque nous a conduit à faire des expériences au refroidissement en enregistrant le spectre à différentes températures à la descente en température.

Nous espérons donc que cela va permettre de voir si l'échantillon, avant de transiter vers sa phase solide, passe d'abord dans une autre phase que nous qualifions d'intermédiaire.

T = 293 K		T = 196 K			T = 167 K			T = 132 K		
Fréquence	Largeur	Fréquence	Largeur	Intensité	Fréquence	Largeur	Intensité	Fréquence	Largeur	Intensité
3076 (2)	250 (5)	3037 (1)	345 (2)	346 (2)	2990 (0.6)	104 (2.6)	89 (1.5)	2971 (0.1)	78 (1.8)	95 (1.4)
3198 (0.3)	67 (1)	3216 (0.2)	29 (0.2)	548 (5.2)	3095 (2.5)	305 (5)	49 (1.1)	3079 (0.2)	199 (15)	31 (1)
3260 (0.4)	72 (1.5)	3283 (0.2)	51 (1.5)	341 (6.4)	3218 (0.1)	19 (0.2)	294 (1.7)	3218 (0.1)	18 (0.2)	262 (1)
3286 (0.2)	41 (0.3)	3305 (0.6)	31 (0.5)	231 (7)	3281 (0.3)	38 (2)	54 (2.7)	3280 (1.1)	36 (3.5)	25 (0.4)
3348 (0.1)	34 (0.5)	3334 (0.4)	30 (0.1)	344 (8.5)	3297 (0.5)	32 (0.3)	77 (2.2)	3298 (0.5)	41 (1.8)	61 (1)
3414 (3.5)	250 (5)	3350 (0.6)	13 (2)	121 (2)	3342 (0.3)	12 (0.5)	393 (2.1)	3342 (0.1)	11 (0.1)	311 (0.2)
					3362 (0.2)	6 (0.4)	50 (0.5)	3362 (0.2)	4 (0.1)	41 (0.5)

Tableau III-6 : Refroidissement lent du mélange  $(\text{N}_2\text{H}_4)_{0.45}(\text{H}_2\text{O})_{0.55}$

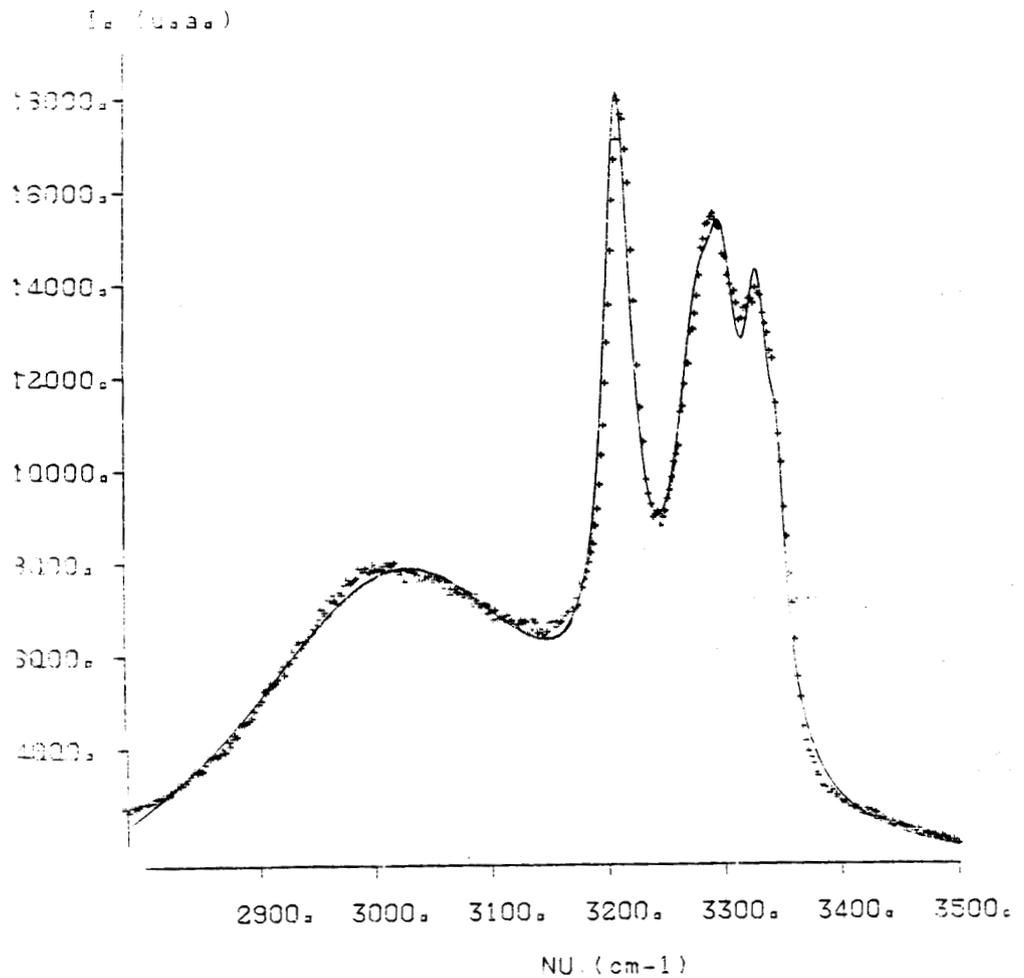
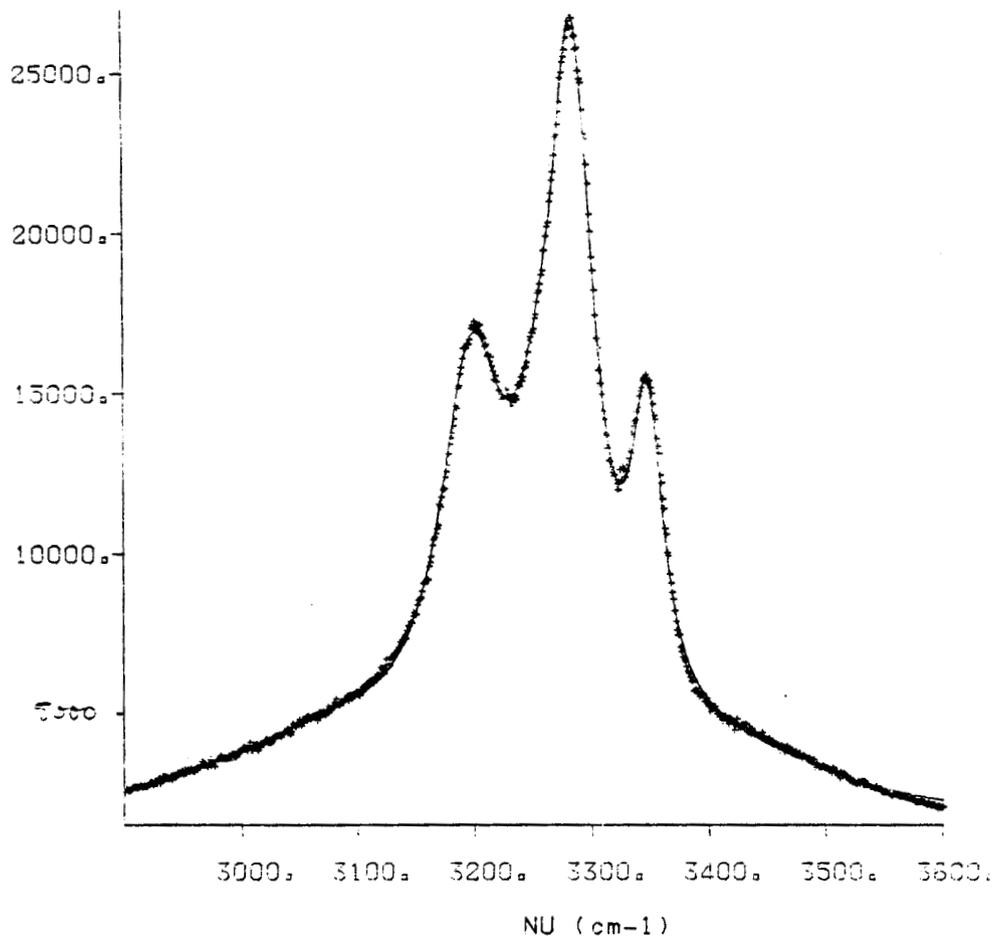


Fig III-14 : Evolution de la gamme de fréquence 2800-3600 cm<sup>-1</sup> au refroidissement, T = 293 K (haut) et T = 196 K (bas)

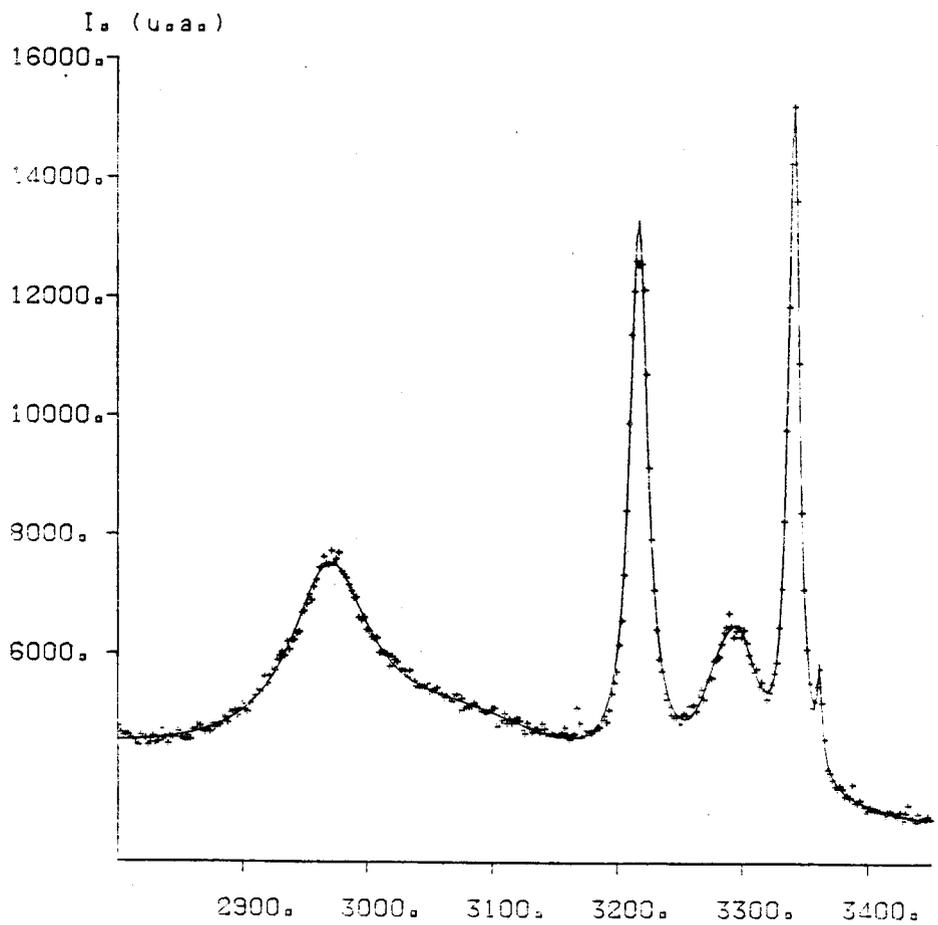
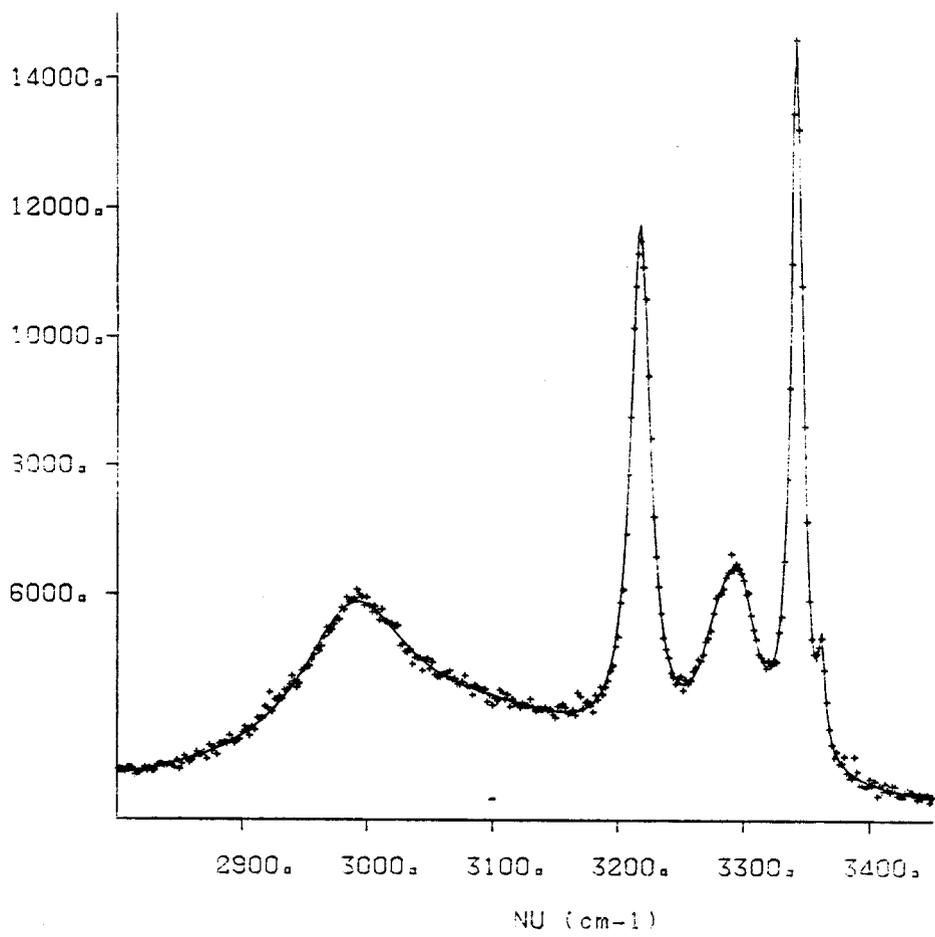


Fig III-15 : Partie 2800-3600  $\text{cm}^{-1}$  enregistrée au refroidissement  
à  $T = 167 \text{ K}$  (haut) et  $T = 132 \text{ K}$  (bas)

#### d) Refroidissement lent :[27]

On a choisi de suivre l'évolution , en fonction de la température , de la partie du spectre 2900 - 3600  $\text{cm}^{-1}$ .

Ainsi , on a enregistré ce spectre aux températures:  $T = 293$  , 196 , 167 et 132 K (Tableau III-6).

Le refroidissement a été fait lentement à peu près de 5 en 5 Kelvin.

Sur les enregistrements effectués (*Fig III-14 et 15*),, on constate que le passage de  $T = 293$  K à  $T = 196$  K s'accompagne d'une forte augmentation des intensités des raies et d'une diminution faible mais significative des largeurs des raies montrant qu'à  $T = 196$  K la phase est vraisemblablement solide.

A  $T = 167$  K, on remarque une nouvelle restructuration des raies et le spectre conserve sa forme jusqu'à  $T = 132$  K.

On en déduit que l'échantillon à  $T = 196$  K est solide.

Les spectres enregistrés à  $T = 196$  K et 167 K sont tout à fait différents alors qu'en dessous de  $T = 167$  K la forme du spectre reste identique.

Cela montre donc qu'au refroidissement l'échantillon passe d'abord, à  $T=196$  K, dans une phase solide que nous appellerons C1 et transite ensuite, vers  $T = 167$  K, dans une autre phase C2.

On verra ultérieurement que quelquesoit la nature du refroidissement, lent ou rapide, la phase solide C1 ne peut pas être obtenue au réchauffement.

On en conclut que, pour ce mélange  $(\text{N}_2\text{H}_4)_{0.45}(\text{H}_2\text{O})_{0.55}$  , le passage de l'état liquide vers l'état solide s'effectue avec deux transitions : liquide vers solide C1 et ensuite solide C1 vers solide C2.

#### e) Analyse des transformations au réchauffement après une trempe rapide:[27]

La trempe rapide a été effectuée de la manière suivante : l'échantillon, à température ambiante  $T = 293$  K, est placé sous un flux d'azote gazeux réglé à  $T= 123$  K.

De cette façon, l'échantillon atteint cette température en moins d'une vingtaine de secondes. Les enregistrements ont été faits à la remontée en température (*Fig III- 16 à 20*) .

T = 124K	Intensité	59 (0.5)	25 (0.2)	125 (0.8)	27 (1.5)	43 (2.5)	82 (1.5)	53 (2.4)
	Fréquence	2956 (0.1)	3082 (0.4)	3220 (0.2)	3273 (0.5)	3291 (0.4)	3313 (0.4)	3335 (0.1)
	Largeur	150 (0.3)	238 (0.3)	28 (0.2)	20 (0.2)	20 (1)	33 (1.8)	36 (1)
T = 138K	Intensité	99 (1)	38 (0.2)	199 (1.2)	42 (2.5)	67 (4.3)	134 (3.1)	83 (4.3)
	Fréquence	2962(0.1)	3094 (0.3)	3220 (0.2)	3273 (1)	3291 (0.6)	3314 (0.5)	3335 (0.2)
	Largeur	175 (5)	251 (5)	27 (0.4)	19 (0.1)	26 (0.5)	34 (2)	35 (1)
T = 147K	Intensité	64 (0.7)	27 (0.6)	129 (1)	34 (0.3)	47 (1.7)	91 (0.9)	79 (1.6)
	Fréquence	2970 (0.7)	3093 (0.1)	3219 (0.3)	3268 (0.4)	3289 (0.5)	3320 (0.2)	3346 (0.1)
	Largeur	161 (0.2)	215 (10.3)	29 (1)	21 (1.6)	34 (0.5)	34 (1)	15 (0.1)
T = 147K Recuit 7	Intensité	103 (0.5)	36 (0.7)	163 (1.1)	73 (2.5)	48 (2.6)	93 (0.6)	199 (1.8)
	Fréquence	2976 (0.5)	3094 (1.7)	3218 (0.1)	3269 (0.5)	3289 (0.7)	3320 (0.2)	3345 (0.1)
	Largeur	111 (1)	200 (0.5)	29 (0.1)	33 (0.2)	29 (0.3)	22 (0.7)	13 (0.1)
T = 156K	Intensité	102 (0.2)	39 (0.5)	170 (0.8)	77 (1.9)	52 (1.8)	94 (1.1)	213 (1.2)
	Fréquence	2984 (0.5)	3096 (1.2)	3218 (0.1)	3269 (0.3)	3289 (0.5)	3320 (0.1)	3347 (0.1)
	Largeur	110 (0.5)	212 (0.1)	28 (0.3)	30 (0.4)	31 (0.5)	21 (0.4)	13 (0.1)
T = 201K	Intensité	59 (1.2)	41 (2.2)	202 (1.3)	21 (0.4)	83 (1.8)	274 (1.6)	35 (2)
	Fréquence	2998 (0.7)	3126 (2.9)	3218 (0.1)	3272 (1.2)	3294 (0.2)	3343 (0.1)	3363 (0.2)
	Largeur	118 (2.9)	329 (10)	19 (0.3)	34 (4.4)	38 (1.2)	12 (0.1)	7 (0.5)
T = 216K	Intensité	21 (0.5)	70 (0.4)	20 (1.2)	94 (1.2)	41 (0.5)		
	Fréquence	3067 (2.7)	3198 (0.3)	3260 (0.7)	3287 (0.2)	3347 (0.3)		
	Largeur	286 (9)	75 (1)	43 (3.8)	43 (0.8)	33 (0.9)		

Tableau III-7 : Résultats obtenus au réchauffement après une trempe rapide

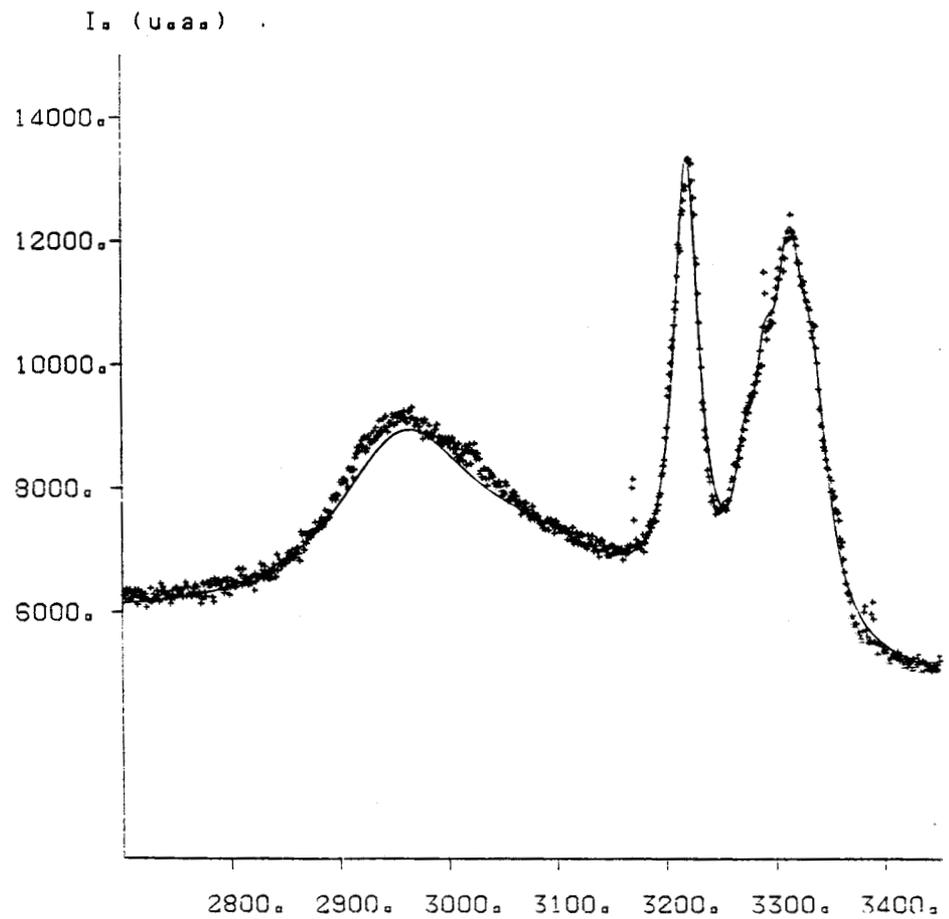
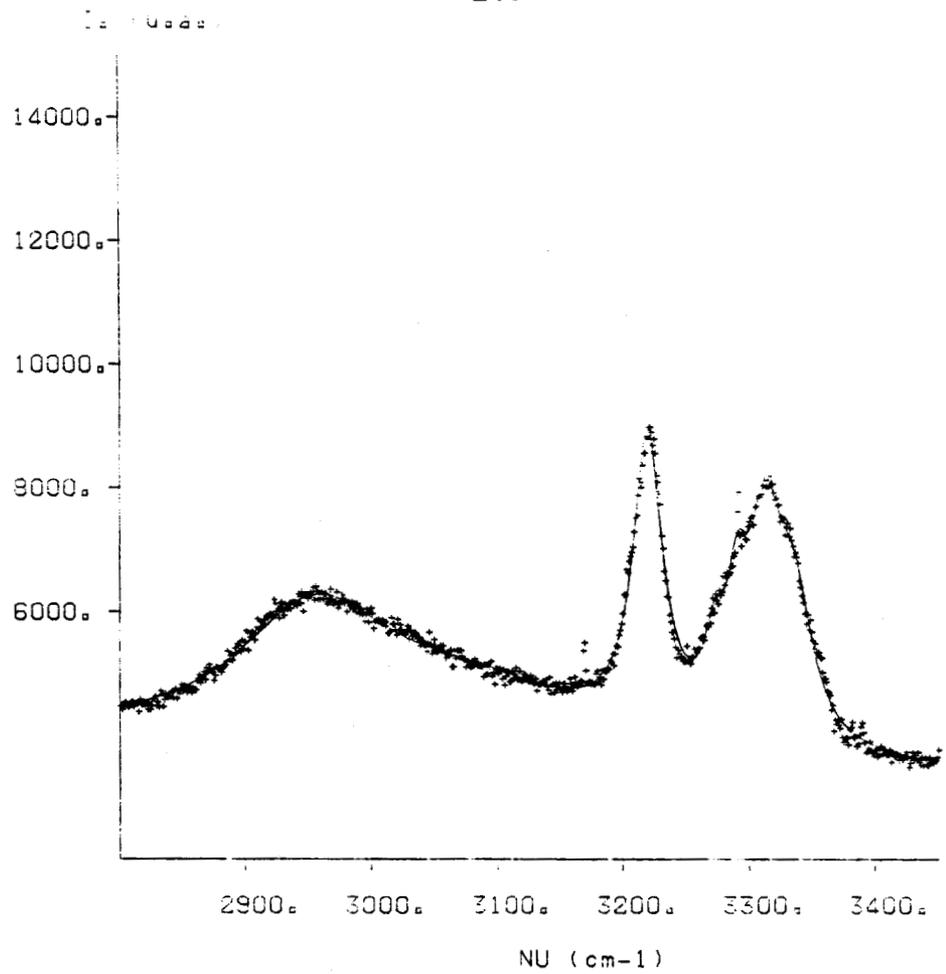
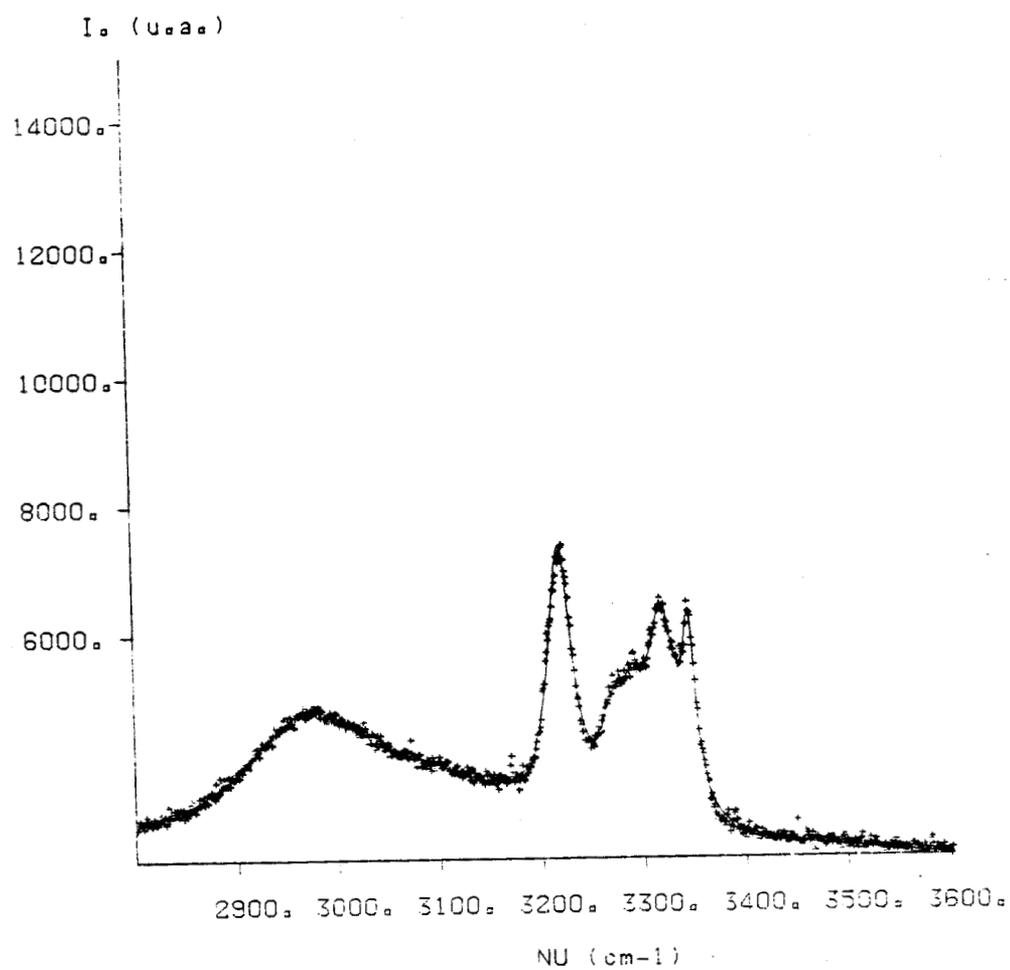
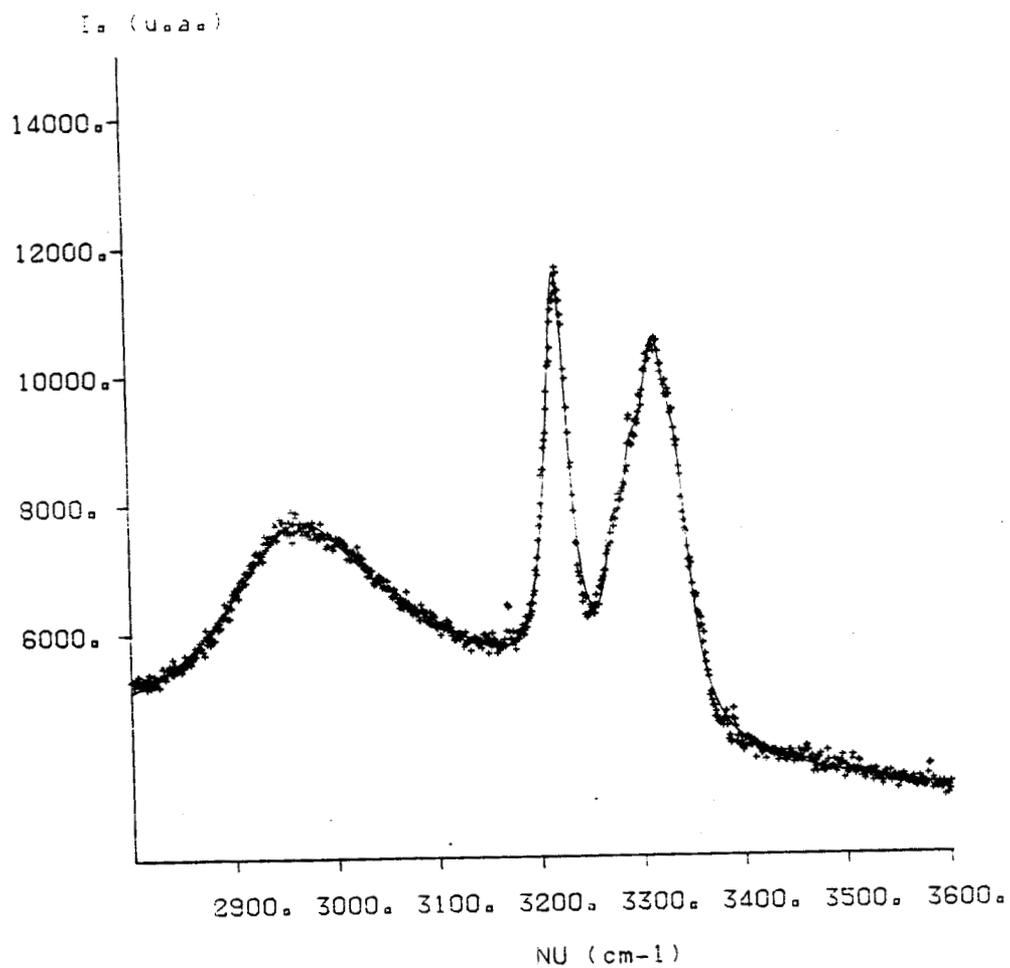
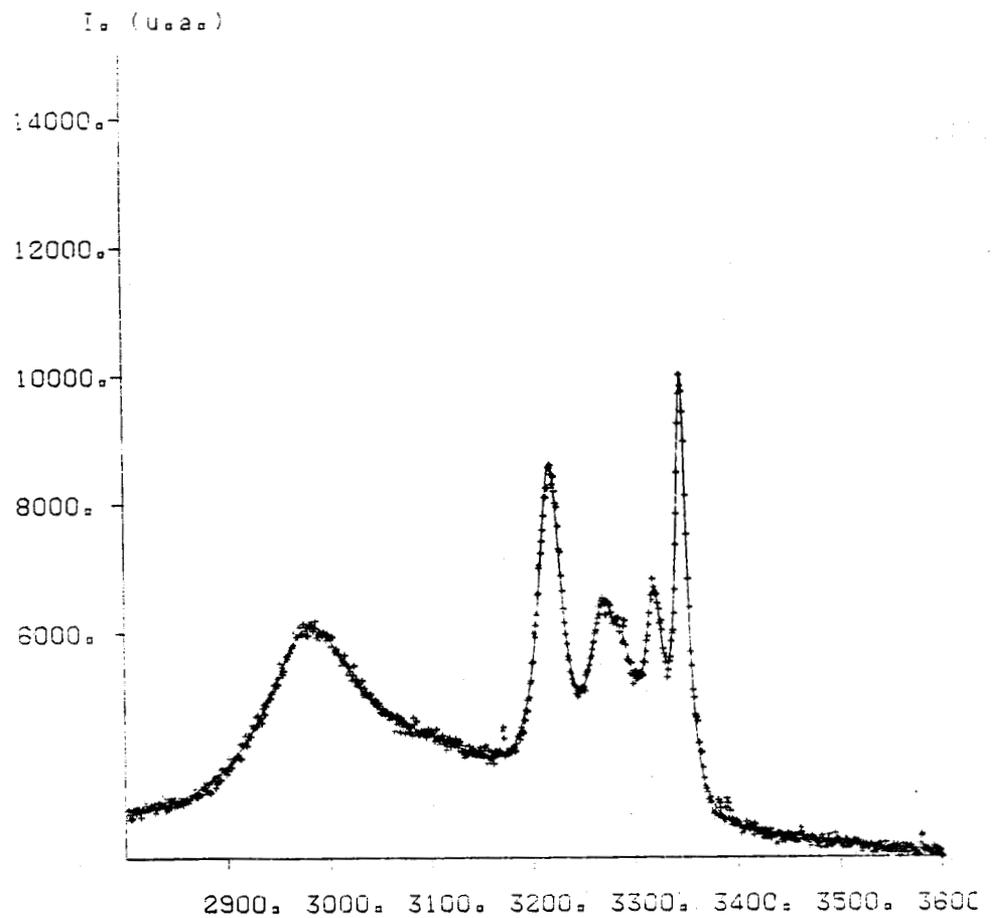
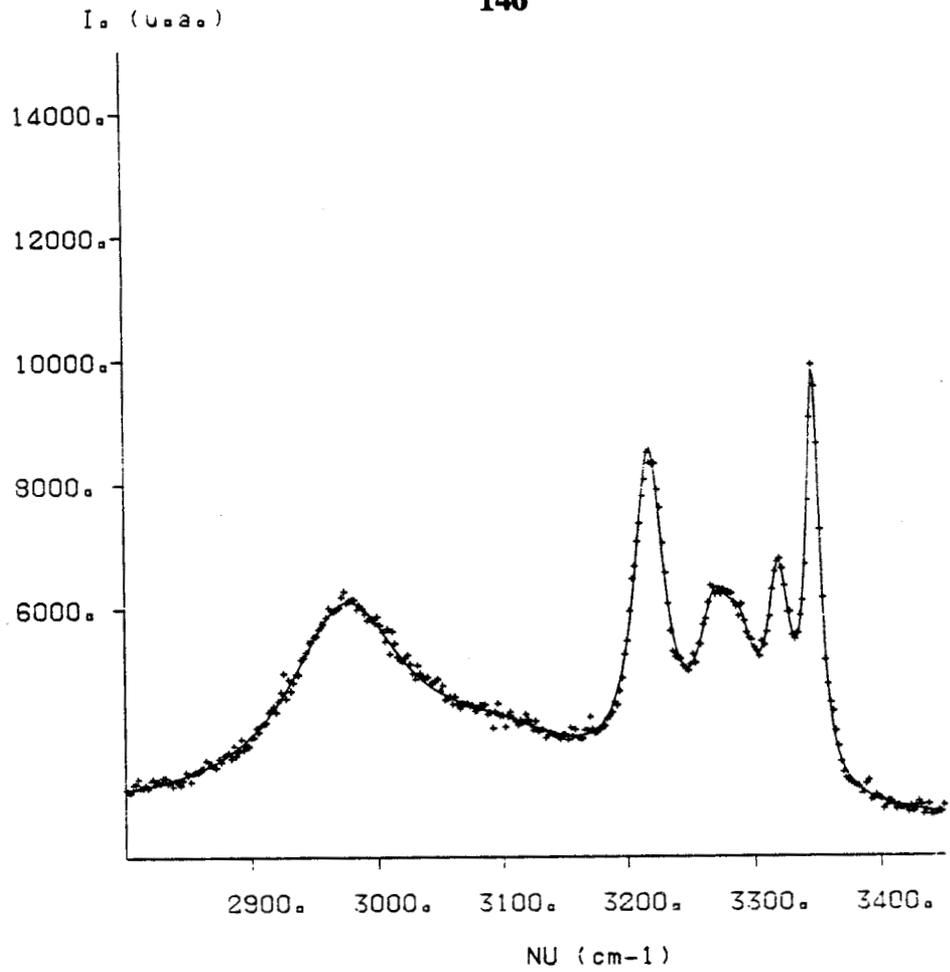


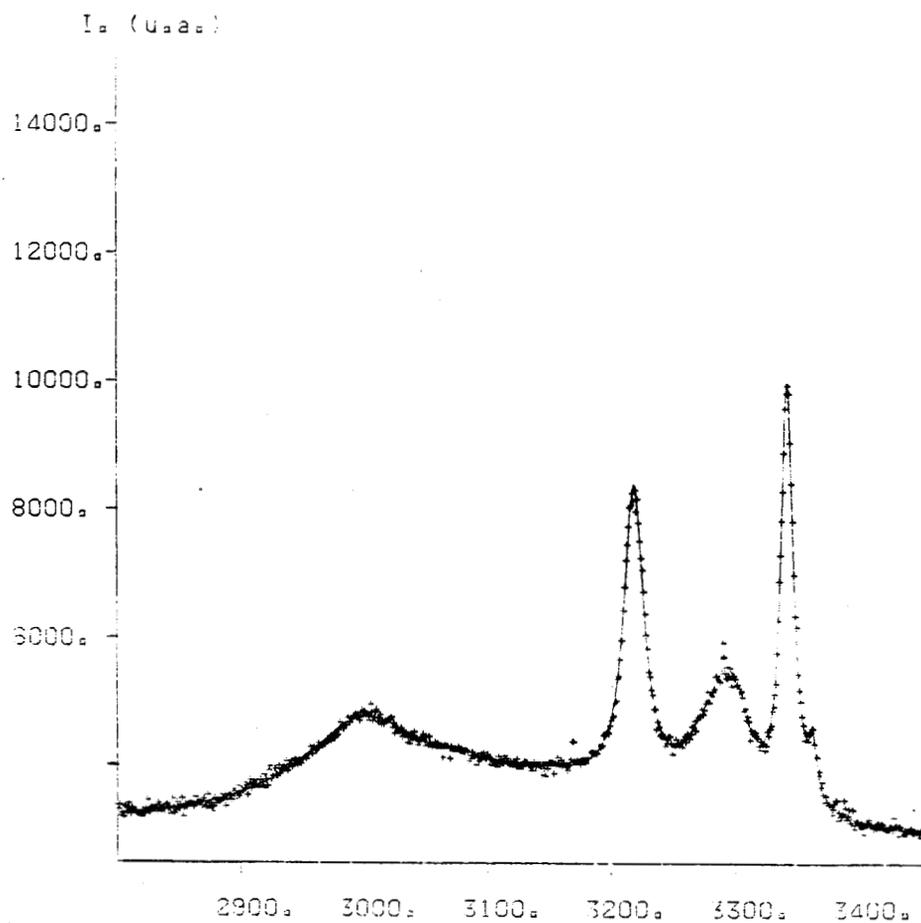
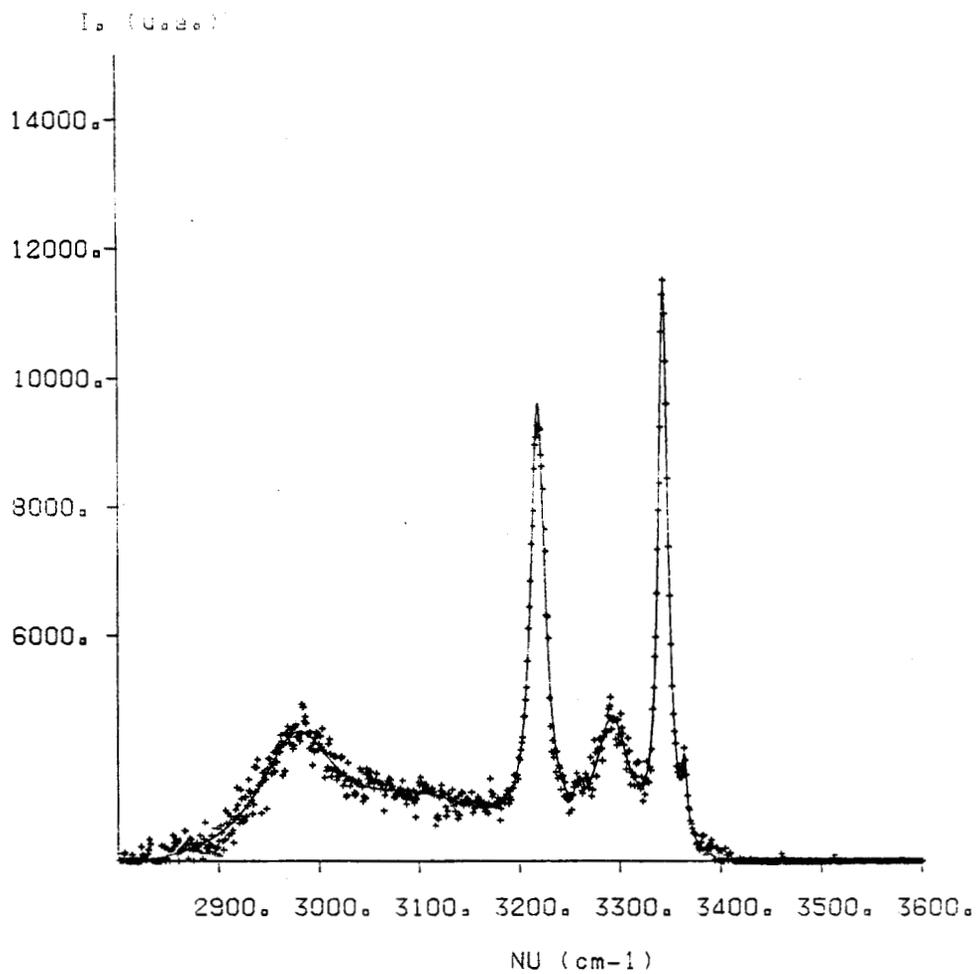
Fig III-16 : Réchauffement après une trempe rapide  
T = 124 K (haut) et T = 135 K (bas)



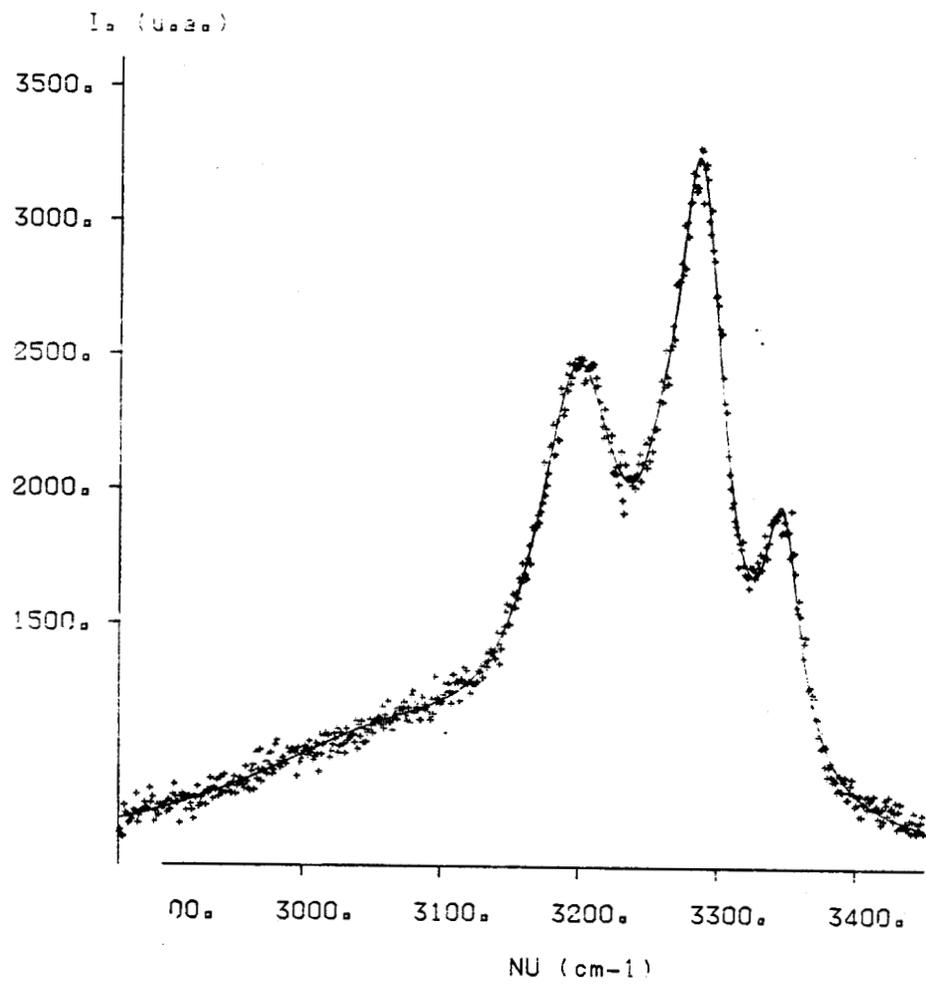
**Fig III-17 : Enregistrements au réchauffement  
à T = 143 K (haut) et 147.3 K (bas)**



*Fig III-18* : Enregistrements à  $T = 147.3$  K après sept heures de recuit à cette température (haut) et  $T = 157$  K (bas)



*Fig III-19* : T = 167 K (haut) et T = 201.3 K (bas)



*Fig III-20* : Enregistrement en fin de réchauffement à  $T = 216$  K

On remarque alors que (Tableau III-7) .

\* à  $T = 123 \text{ K}$  , le spectre Raman dans la gamme de fréquences  $2900\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$  possède, comme on pouvait s'y attendre, les caractéristiques de la phase trempée étudiée au paragraphe 3)

La forme du spectre reste identique quand on augmente la température sans toutefois dépasser  $T = 143 \text{ K}$ .

On peut donc penser que  $T = 143 \text{ K}$  constitue la température limite d'existence de cette phase trempée.

Bien que le dispositif expérimental et la forme de l'échantillon y compris la quantité du produit utilisée soient différents de ceux utilisés en AED, la transition vitreuse y a été observée à une température voisine de  $T = 143 \text{ K}$ .

À  $T = 147 \text{ K}$  , le changement de la forme du spectre est assez clair. Ce changement est vraisemblablement dû au passage de l'état trempé vers un autre état.

Laisse à cette température pendant sept heures pour un recuit, le spectre de l'échantillon s'est nettement transformé. Cette transformation est essentiellement caractérisée par l'apparition d'une raie à la fréquence  $\nu = 3320 \text{ cm}^{-1}$ .

En augmentant encore la température jusqu'à  $T = 167 \text{ K}$ , et à en juger par la forme du spectre (voir spectre à  $T = 157 \text{ K}$ ), on peut en déduire que l'échantillon est probablement dans une nouvelle phase, différente des phases Liquide , solide C1 ou solide C2.

À  $T = 167 \text{ K}$  , on constate une nouvelle modification du spectre, caractérisée par la disparition brutale de la raie à  $\nu = 3320 \text{ cm}^{-1}$ .

On remarque également que cette disparition s'accompagne de l'apparition d'une autre raie à  $\nu = 3363 \text{ cm}^{-1}$  avec une largeur à mi-hauteur très faible, de l'ordre de  $5 \text{ cm}^{-1}$ .

On pourrait bien sûr penser qu'il s'agit tout simplement du déplacement en fréquence de la raie, considérée comme supplémentaire, de  $\nu = 3320 \text{ cm}^{-1}$  à  $\nu = 3363 \text{ cm}^{-1}$  mais, à en juger par l'énorme différence de largeur entre ces deux raies ( $23 \text{ cm}^{-1}$  pour la première et  $5 \text{ cm}^{-1}$  pour la seconde), ainsi que d'intensités, cette hypothèse nous a semblé peu vraisemblable.

À cette température, le spectre Raman est exactement le même que celui qui caractérise la phase solide C2.

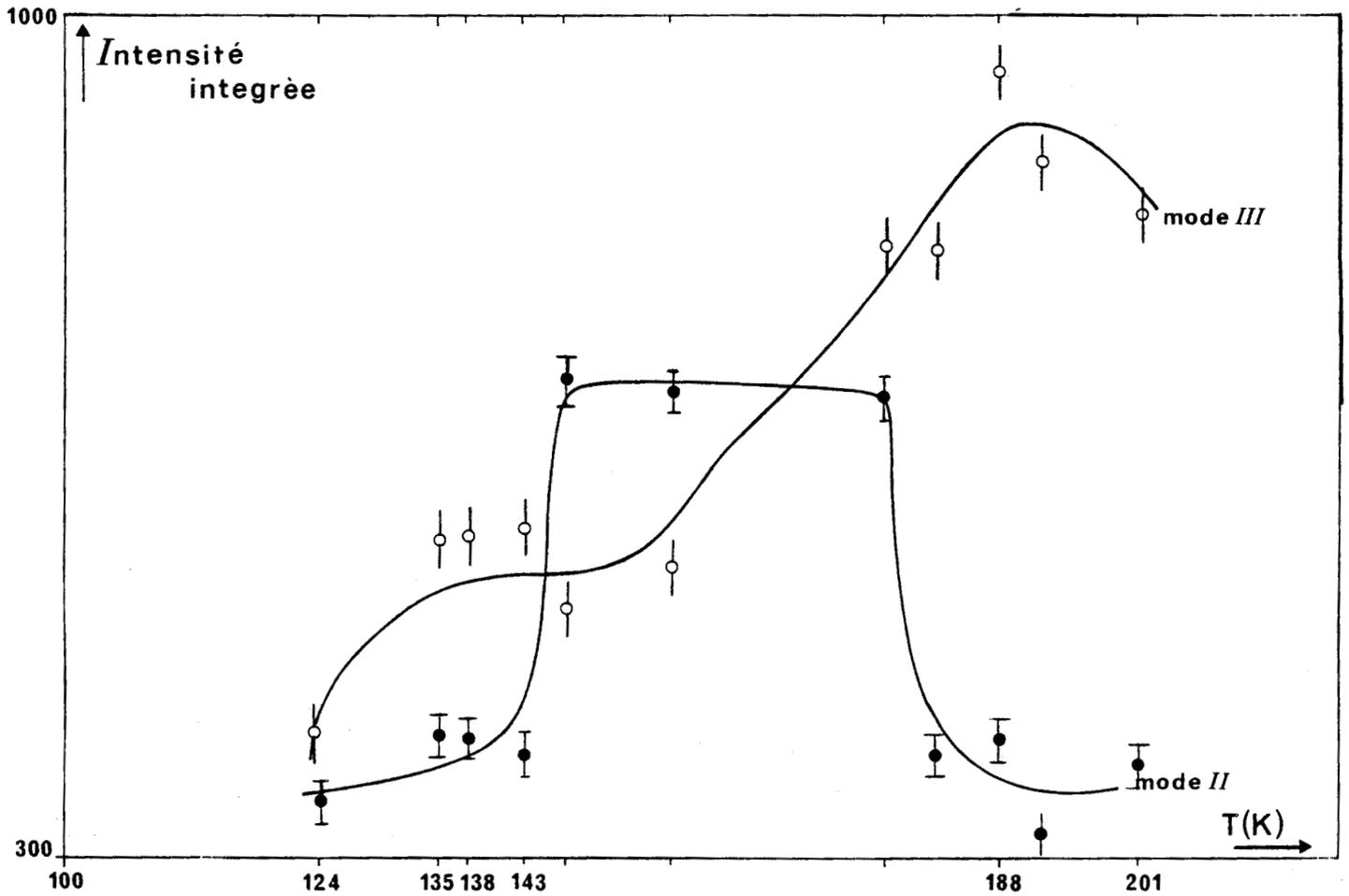


Fig III-21 : Evolution de l'intensité intégrée des modes II et III avec la température en réchauffement après une trempe rapide

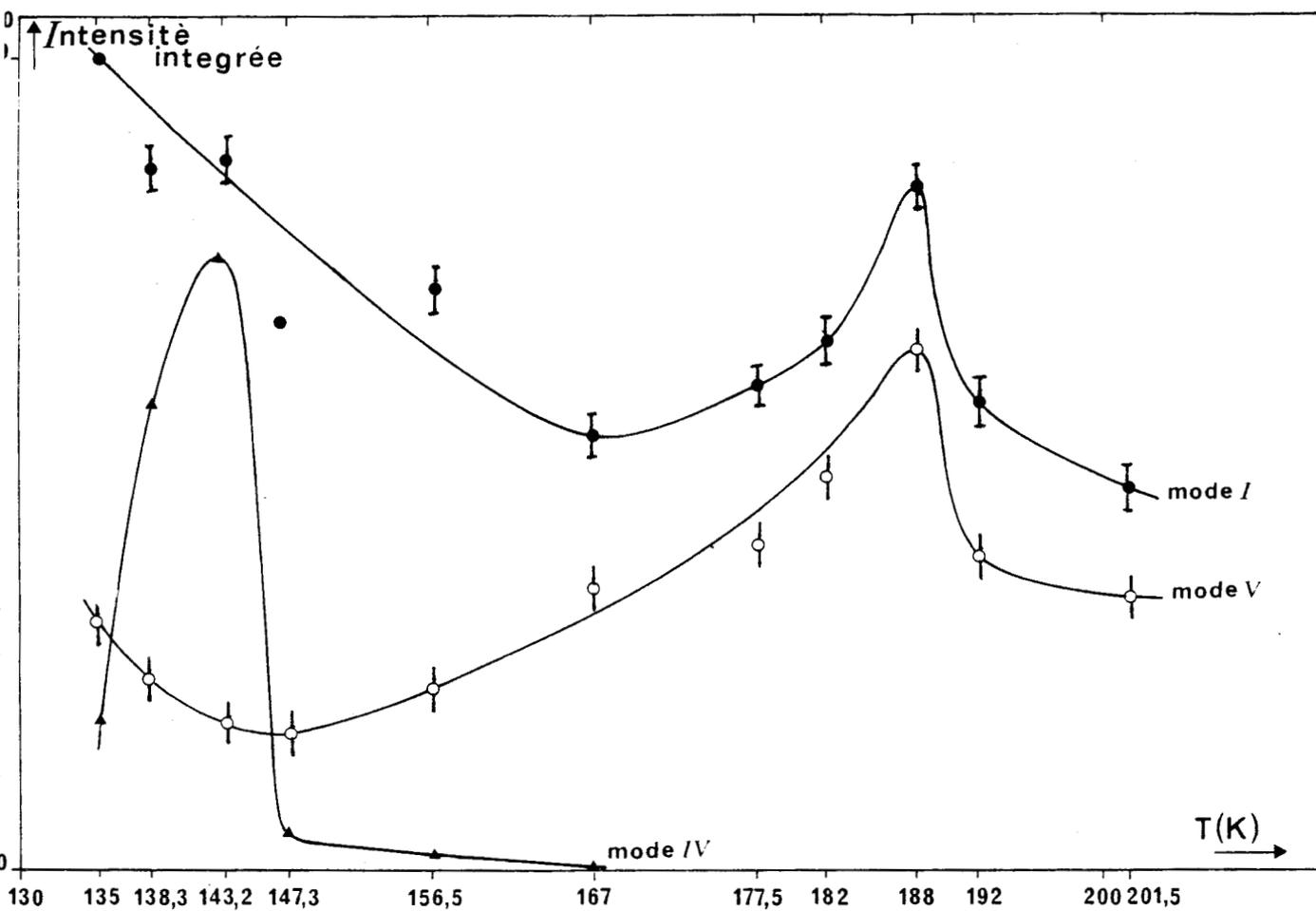


Fig III-22 : Evolution de l'intensité intégrée des modes I, IV, et V avec la température en réchauffement après une trempe rapide

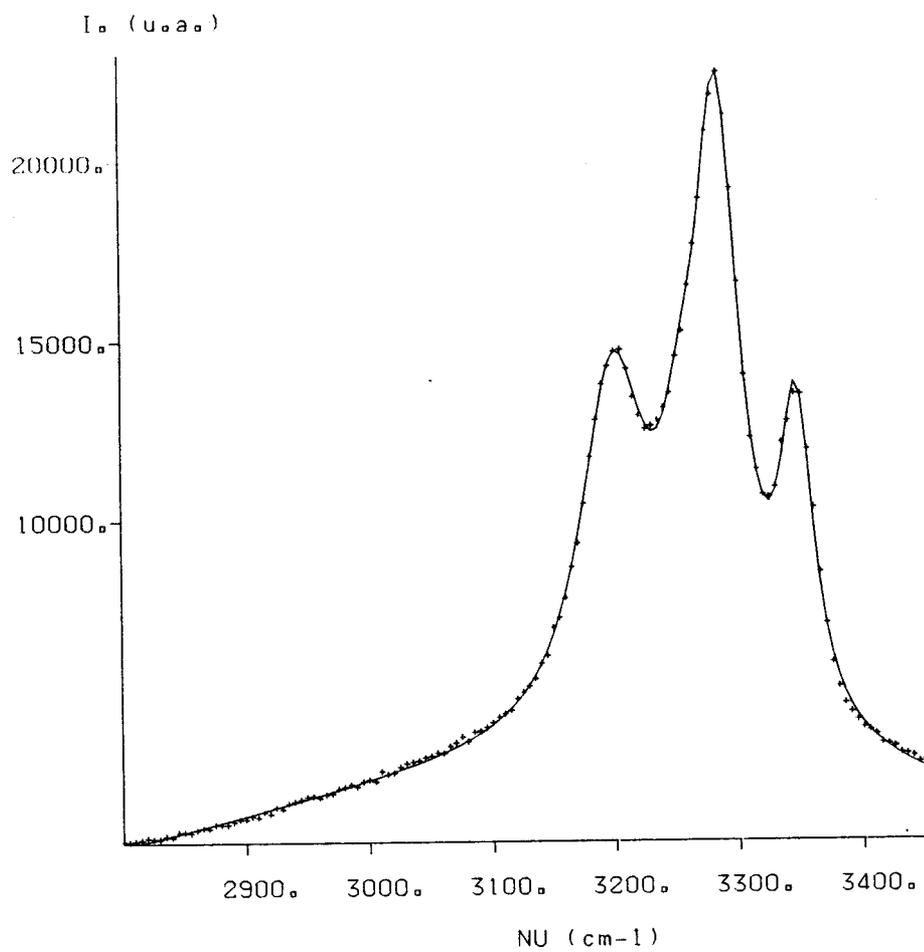


Fig III-23 : Partie 2800-3450  $\text{cm}^{-1}$  du spectre du monohydrate en phase liquide  
T = 293 K

Si on continue à augmenter la température, le spectre Raman de la phase solide C2 se conserve jusqu'à la fusion, à une température voisine de  $T=216$  K .

Les *figures III-21 et 22* représentent l'évolution de l'intensité intégrée des différents modes en fonction de la température.

On en conclut qu'après la trempe et au réchauffement, l'échantillon transite d'abord de l'état trempé vers une phase intermédiaire puis, à  $T = 167$  K, vers la phase solide C2.

On peut également noter que, dans cette expérience, on n'a pas observé la phase solide C1 qui semble donc bien ne pouvoir être observée qu'au refroidissement.

### 3) SPECTRES RAMAN DU MONOHYDRATE $(\text{N}_2\text{H}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$

La forme du spectre du monohydrate d'hydrazine dans l'état liquide, solide ou trempé est la même que celle observée pour le mélange  $(\text{N}_2\text{H}_4)_{0.45}(\text{H}_2\text{O})_{0.55}$  étudié dans la paragraphe précédent.

On a également constaté, comme dans le cas du mélange précédent, qu'au refroidissement le monohydrate d'hydrazine transite successivement dans deux phases solides qu' on a appelées C1 et C2 (*Fig III-23 et 24*) .

Aussi , la même succession des phases obtenues au réchauffement après trempe rapide est observée pour le monohydrate d'hydrazine.

En effet, en augmentant la température, après trempe, le monohydrate d'hydrazine passe de la phase trempée à la phase solide C2 par l'intermédiaire d'une phase caractérisée essentiellement par l'apparition d'une raie supplémentaire à  $\nu = 3320$   $\text{cm}^{-1}$

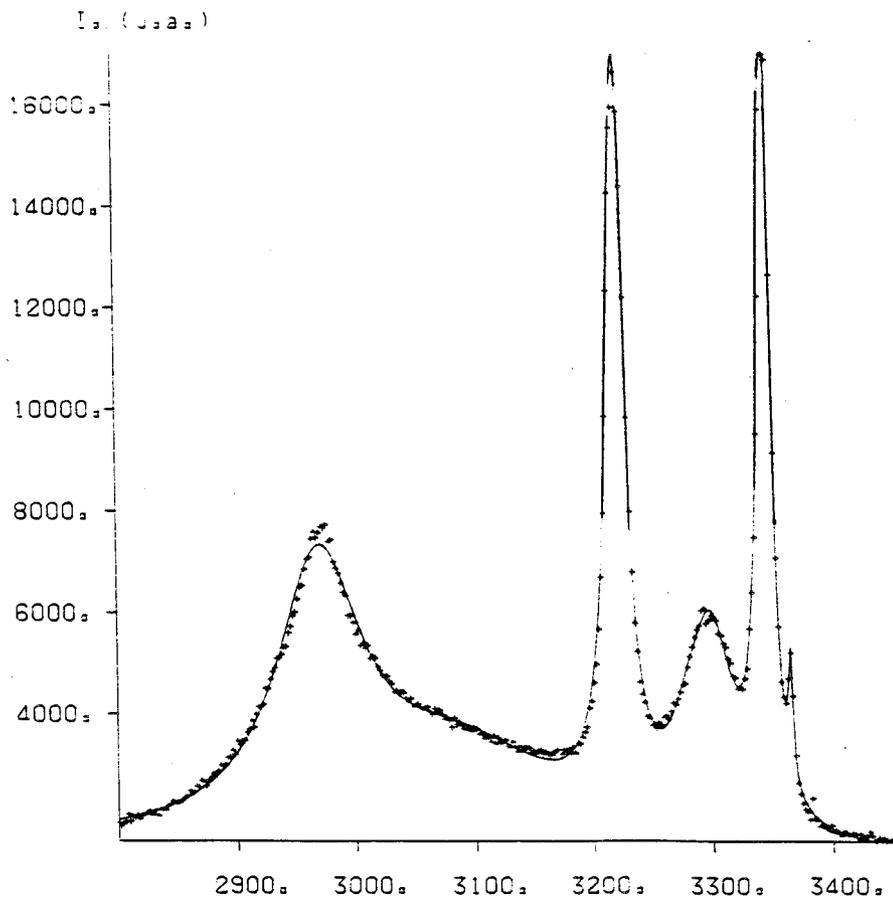
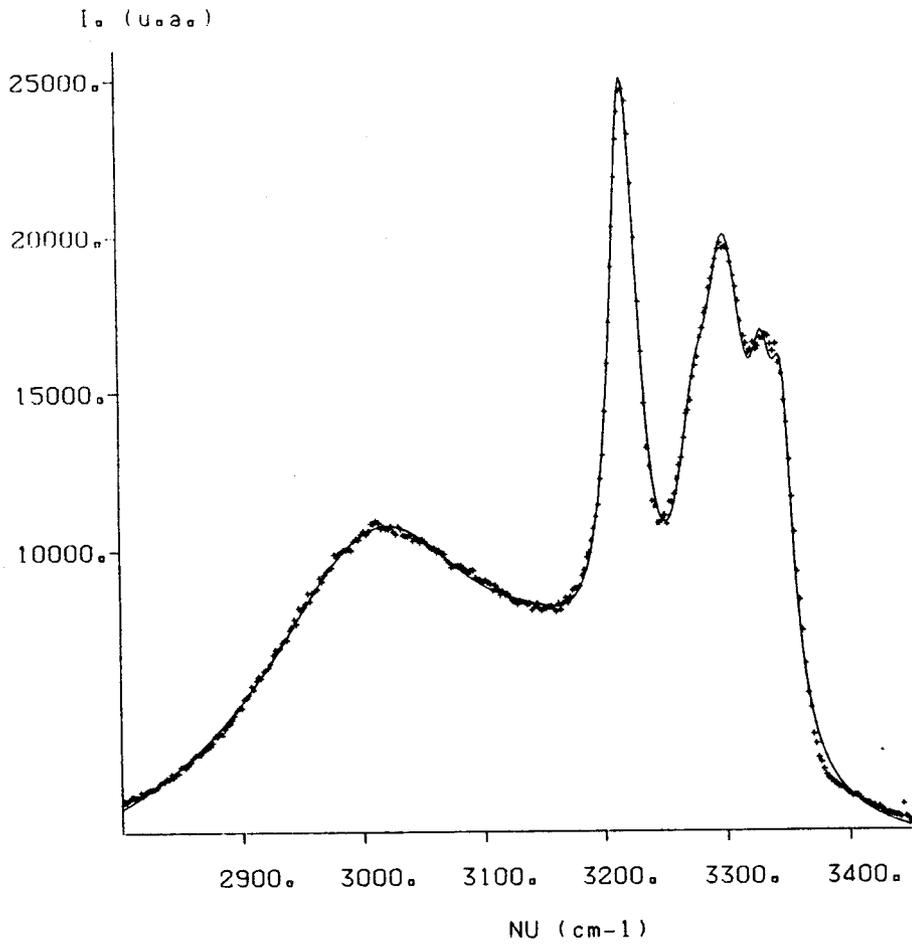
(*Fig III-25 et 26*) .

Cela étant, on a voulu voir si on pouvait observer des transitions au réchauffement après un refroidissement lent du monohydrate d'hydrazine .

On a choisi de suivre, dans la région  $2900-3600$   $\text{cm}^{-1}$ , l'évolution à température croissante de cette partie du spectre qui nous est apparue comme la plus sensible aux changements de phases.

L'échantillon a été refroidi lentement de  $T = 293$  K à  $T = 128$  K.

Les enregistrements ont été faits à la remontée en température.



**Fig III-24 :** Refroidissement lent du monohydrate à partir de la phase liquide  
T = 216 K phase solide C1 (haut) et T = 170 K phase solide C2 (bas)

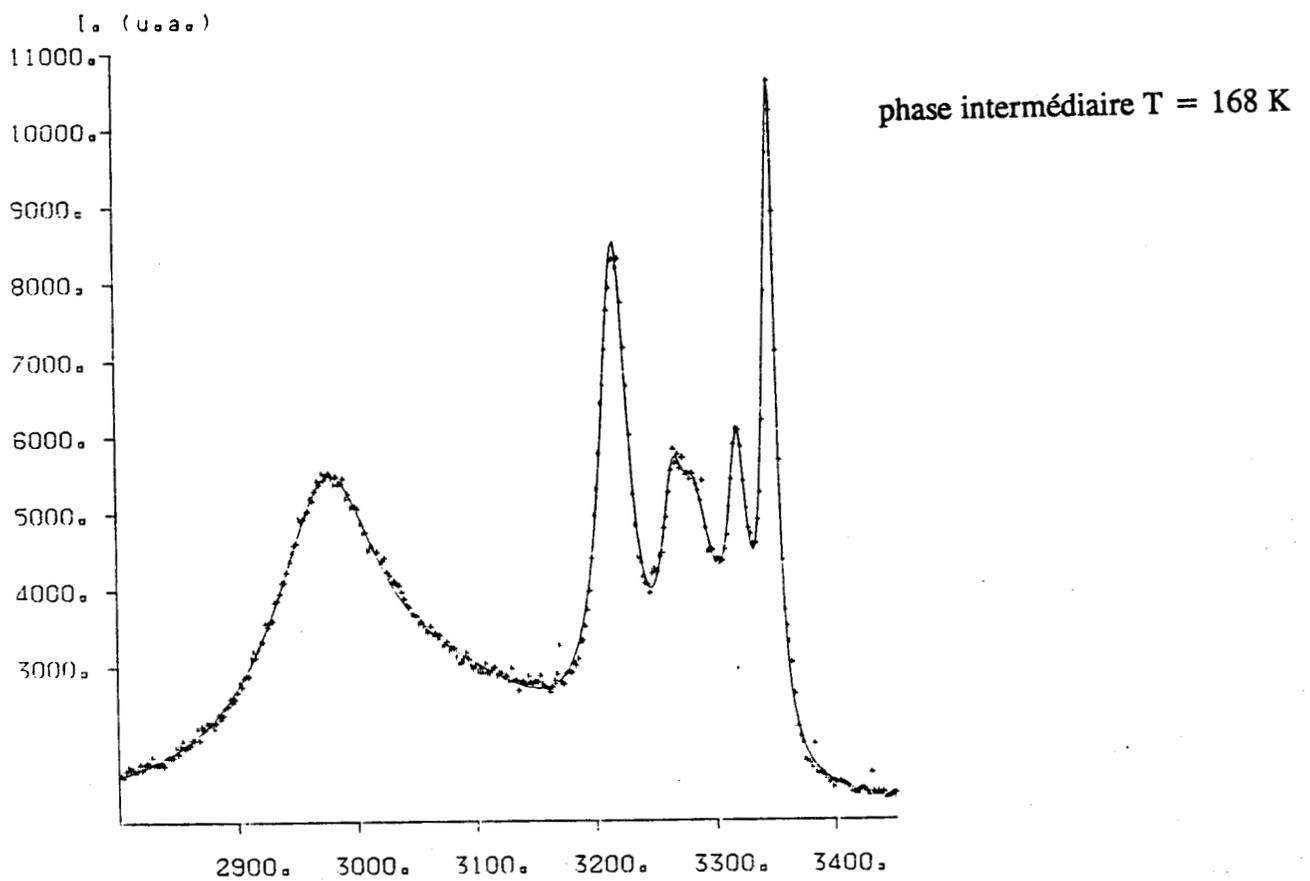
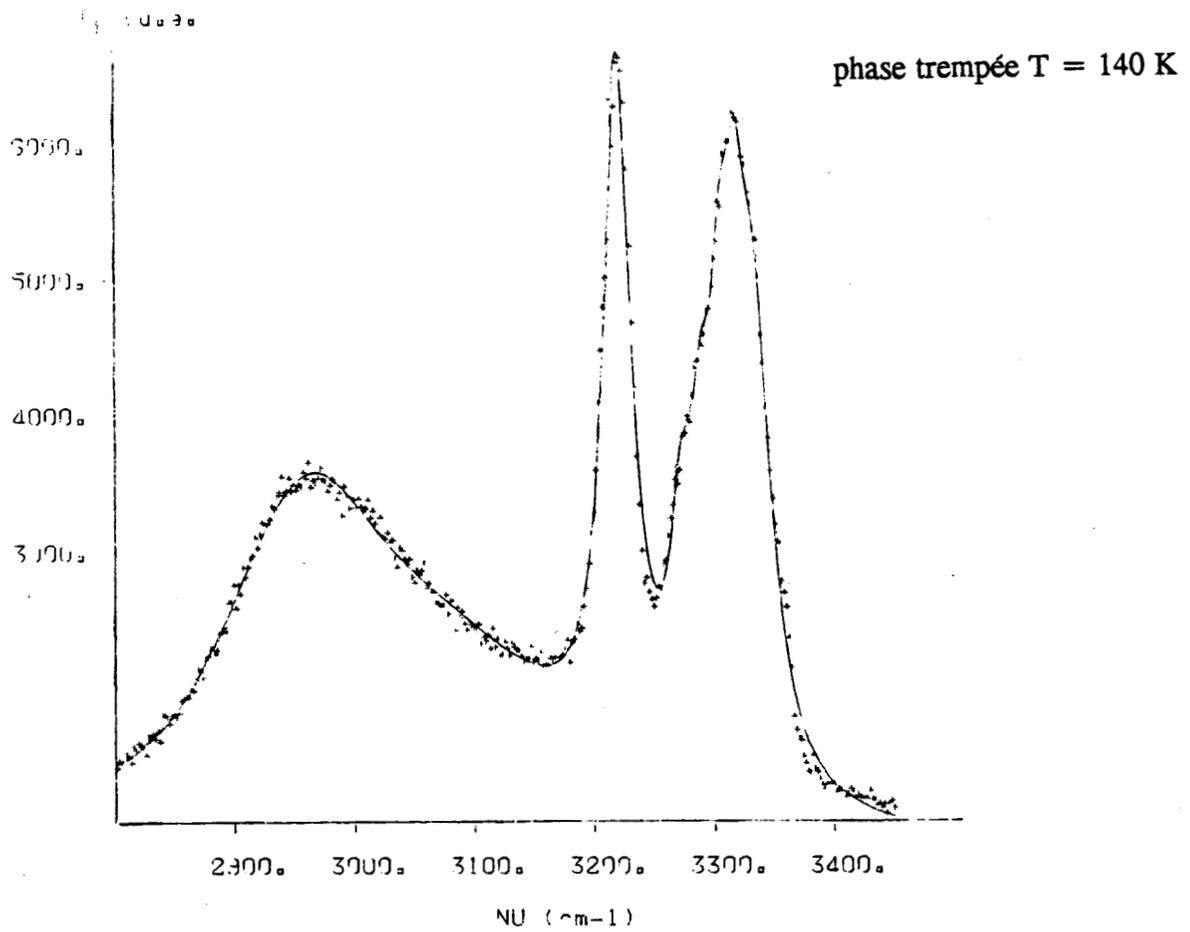


Fig III-25 : Réchauffement après trempé rapide de la phase liquide

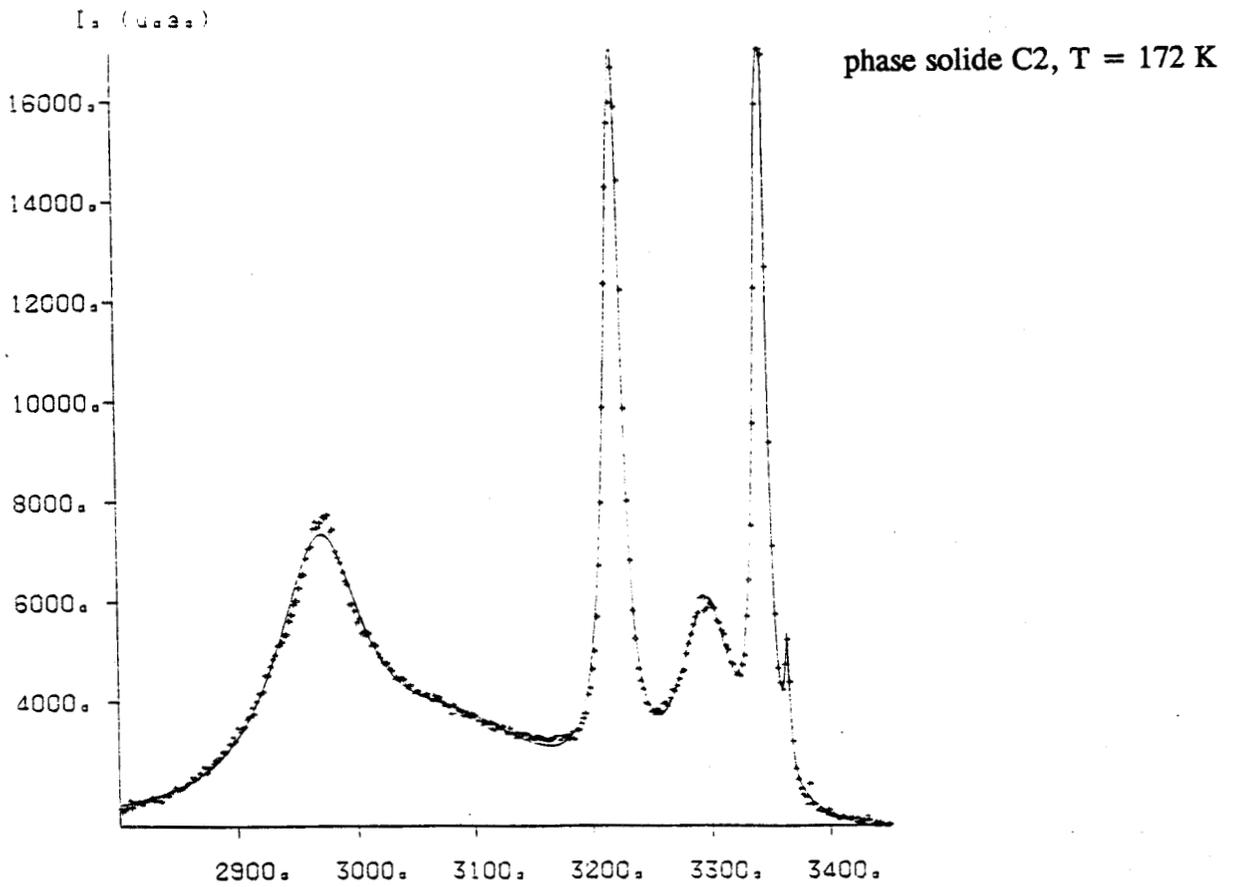
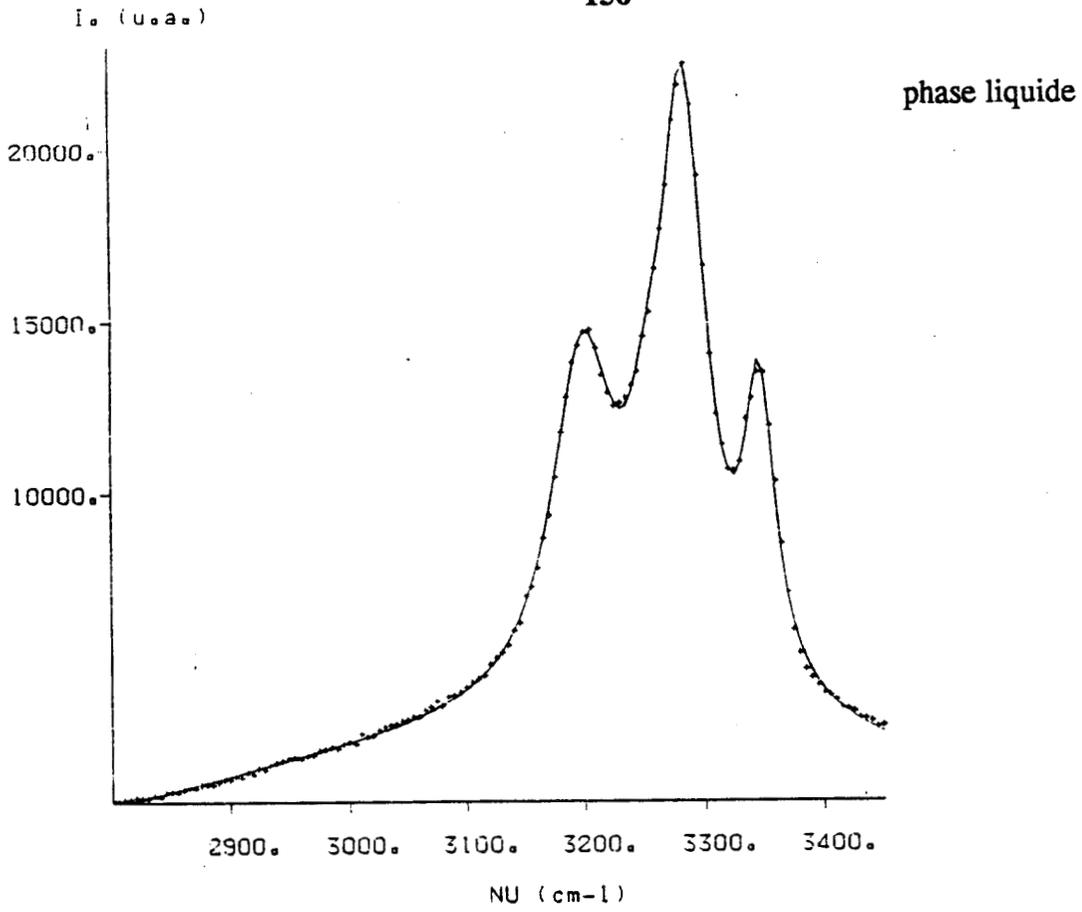


Fig III-26 : Suite du réchauffement

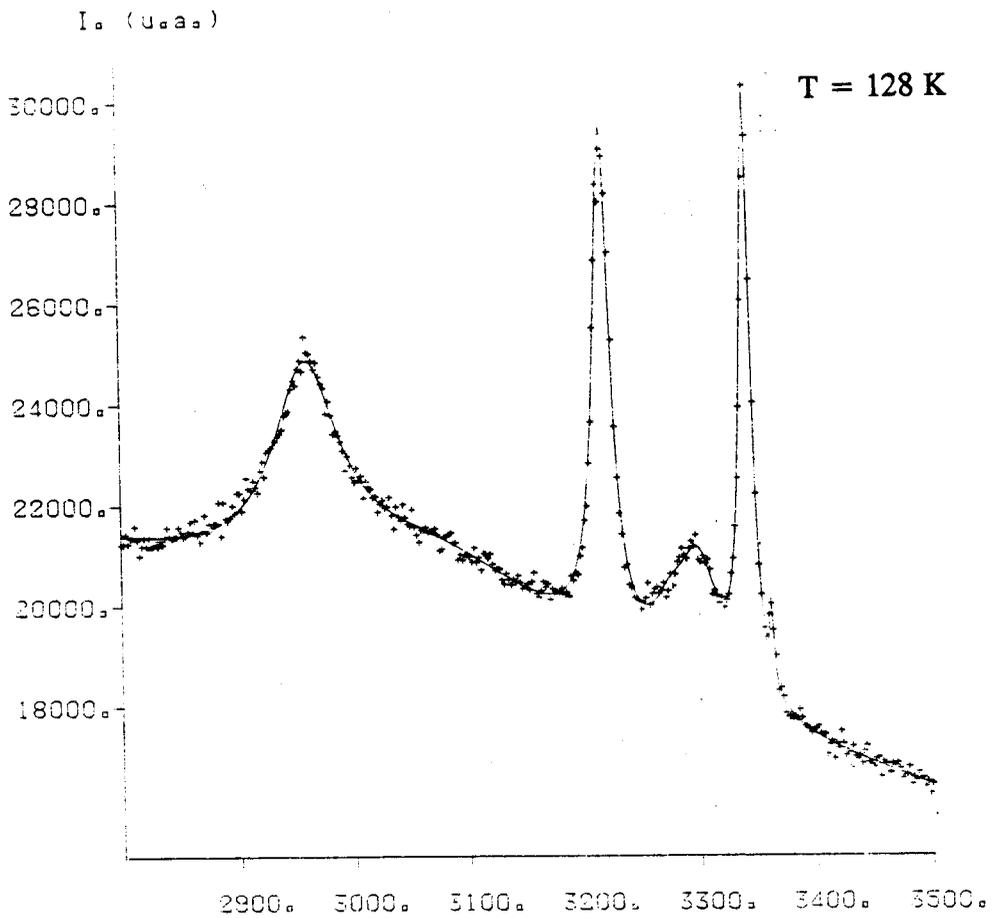
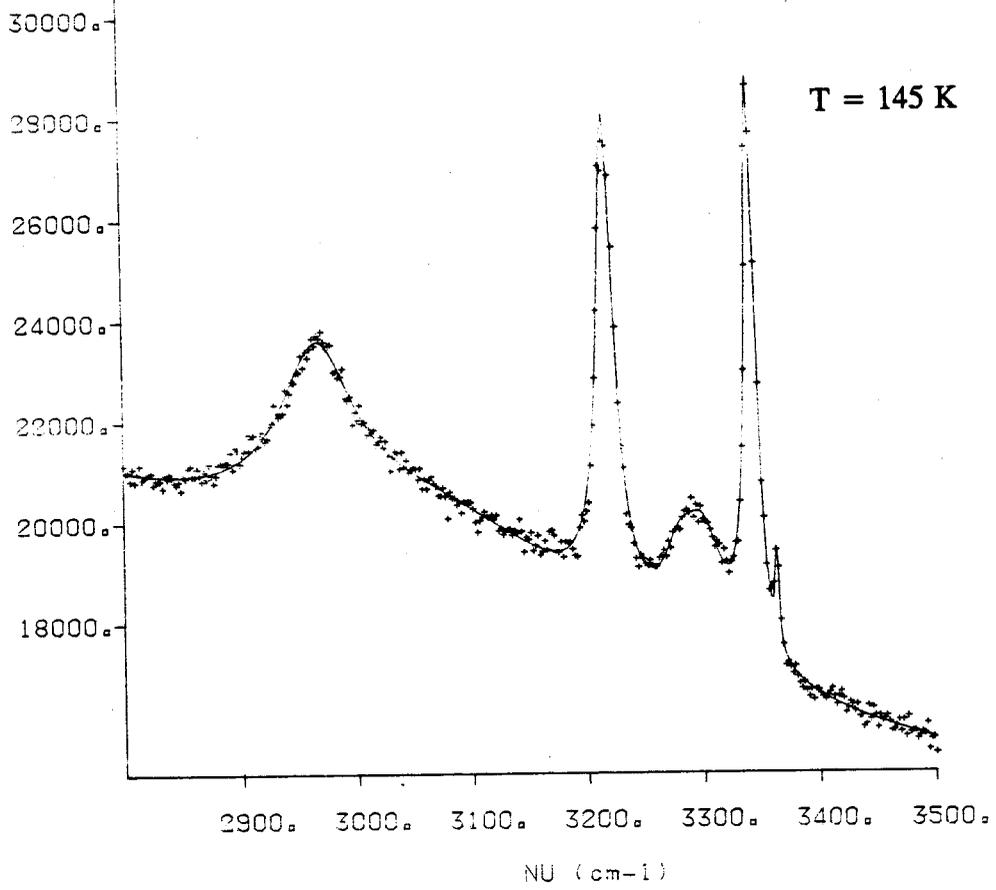


Fig III-27 : Réchauffement du monohydrate après un refroidissement lent

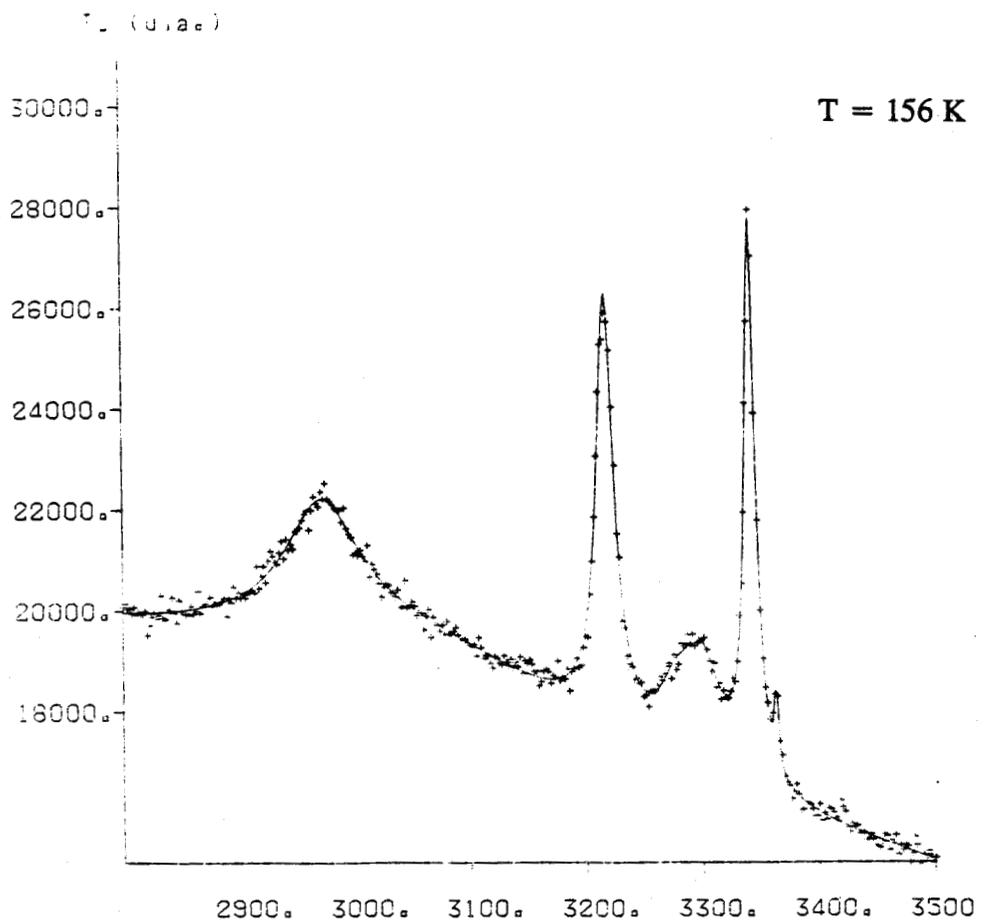
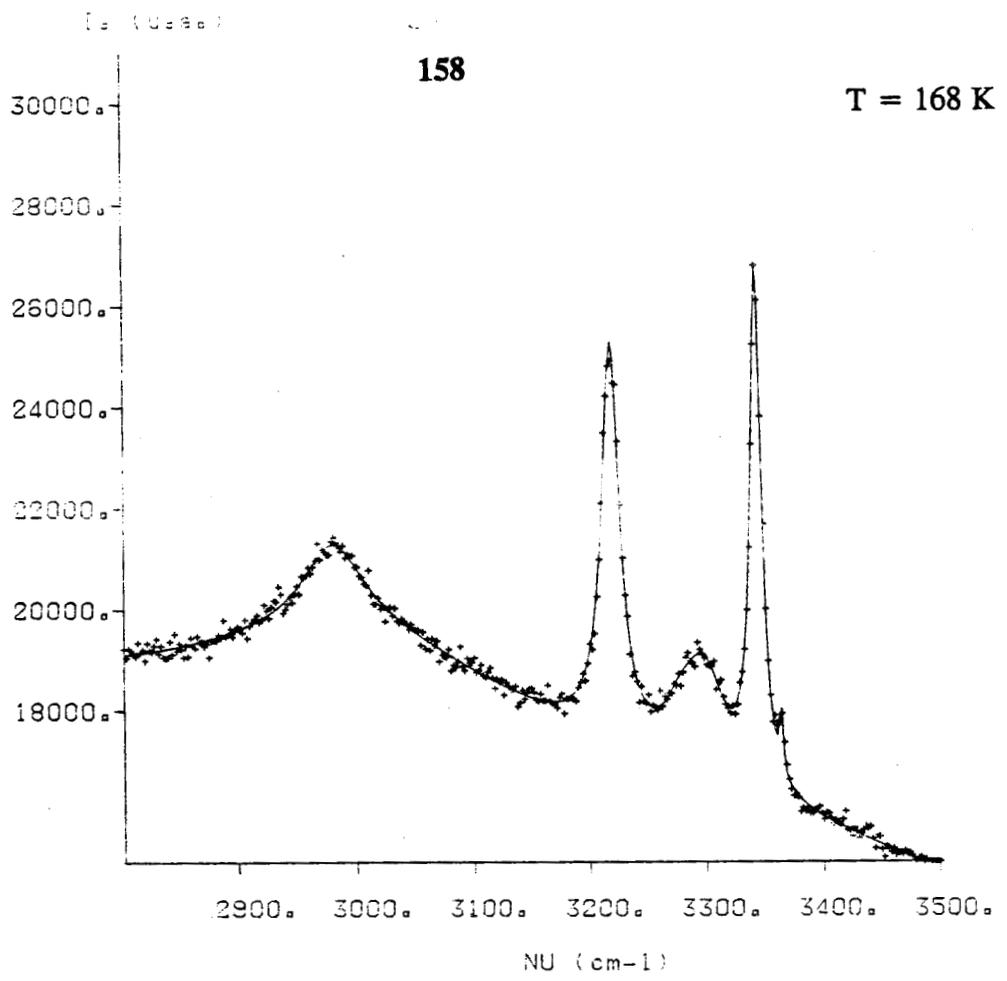


Fig III-28 : Suite du réchauffement

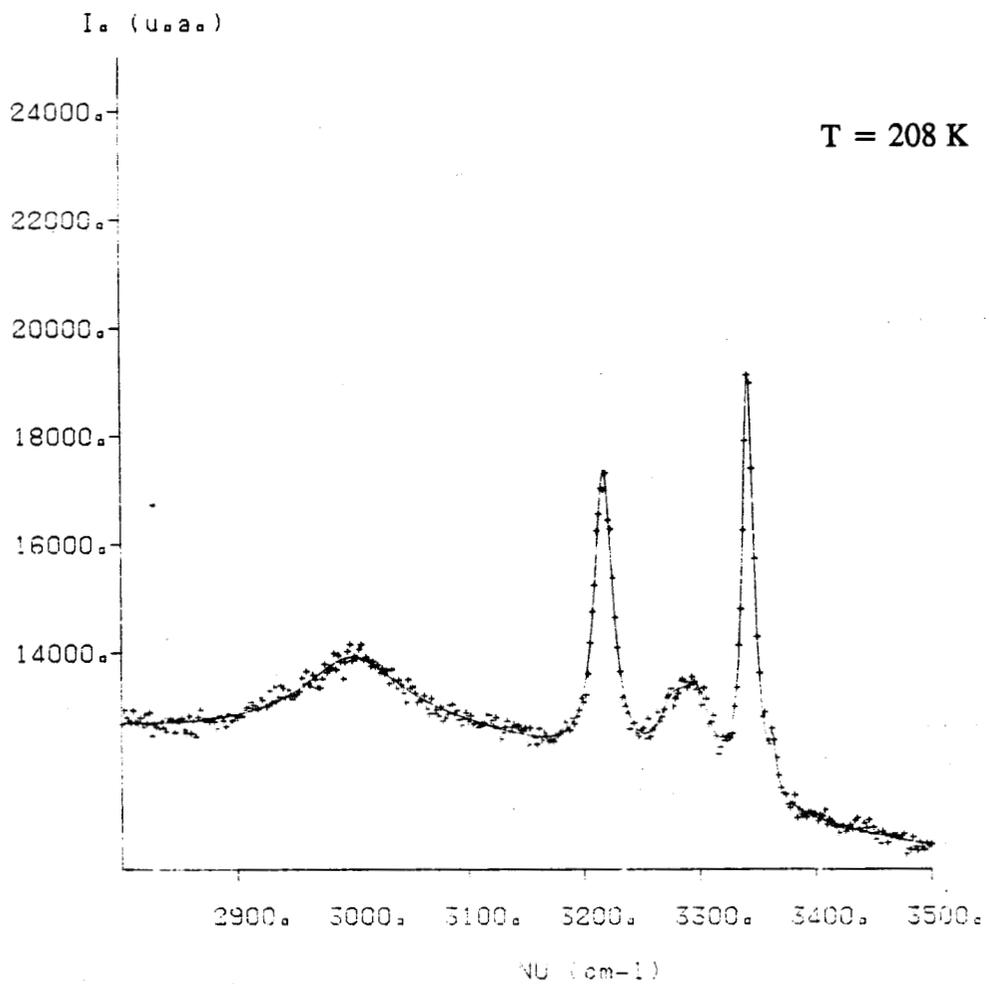
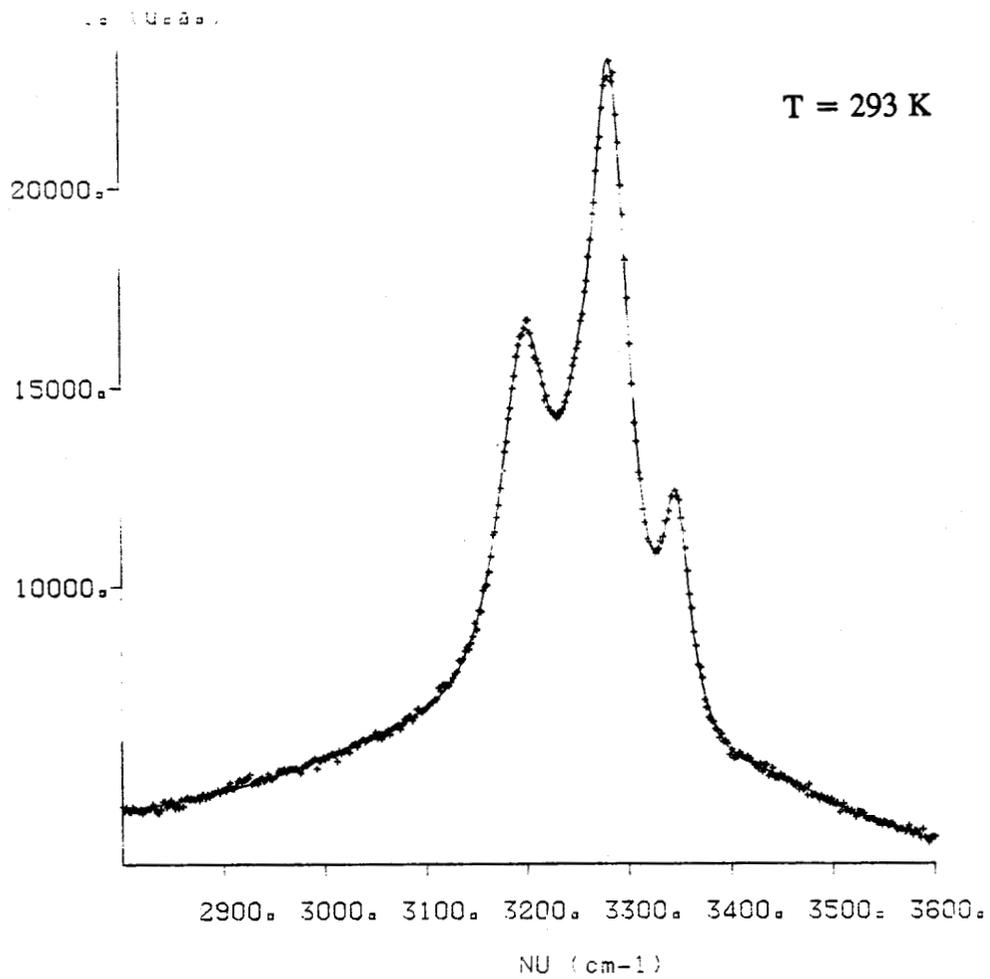


Fig III-29

Ainsi , on constate qu 'au réchauffement, le spectre Raman de la phase solide est celui de la phase C2.

La forme du spectre reste insensible à l'augmentation de la température jusqu'à la fusion qui a lieu à peu près à  $T=222\text{K}$  (*Fig III-27 , 28 et 29*) .

On en conclut que quelle qu'ait été la vitesse de refroidissement, au réchauffement on n'observe jamais la transition solide C2-solide C1. Aussi, peut-on affirmer que la phase solide C1 ne peut se former qu'au refroidissement.

Une dernière expérience a été faite par Y.Guinet [40] qui consiste à tremper rapidement la phase solide C1 et d'observer les changements de phases s'ils existent au réchauffement (*Fig III-30 , 31 et 32*) .

Pour cela on a eu besoin de deux chambres à basses températures.

La première chambre est réglée à une température d'environ  $T = 210\text{ K}$  qui permet de faire transiter tout le monohydrate d'hydrazine liquide vers la phase solide C1.

La deuxième opération consiste à amener l'échantillon solide C1 sous le flux d'azote gazeux réglé à  $T = 123\text{ K}$  de la deuxième chambre à basse température.

Le résultat est que le spectre Raman de la phase trempée est exactement le même que celui de la phase solide C1, Cela prouve que toute la phase solide C1 a été gelée.

En augmentant la température, on observe la même succession des transitions de phases que lorsqu'on effectue la trempe de l'échantillon liquide.

On peut donc penser que lorsqu'on trempe rapidement l'échantillon liquide, le passage d'une partie de ce liquide vers la phase solide C1 est inévitable.

Donc, l'état trempé est constitué de ( solide C1 +liquide ),le tout gelé.

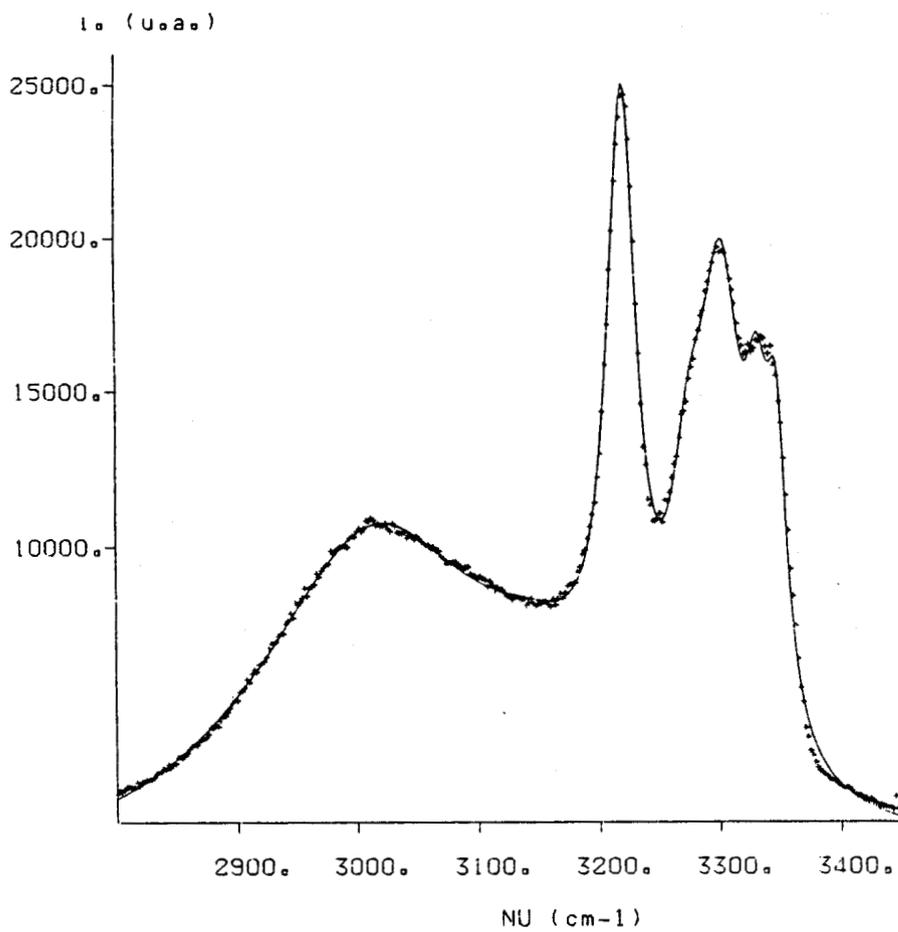
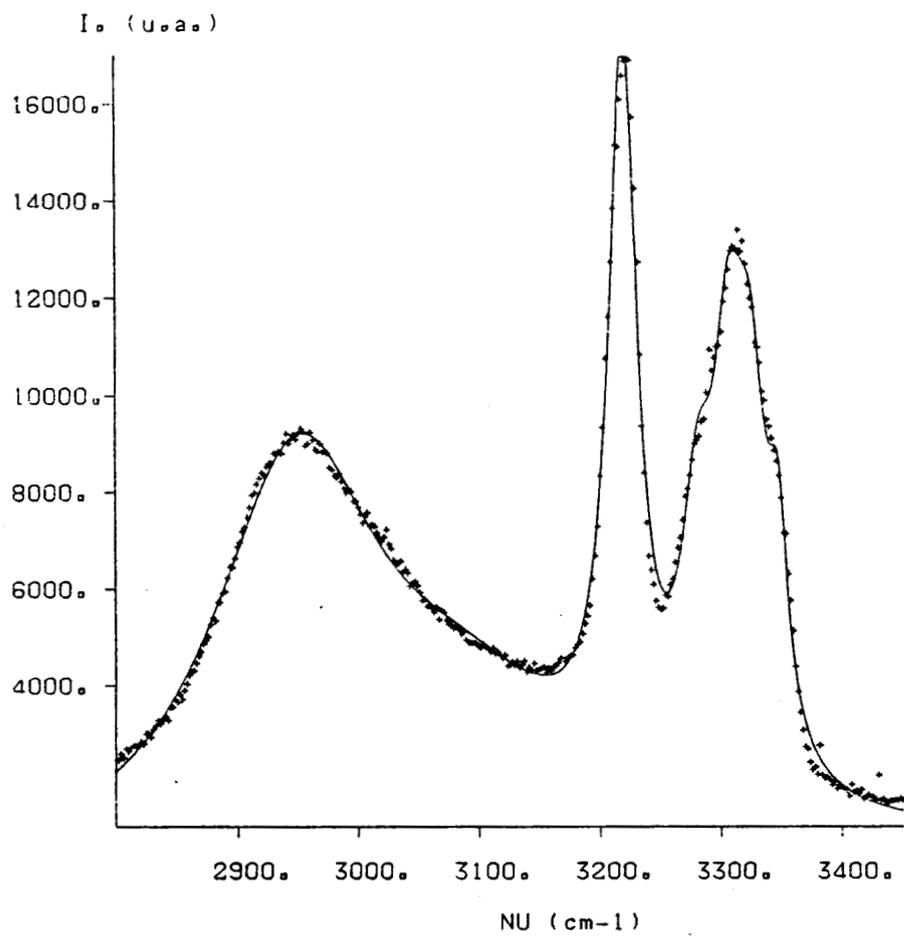
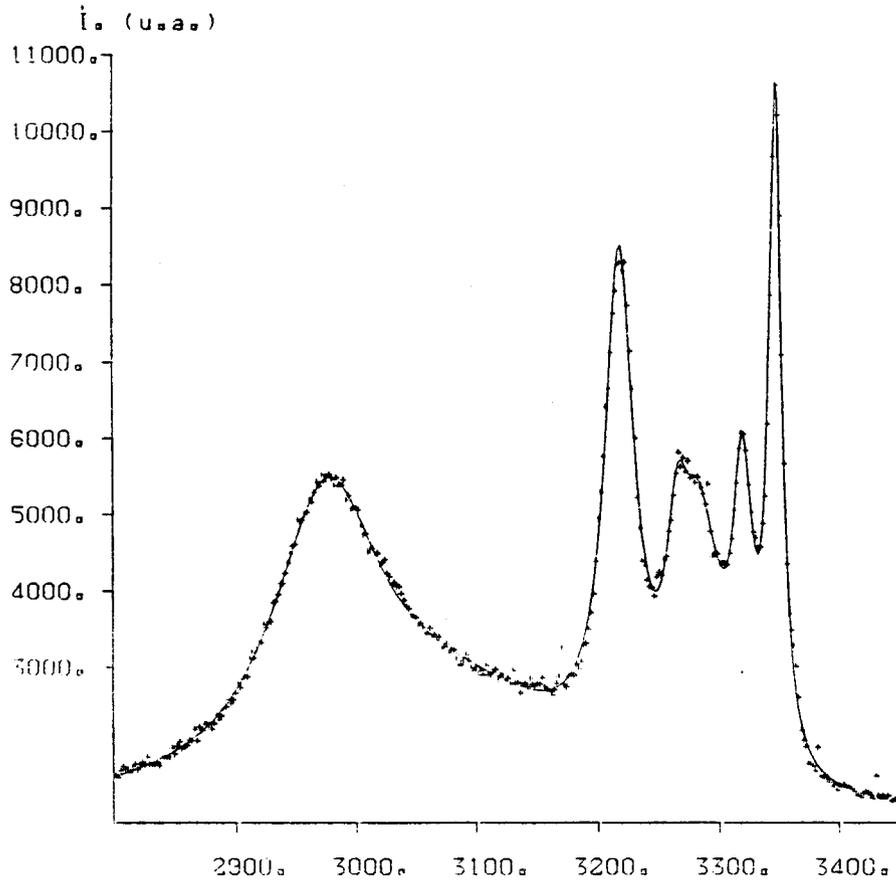
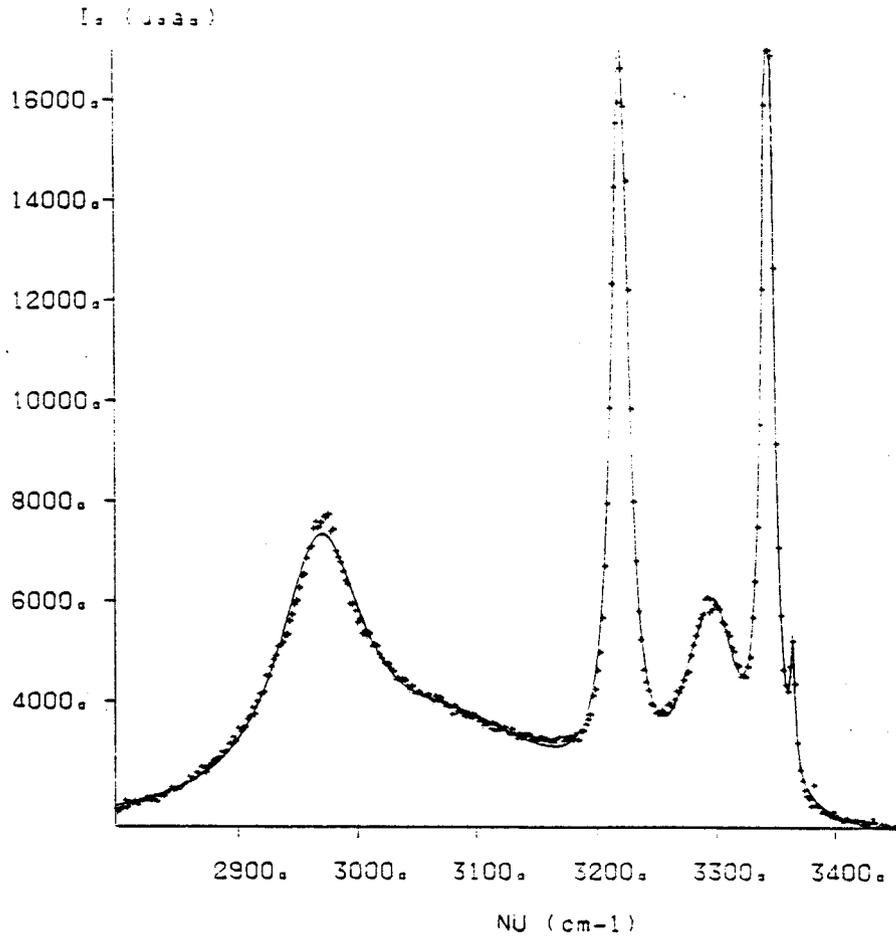
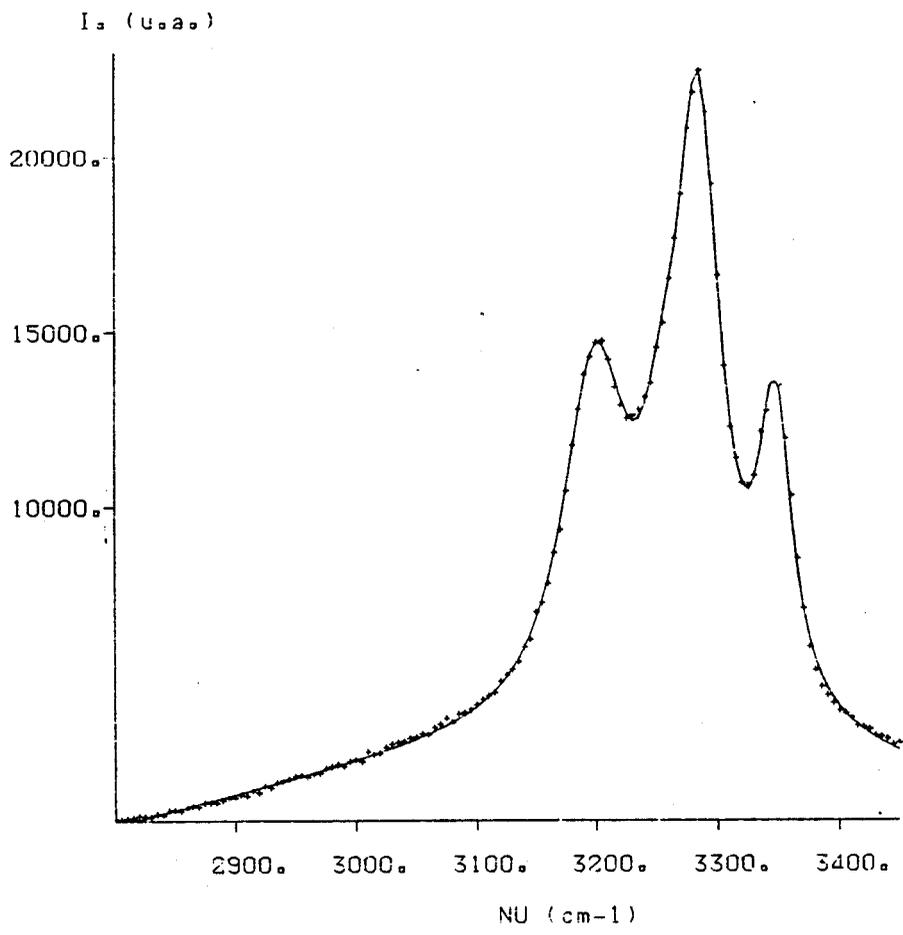


Fig III-30 : Trempe de la phase C1 puis réchauffement  
phase solide C1 (haut) et phase C1 trempée (bas)



**Fig III-31** : Réchauffement après trempé de C1  
phase solide C2,  $T = 172 \text{ K}$  (haut) et phase intermédiaire,  $T = 168 \text{ K}$  (bas)



**Fig III-32 : Phase liquide**

#### 4) CINÉTIQUE DES TRANSFORMATIONS DE PHASE [41]

On a remarqué en Analyse Enthalpique Différentielle, que le paramètre temps de recuit à une température voisine de la transition vitreuse,  $T_g$ , est d'une grande influence sur les événements thermodynamiques observés.

En effet, sur un thermogramme de réchauffement, après une trempe rapide de 200 K/mn, on observe une transition suivie d'une première recristallisation elle-même suivie d'une deuxième recristallisation qui fut attribuée à la transition solide C1-solide C2.

On a remarqué que le paramètre temps n'avait d'effet que sur la première recristallisation. Aussi, a-t-on voulu confirmer ce phénomène en diffusion Raman et le caractériser.

On a donc entrepris une série d'études cinétiques à une température voisine de  $T_g$ .

On a choisi de suivre l'évolution de la partie du spectre 3000-3450  $\text{cm}^{-1}$  par ce que d'une part c'est la partie la plus sensible aux changements de phases et d'autre part pour des questions de temps de mesures puisque chaque enregistrement dure 20 minutes et permet de suivre une évolution lente dans d'assez bonnes conditions.

##### a) Mélange $(\text{N}_2\text{H}_4)_{0.45}(\text{H}_2\text{O})_{0.55}$ . [27]

Pour ce mélange, deux expériences ont été faites qui consistent à effectuer des trempes de l'ambiante (environ  $T = 293 \text{ K}$ ) jusqu'à une température de trempe  $T_r$  donnée, 120 ou 143 K.

Dans les deux cas on a suivi l'évolution du spectre Raman en fonction du temps à la même température de recuit ( $T = 148 \text{ K}$ ).

L'échantillon liquide à  $T = 293 \text{ K}$  est d'abord trempé brutalement à  $T_r$  en le mettant dans un flux d'azote gazeux réglé à la température à laquelle on veut effectuer la trempe,  $T = 120 \text{ K}$  dans le premier cas et  $T = 143 \text{ K}$  dans le second, et l'échantillon atteint cette température en moins d'une vingtaine de secondes. A cette température on enregistre un spectre pour être sûr que l'échantillon a bien été trempé.

On remonte ensuite la température de l'échantillon jusqu'à  $T = 148 \text{ K}$  et l'on suit l'évolution de l'échantillon en fonction du temps en enregistrant toutes les 20 minutes, durée de l'enregistrement, la partie du spectre 3000 - 3450  $\text{cm}^{-1}$ .

		mode1	mode2	mode3	mode4	mode5
<b>t = 0 mn</b>	<b>intensité</b>	131 (2)	30 (6.1)	37 (4.7)	77 (6.2)	65 (4.8)
	<b>fréquence</b>	3320 (0.2)	3273 (1.1)	3291 (1)	3312 (1)	3332 (1.1)
	<b>largeur1/2</b>	27 (0.8)	21 (4.1)	24 (6.5)	35 (2.5)	38 (2.2)
<b>t = 180 mn</b>	<b>intensité</b>	84 (1.9)	19 (4.9)	26 (4.7)	61 (5.4)	30 (4.8)
	<b>fréquence</b>	3220 (0.2)	3274 (1)	3295 (0.9)	3318 (1.2)	3338 (1)
	<b>largeur1/2</b>	27 (0.7)	26 (3.2)	32 (6.1)	35 (2.1)	32 (2)
<b>t = 448 mn</b>	<b>intensité</b>	81 (1.1)	31 (2.3)	27 (1.5)	49 (1.9)	84 (1.3)
	<b>fréquence</b>	3218 (0.2)	3268 (0.6)	3289 (0.8)	3319 (0.4)	3347 (0.1)
	<b>largeur1/2</b>	29 (0.7)	28 (2.5)	34 (5)	27 (1.7)	14 (0.5)
<b>t = 820 mn</b>	<b>intensité</b>	80 (1.1)	31 (1.6)	29 (1.4)	44 (1.3)	104 (1.2)
	<b>fréquence</b>	3218 (0.2)	3267 (0.6)	3287 (0.6)	3320 (0.3)	3347 (0.1)
	<b>largeur1/2</b>	27 (0.6)	30 (2.4)	31 (2.8)	23 (1.2)	14 (0.3)

Tableau III-8 : Evolution des différents modes avec le temps à T = 148 K

**i) Trempe à  $T_r = 120$  K (Fig III-32 à 36)**

Le programme de déconvolution de cette partie du spectre montre l'existence nécessaire de cinq oscillateurs si l'on veut conserver des largeurs de raie raisonnables et un bon facteur de reliabilité (Tableau III-8).

On remarque qu'au début de la cinétique, l'évolution se fait surtout au niveau des intensités; en effet, on constate progressivement une diminution des intensités de tous les oscillateurs sans que la forme générale du spectre change.

Ce changement ne devient apparent qu'après 225 mn. Il se traduit par une structuration progressive du spectre qui évolue pendant 220 minutes.

On observe essentiellement deux effets :

- \* Des modifications de l'intensité et la largeur de certains modes . Surtout le mode n°5 ayant la plus haute fréquence.

- \* Des déplacements de fréquences, exemple : la fréquence du cinquième mode a glissé de 3335 à 3346  $\text{cm}^{-1}$ .

Après 310 minutes, tous les modes sont mieux définis et l'évolution se poursuit faiblement au niveau des intensités.

Le spectre "final" est caractérisé par quatre raies dont une , la deuxième, comporte deux composantes.

On remarque qu'à partir de  $t = 630$  minutes, le spectre a toujours la même forme et devient de plus en plus insensible au paramètre temps.

Il semble que l'échantillon se soit stabilisé dans un état qui, à présent n'évolue plus avec le temps. Cet état est différent des phases C1 et C2.

On a prolongé la cinétique au delà de 630 minutes toujours à la même température sans constater d'évolution ni la disparition du mode à  $\nu = 3320 \text{cm}^{-1}$ .

L'évolution des intensités intégrées des différents modes en fonction du temps est représentée dans les figures III-37 et 38 .

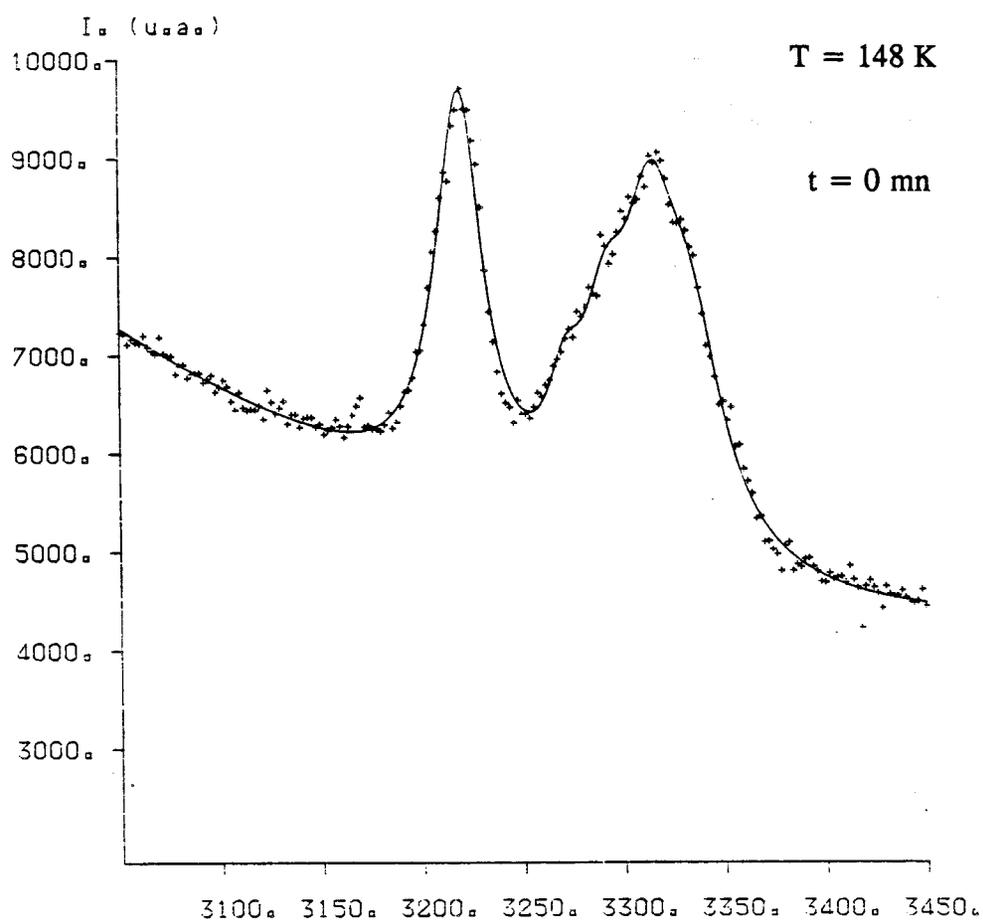
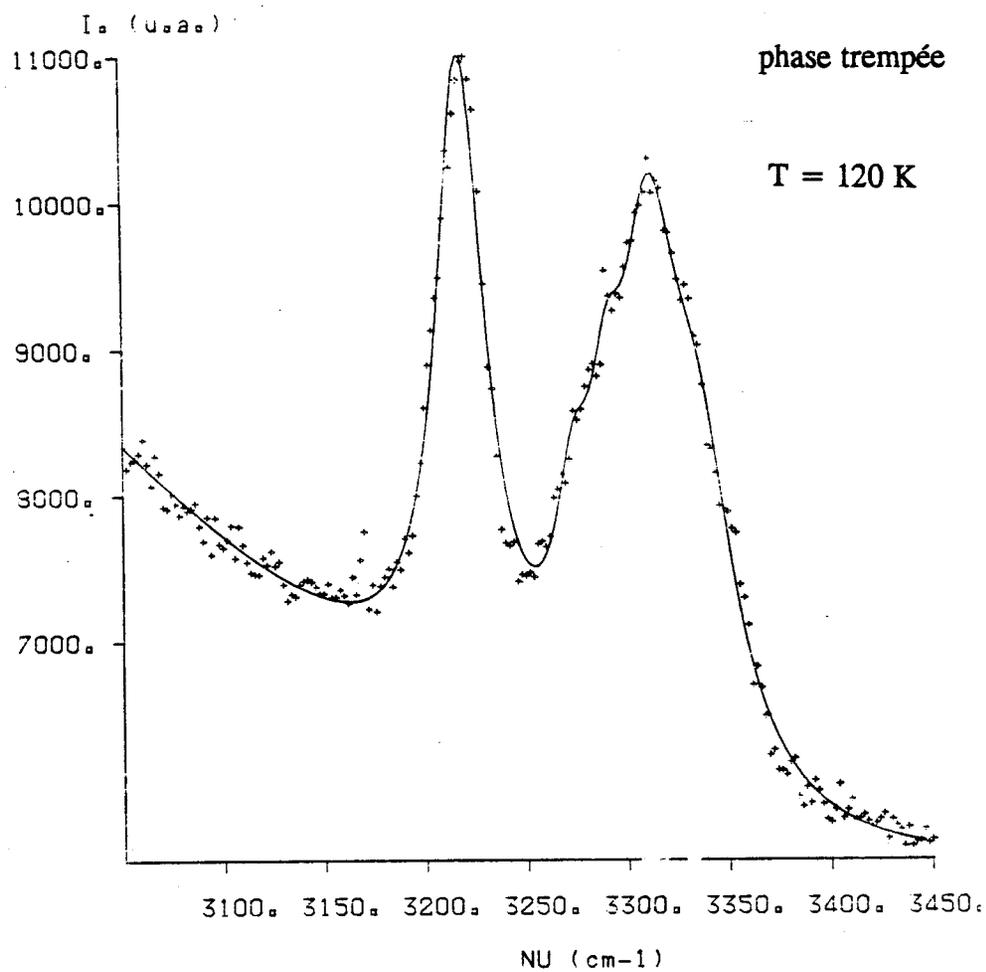


Fig III-33 : Trempe de la phase liquide puis réchauffement jusqu'à  $T = 148 \text{ K}$ .

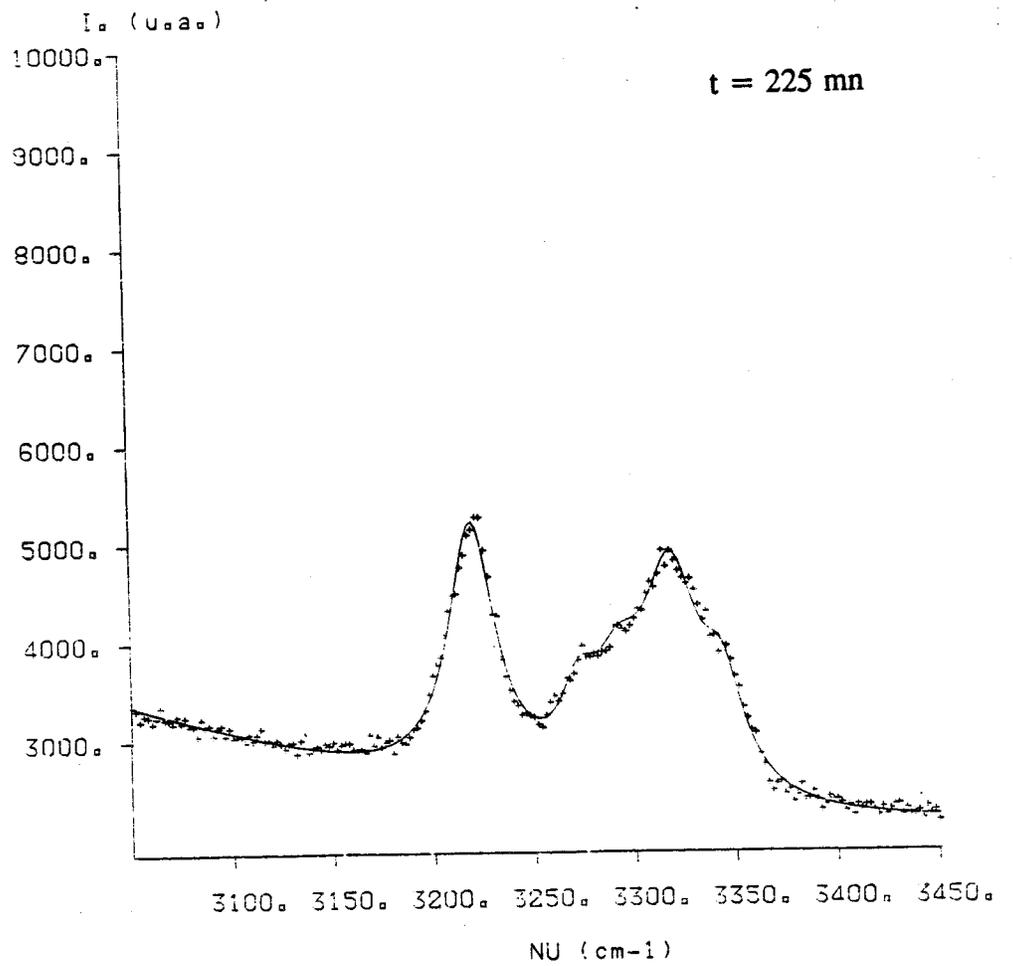
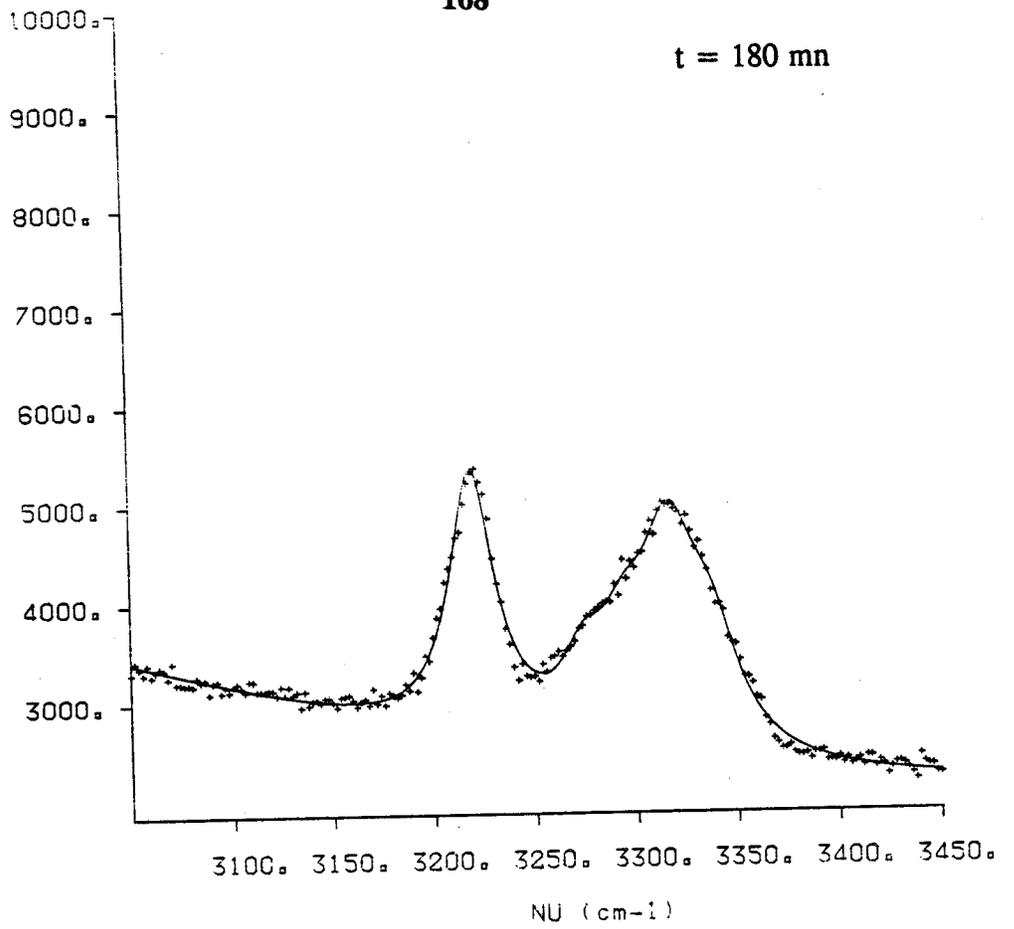
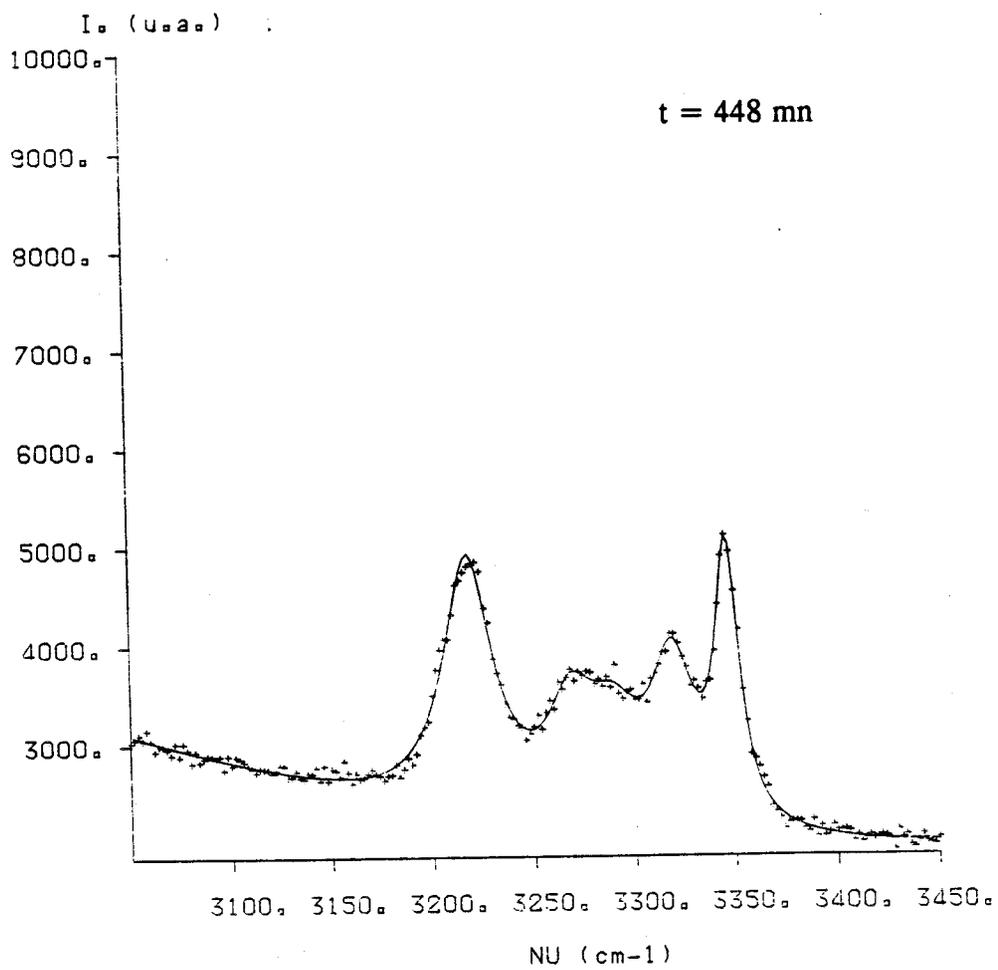
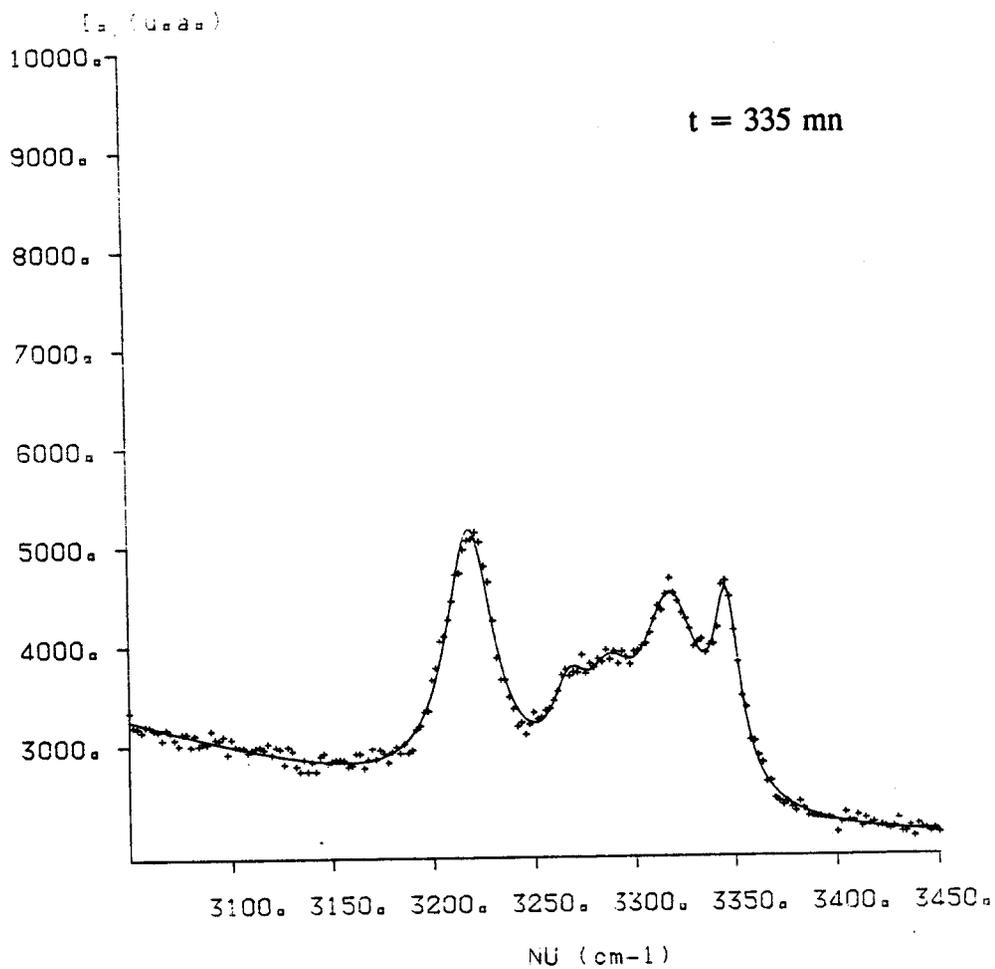


Fig III-34



*Fig III-35*

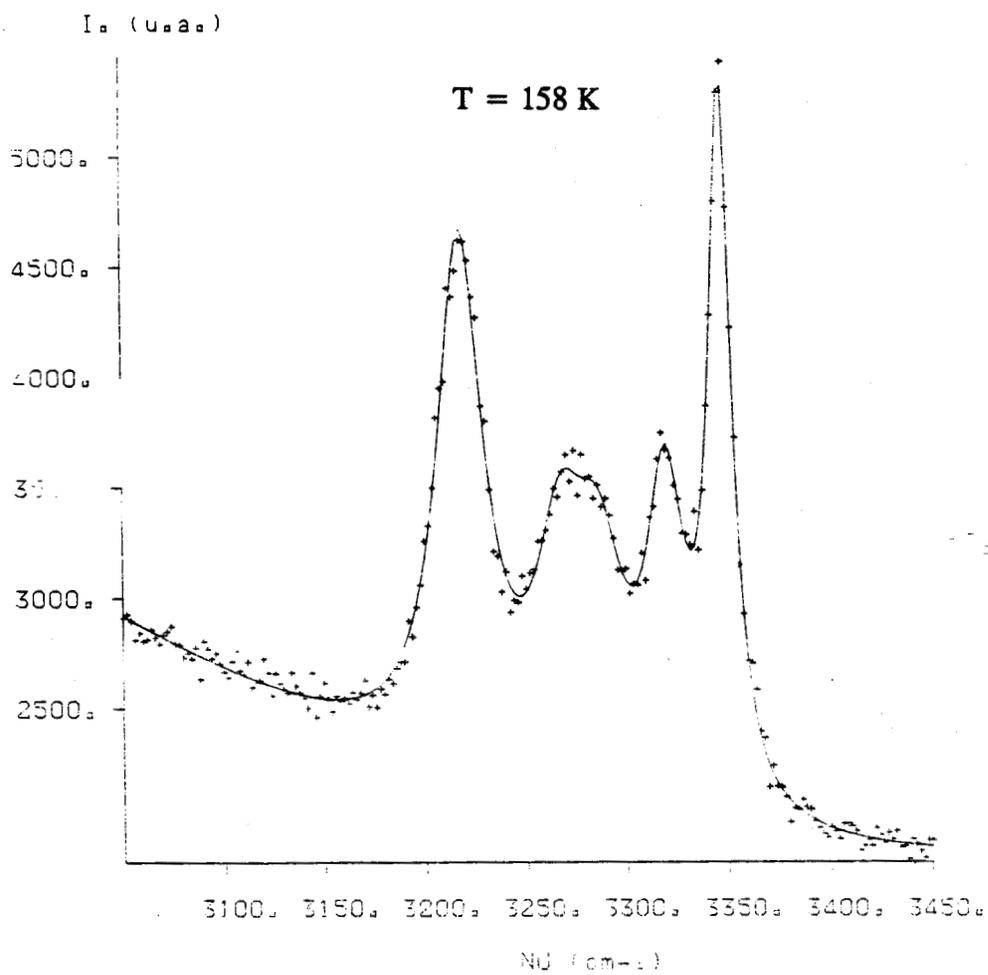
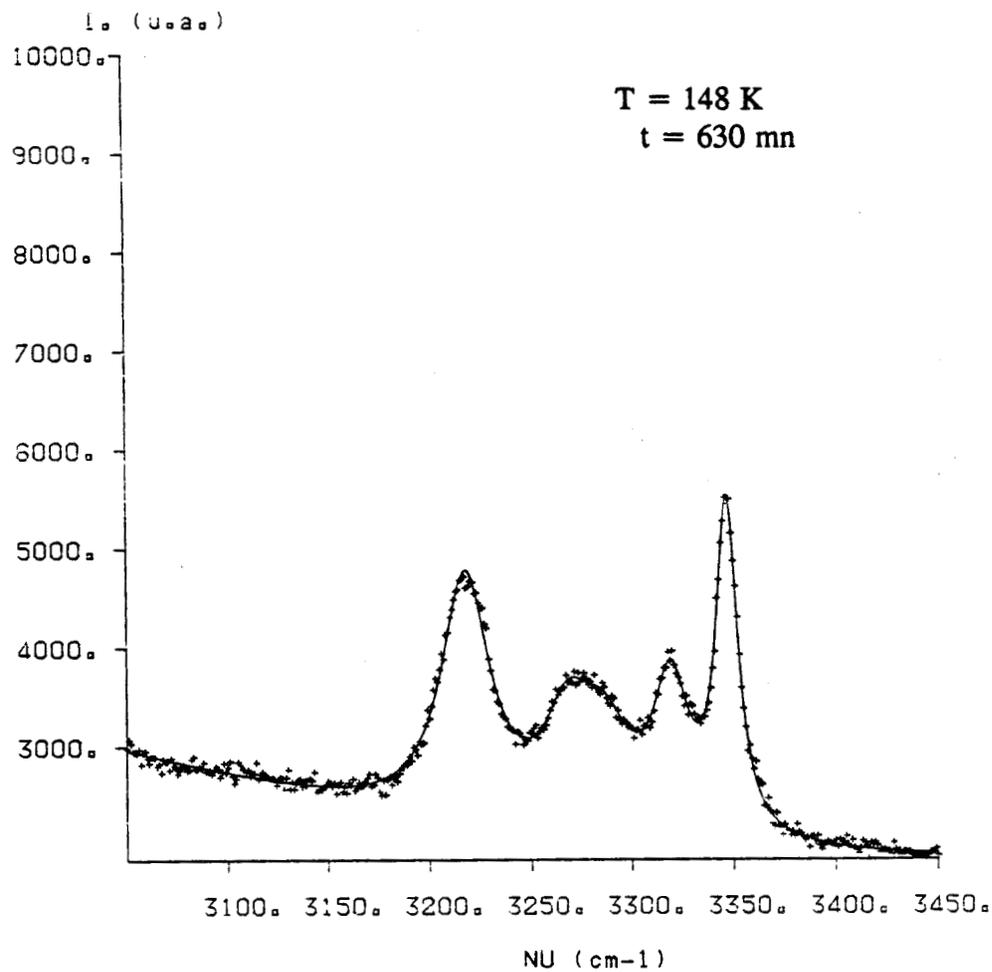


Fig III-36

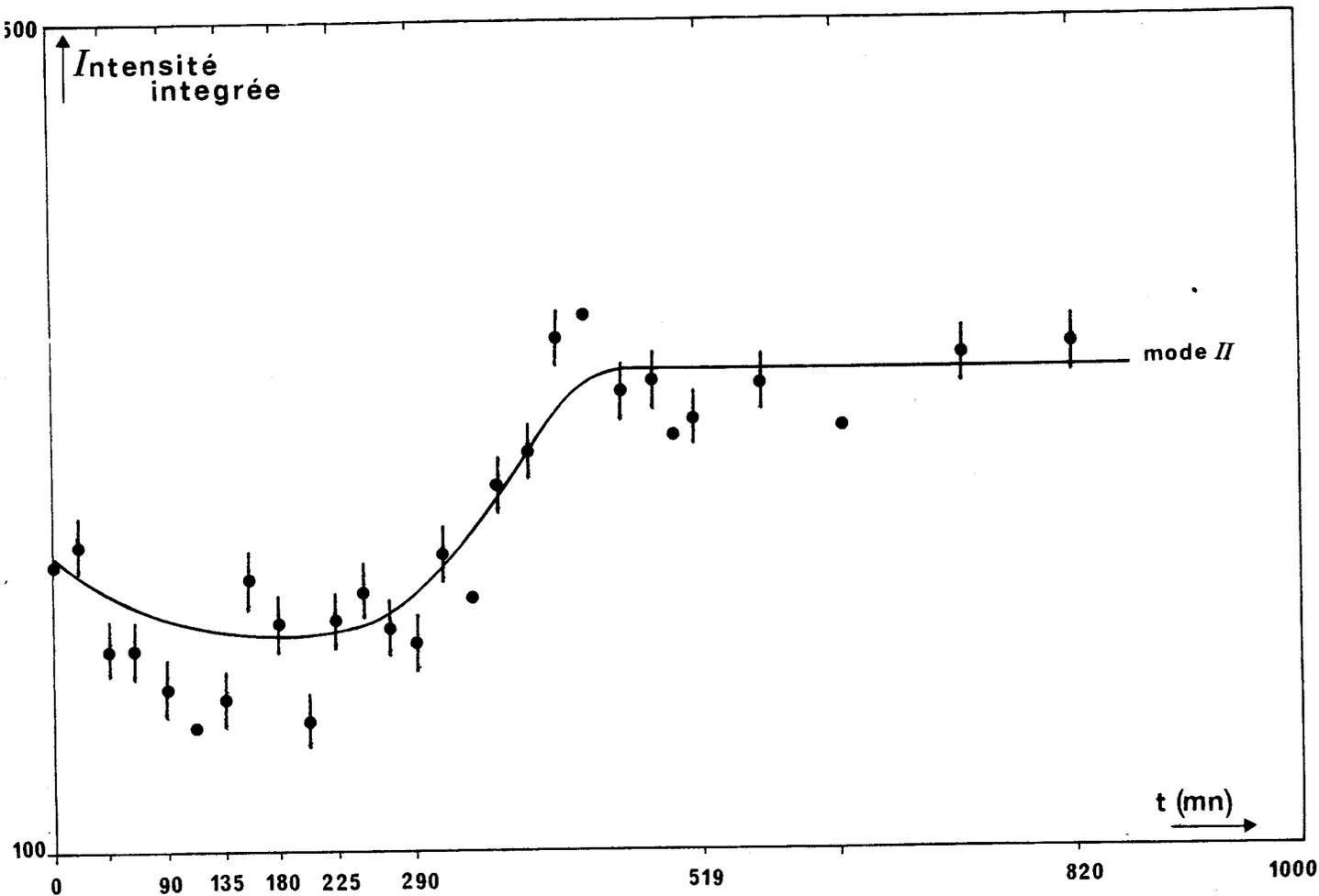


Fig III-37 : Evolution de l'intensité intégrée du mode II avec le temps à  $T = 148$  K.

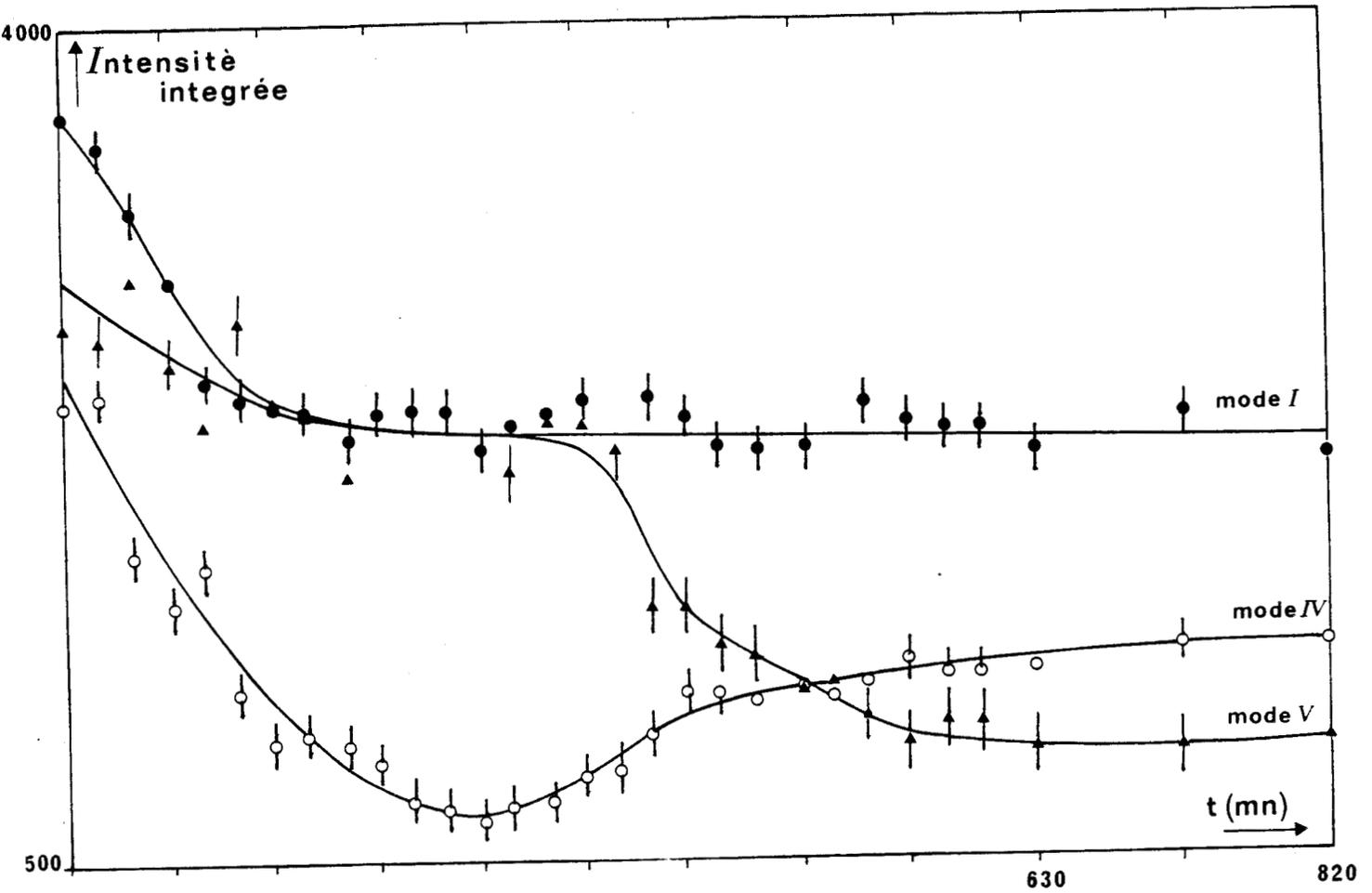


Fig III-38 : Evolution de l'intensité intégrée des modes I, IV et V avec le temps à  $T = 148$  K.

La figure III-39 représente l'évolution de la fréquence et de la largeur du mode n° 5 au cours de cette cinétique.

Il faut augmenter la température pour observer la transition de cet état intermédiaire vers la phase solide C2.

Cette transition comme on l'a indiqué précédemment se traduit par la disparition du mode à  $\nu = 3320 \text{ cm}^{-1}$  et l'apparition de l'autre mode à  $\nu = 3363 \text{ cm}^{-1}$ .

Cela montre que l'état vers lequel a évolué l'échantillon est probablement une nouvelle phase.

#### ii) Trempe à $T = 143 \text{ K}$

dans ce cas, on remarque la même évolution que dans le cas précédent, mais la cinétique de transformation est beaucoup plus rapide (Fig III-40 et 41) .

En effet, il suffit de seulement 100 minutes environ pour constater clairement la modification de la forme du spectre alors que la transformation totale se produit après seulement 200 minutes .

Cette expérience montre l'importance de la température à laquelle on fait la trempe . L'évolution au cours de cette cinétique de l'intensité intégrée des différents modes est représentée dans les figures III-42 et 43 .

Ainsi plus la température de trempe est basse plus la cinétique de transformation est lente.

#### b) Monohydrate d'hydrazine : $(\text{N}_2\text{H}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ . [28 et 40]

On a vu en A.E.D que pour le monohydrate d'hydrazine, la transition vitreuse a lieu à une température différente de celle du mélange  $(\text{N}_2\text{H}_4)_{0.45}(\text{H}_2\text{O})_{0.55}$  .

Aussi a-t-on procédé à des cinétiques de transformation à des températures plus élevées que dans le cas précédent.

La trempe a été effectuée de l'ambiante à  $T = 123 \text{ K}$ .

On a suivi l'évolution du spectre Raman en fonction du temps à deux températures différentes qui sont respectivement :  $T = 166 \text{ K}$  et  $T = 153 \text{ K}$  .

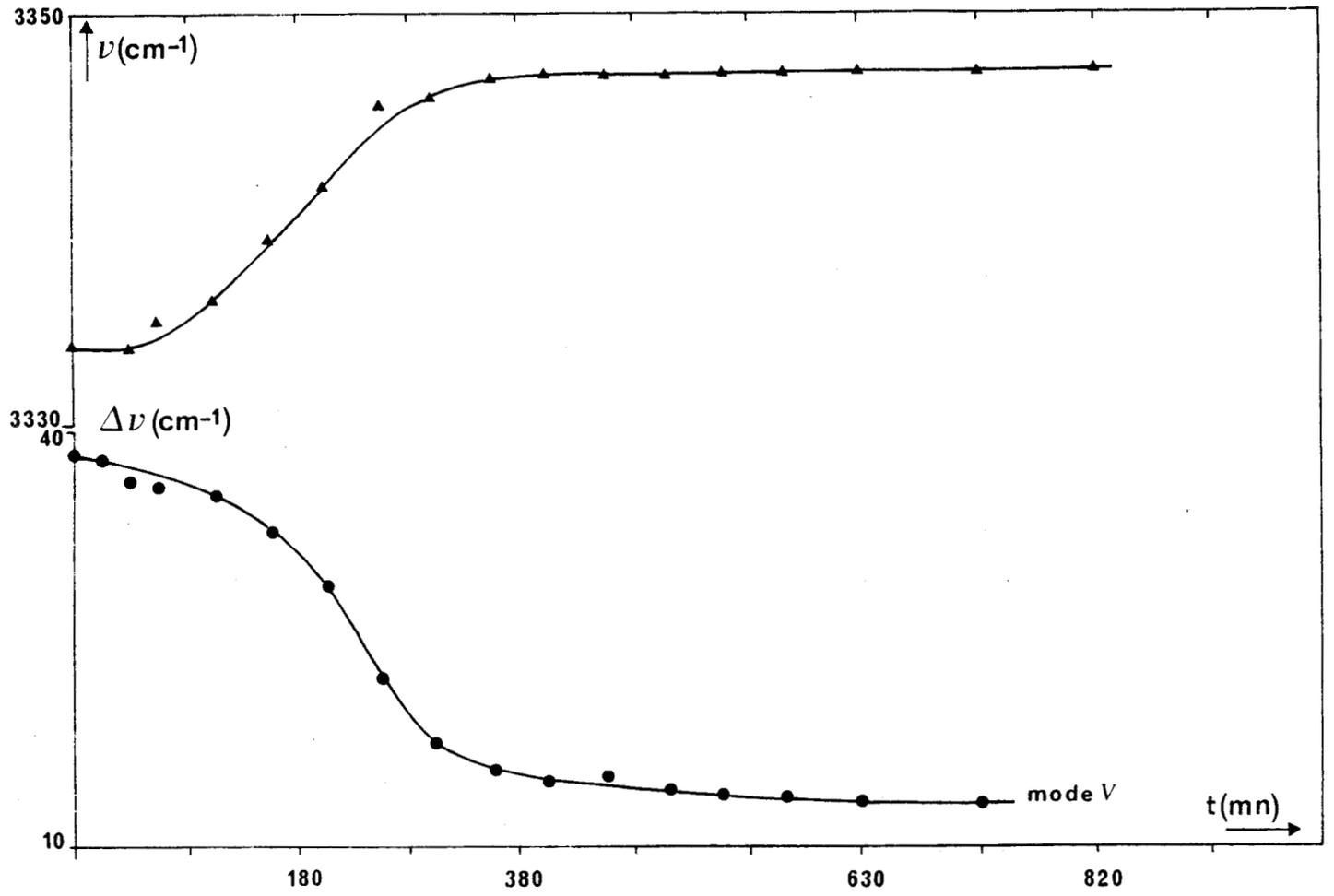
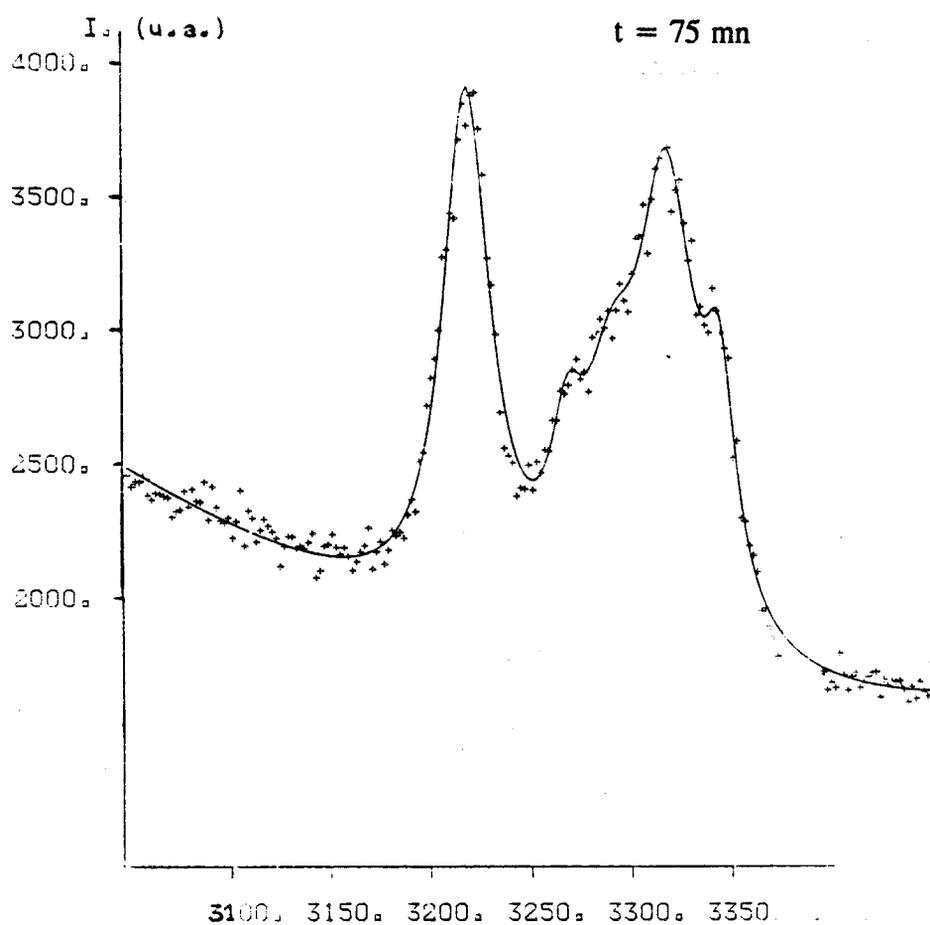
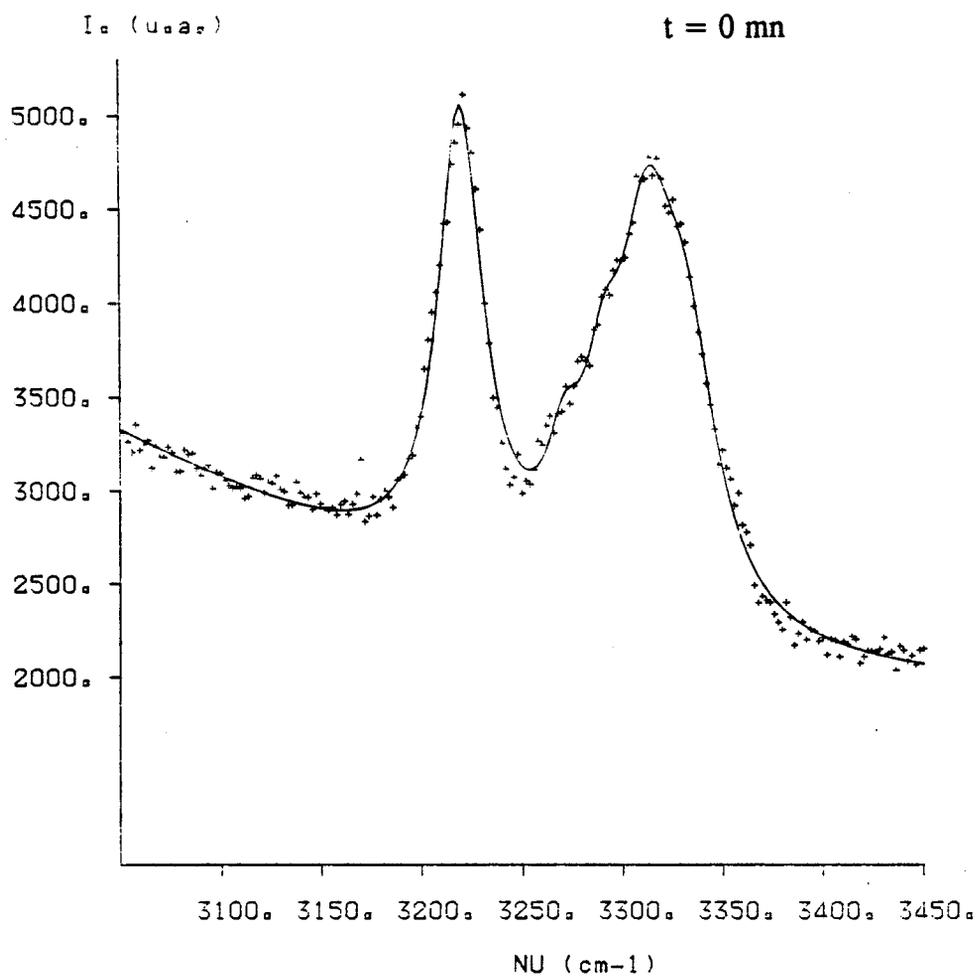
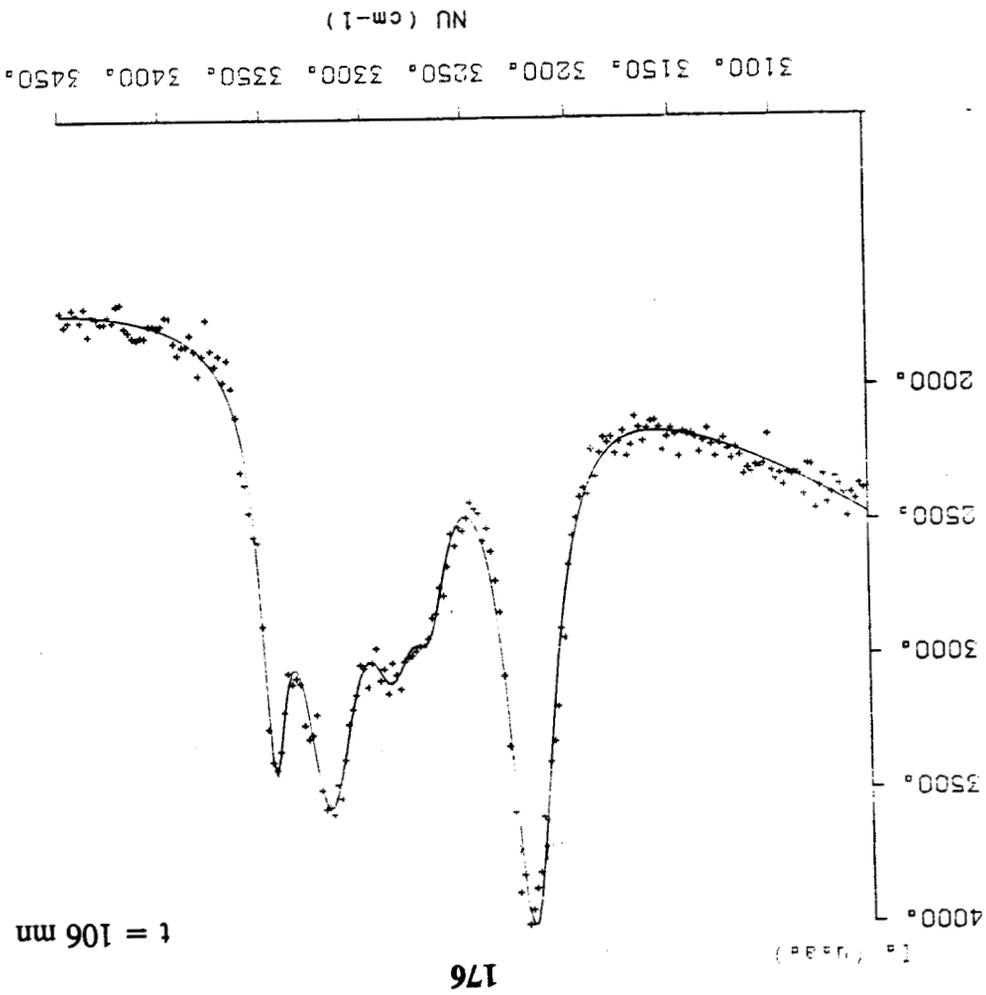
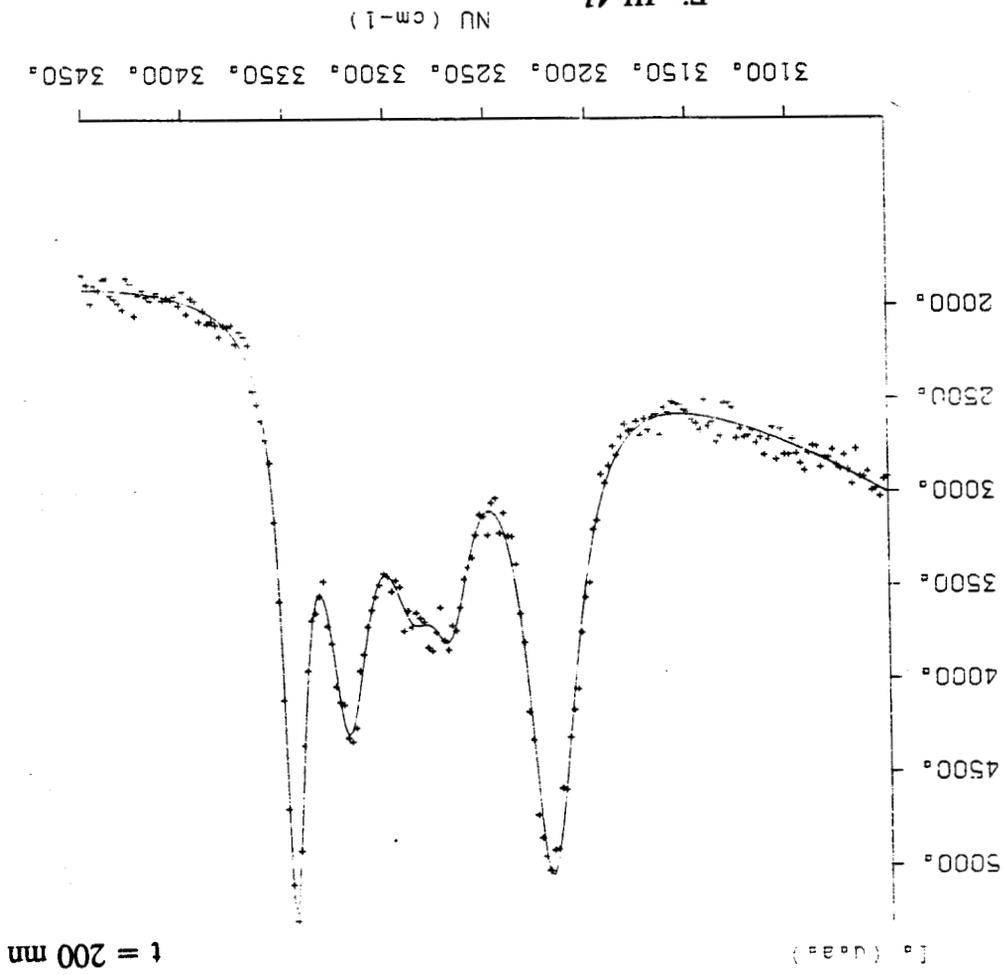


Fig III-39 : Evolution de la fréquence et de la largeur à mi-hauteur du mode V avec le temps à  $T = 148$  K



*Fig III-40* : Trempe à  $T = 143$  K puis réchauffement et cinétique à  $T = 148$  K

Fig III-41



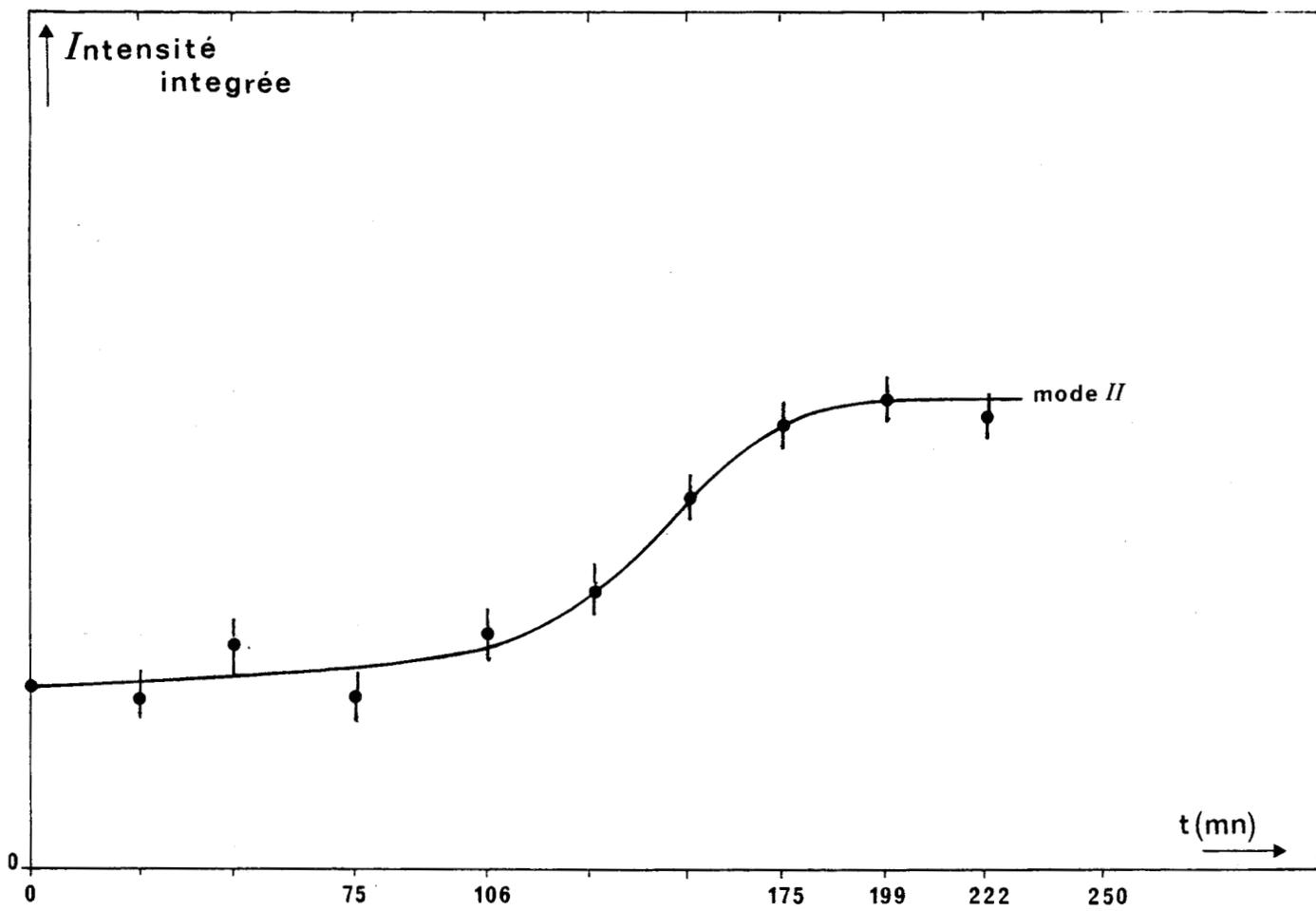


Fig III- 42 : Evolution de l'intensité intégrée du mode II avec le temps à  $T = 148$  K

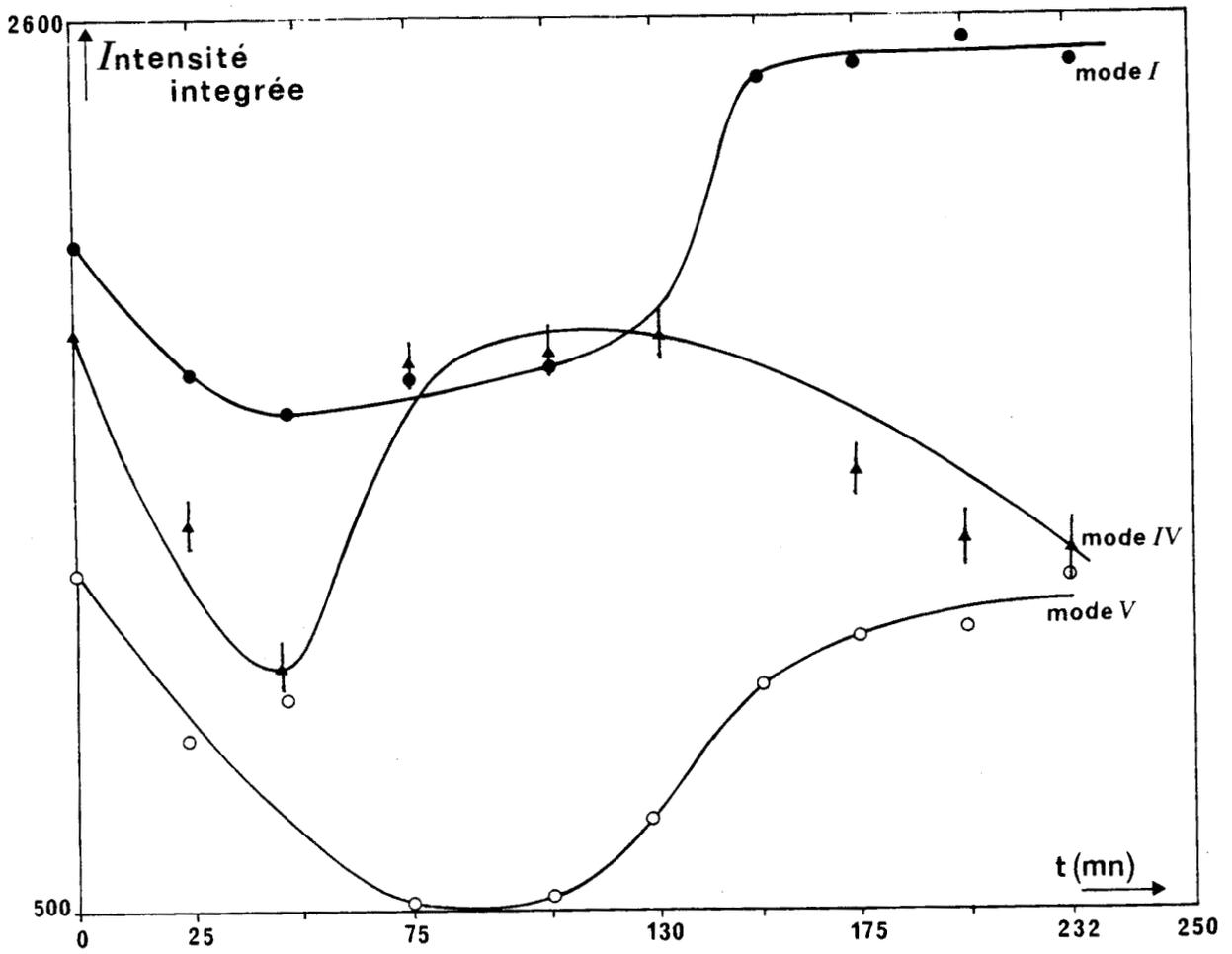


Fig III- 43 : Evolution de l'intensité intégrée des modes I, IV et V avec le temps

**i) T = 166 K**

La cinétique semble être rapide (*Fig III-44 , 45 et 46*) puisqu'après seulement 68 minutes, on observe une modification nette du spectre dans la gamme de fréquence 3000-3450  $\text{cm}^{-1}$ .

Cette modification se poursuit rapidement et en 85 minutes la forme globale stable est atteinte.

Les transformations qui suivent auront lieu au niveau des intensités mais la forme du spectre reste inchangée.

Le spectre présente quatre raies et la deuxième comporte deux composantes.

Cette expérience montre que cette température est vraisemblablement trop haute pour y effectuer des cinétiques car la vitesse de transformation est trop rapide ne permettant pas de suivre l'évolution du spectre en fonction du temps dans de bonnes conditions .

Nous avons alors choisi la température  $T = 153 \text{ K}$  pour suivre plus lentement les transformations de phases susceptibles de se produire.

**ii) T = 153 K**

On remarque en effet que la vitesse de transformation à cette température est beaucoup plus lente (*Fig III- 47 et 48*) puisqu'il a fallu 470 minutes pour observer une première modification de la forme du spectre et donc de l'état de l'échantillon.

Le spectre continue à se structurer pendant à peu près 200 minutes pour aboutir à une forme plus stable où l'on distingue nettement la présence de cinq modes de vibration .

Les enregistrements ultérieurs montrent uniquement des modifications au niveau des intensités.

Ainsi, à la fin de la cinétique, on obtient un spectre où premier et cinquième mode sont plus intenses que les autres.

Arrivé à ce stade, le spectre demeure identique et devient insensible au paramètre temps.

Ce stade une fois atteint, on a commencé à augmenter la température pour voir à quel moment le monohydrate d'hydrazine allait transiter vers une autre phase.

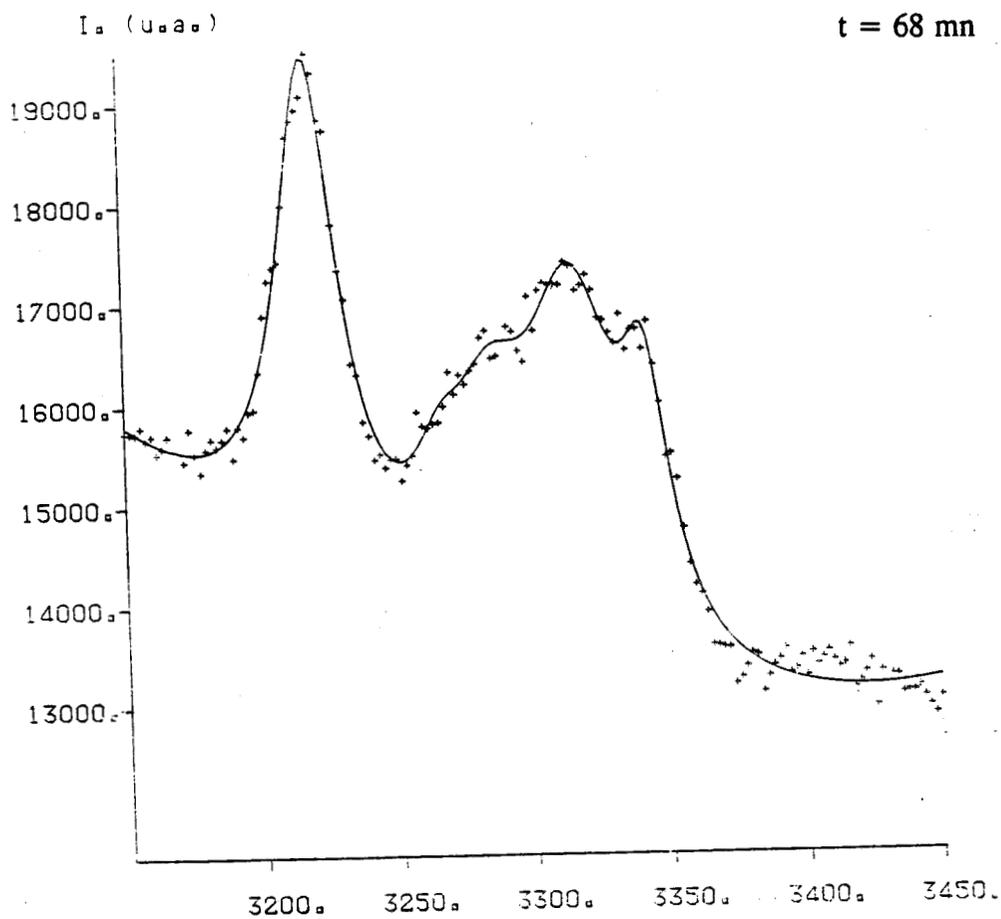
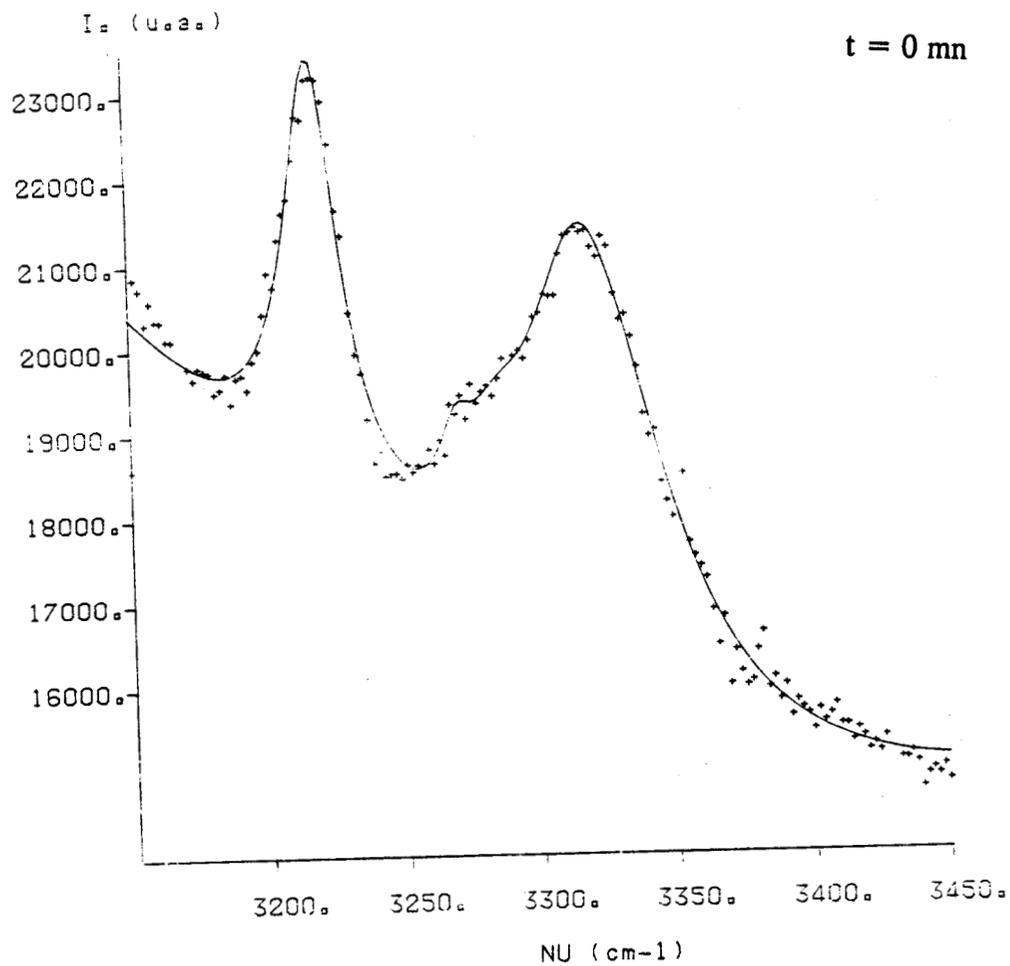


Fig III-44 : Cinétique à  $T = 166$  K après trempe à  $T = 123$  K du monohydrate

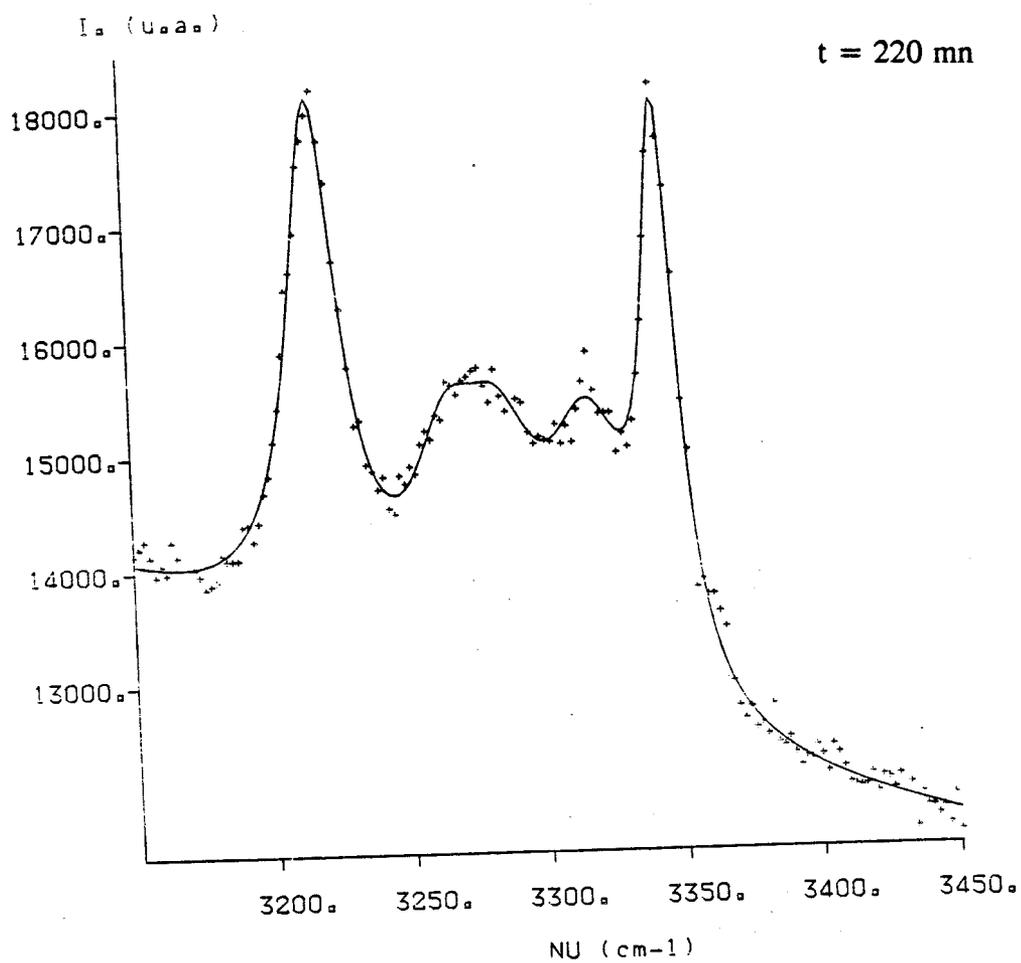
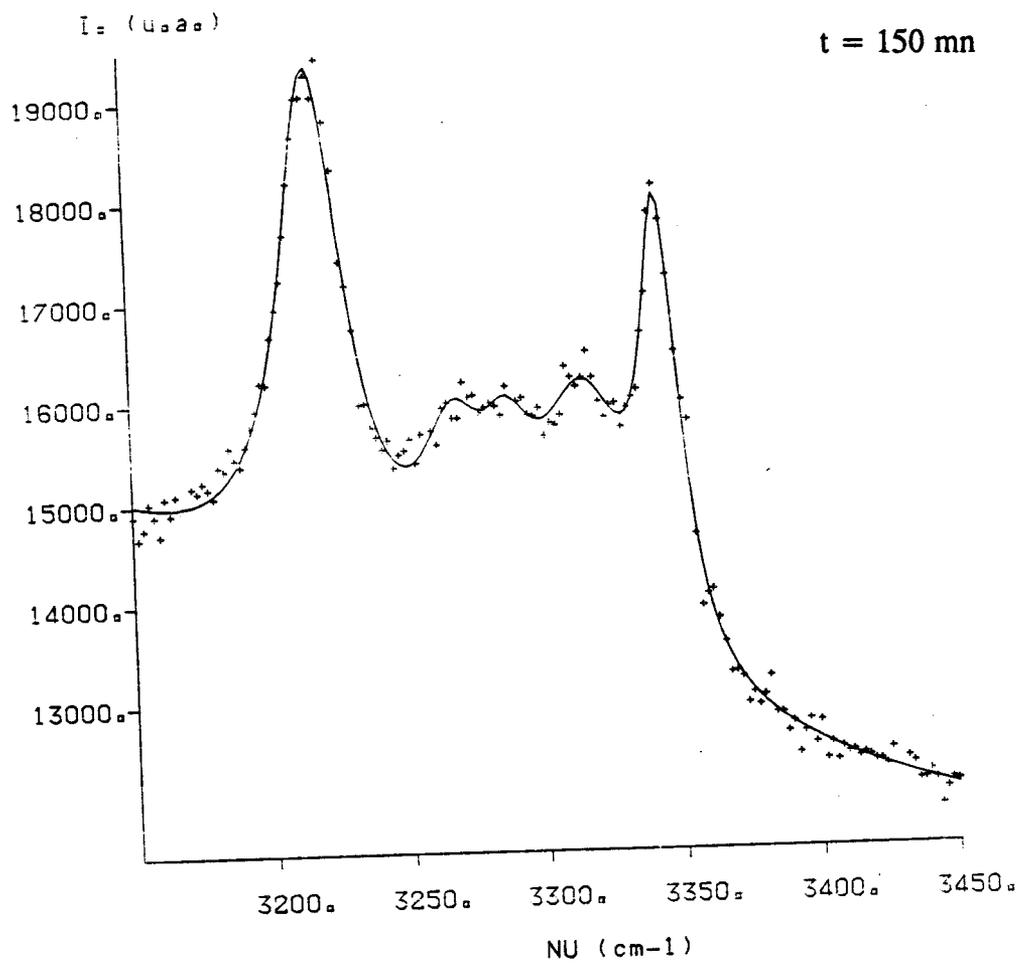


Fig III-45

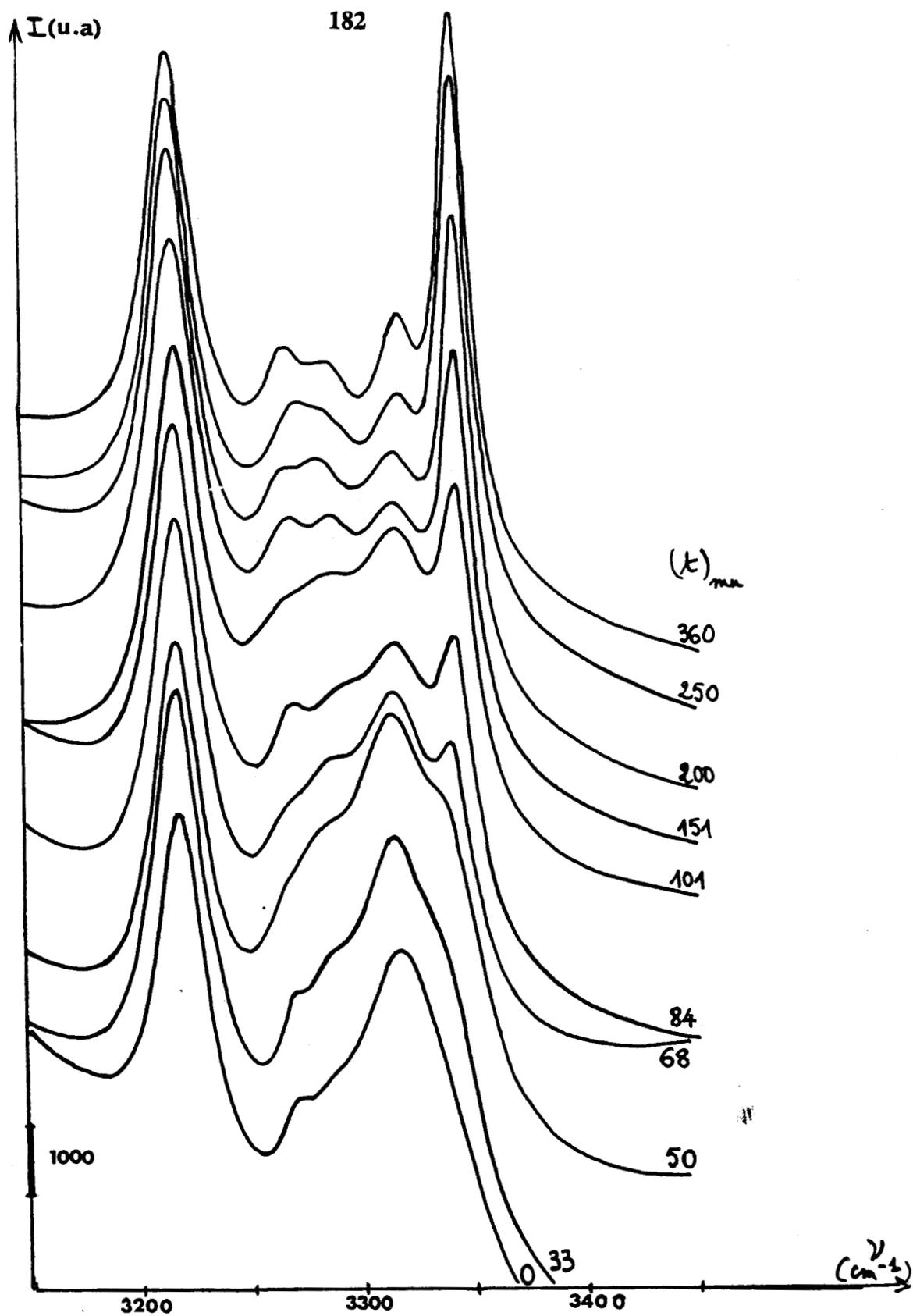


Fig III-46 : Cinétique de transformation à  $T = 166$  K après trempe à  $T = 123$  K

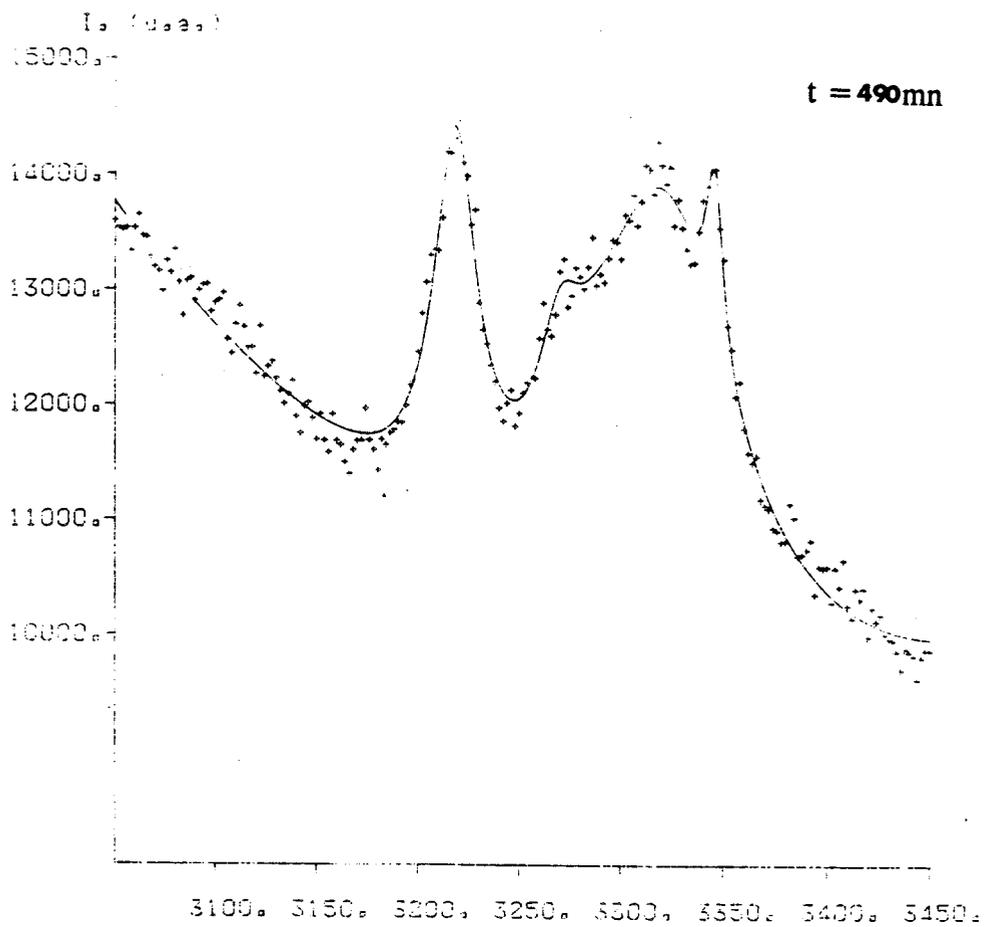
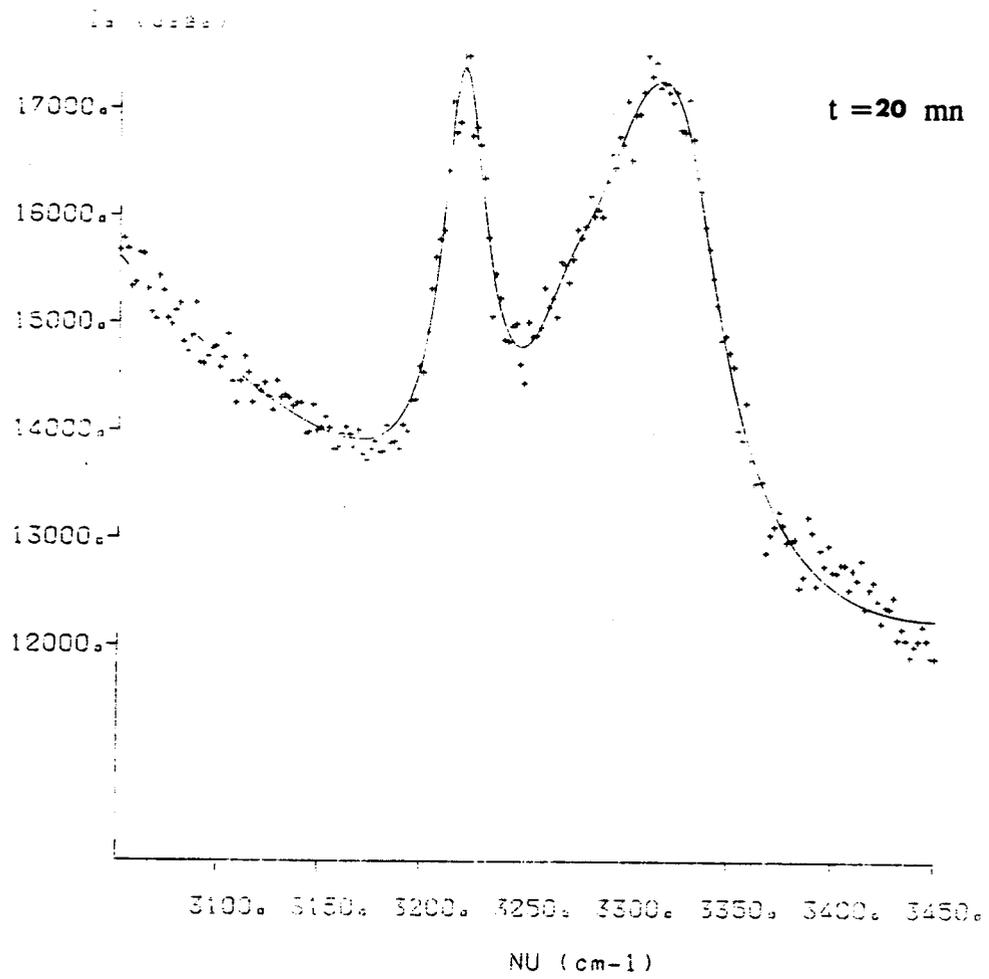


Fig III-47 : Cinétique de transformation à  $T = 153$  K après trempe à  $T = 123$  K

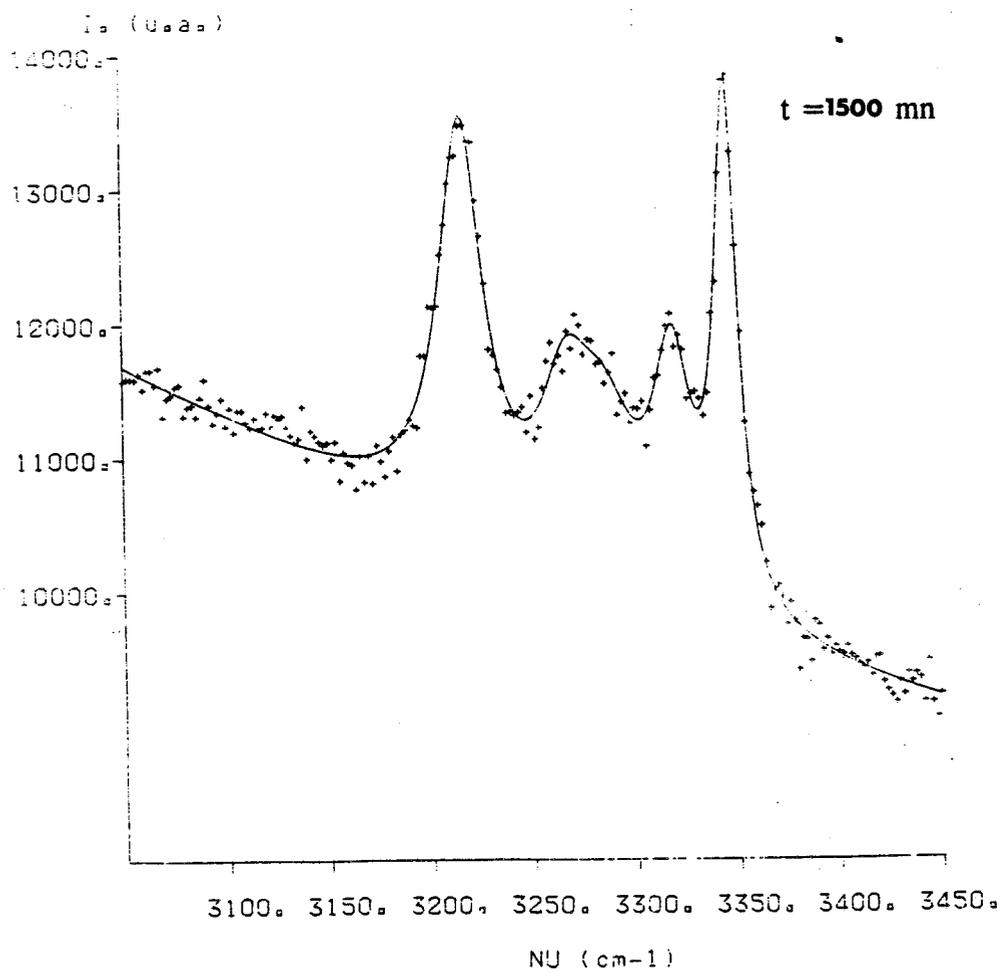
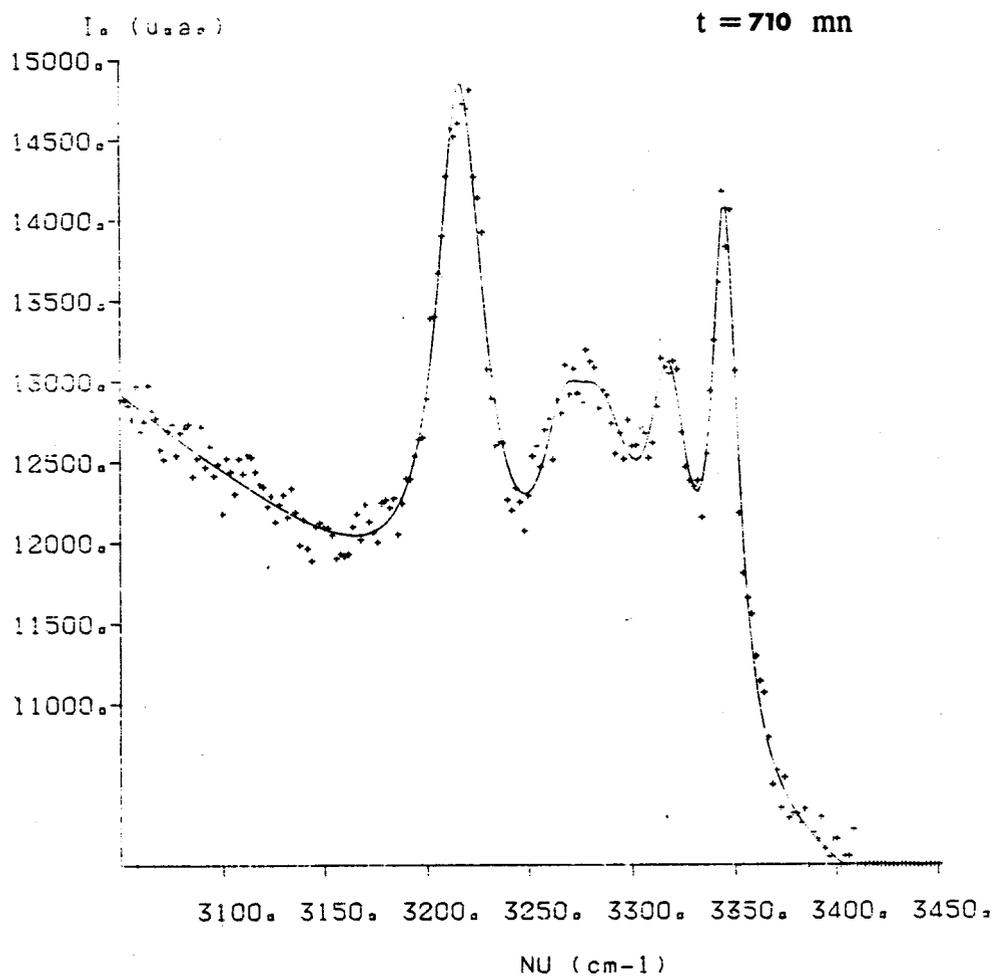


Fig III-48

Aux températures respectives  $T = 158, 163$  et  $166$  K, on note une faible diminution de l'intensité du quatrième pic à la fréquence  $\nu = 3320$   $\text{cm}^{-1}$ .

A  $T = 172$  K, on note la disparition brusque de ce pic et, comme précédemment, l'apparition du mode à  $\nu = 3363$   $\text{cm}^{-1}$  qui caractérise la phase solide C2 du monohydrate d'hydrazine (*Fig III-49 et 50*).

Dans le cas du monohydrate d'hydrazine comme pour le mélange  $(\text{N}_2\text{H}_4)_{0.45}(\text{H}_2\text{O})_{0.55}$  toutes les modifications observées et signalées n'affectent que peu le premier mode à  $\nu = 3218$   $\text{cm}^{-1}$  sauf de faibles variations de l'intensité et l'essentiel des transformations a surtout lieu dans la région  $3250-3450$   $\text{cm}^{-1}$ .

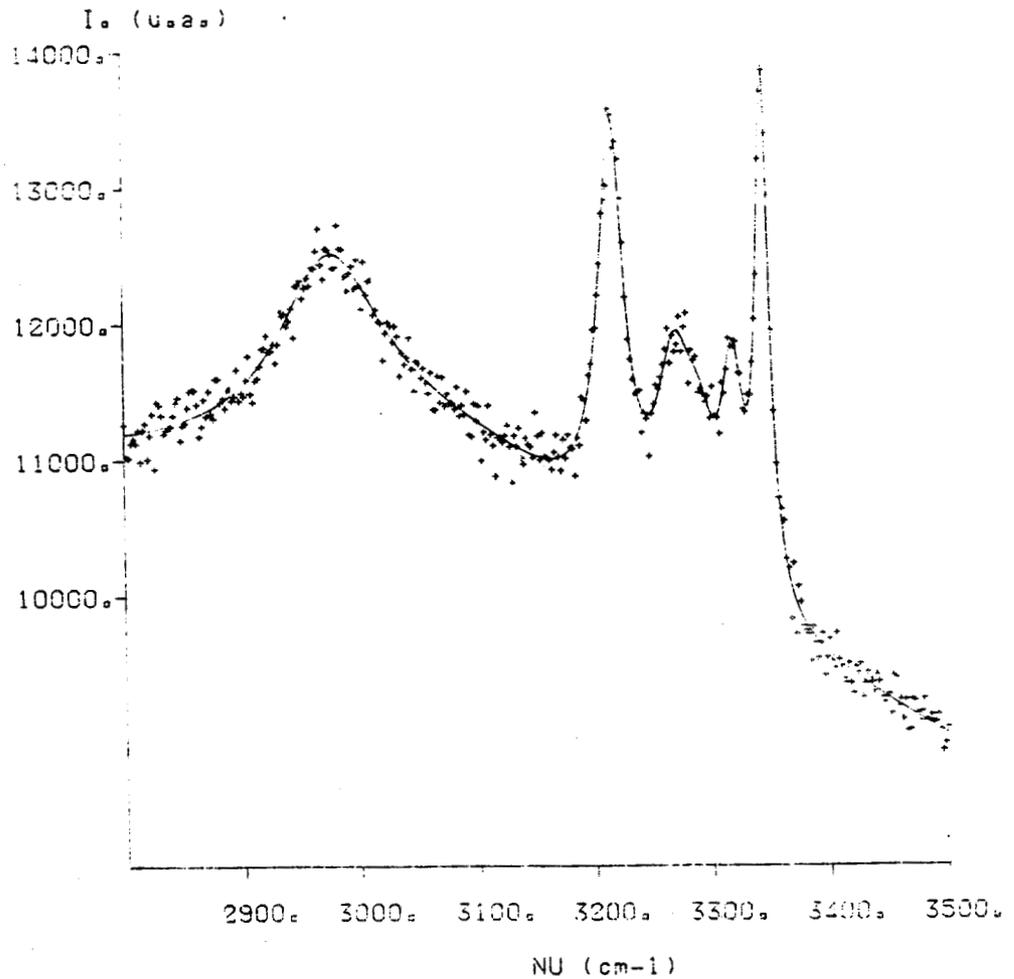
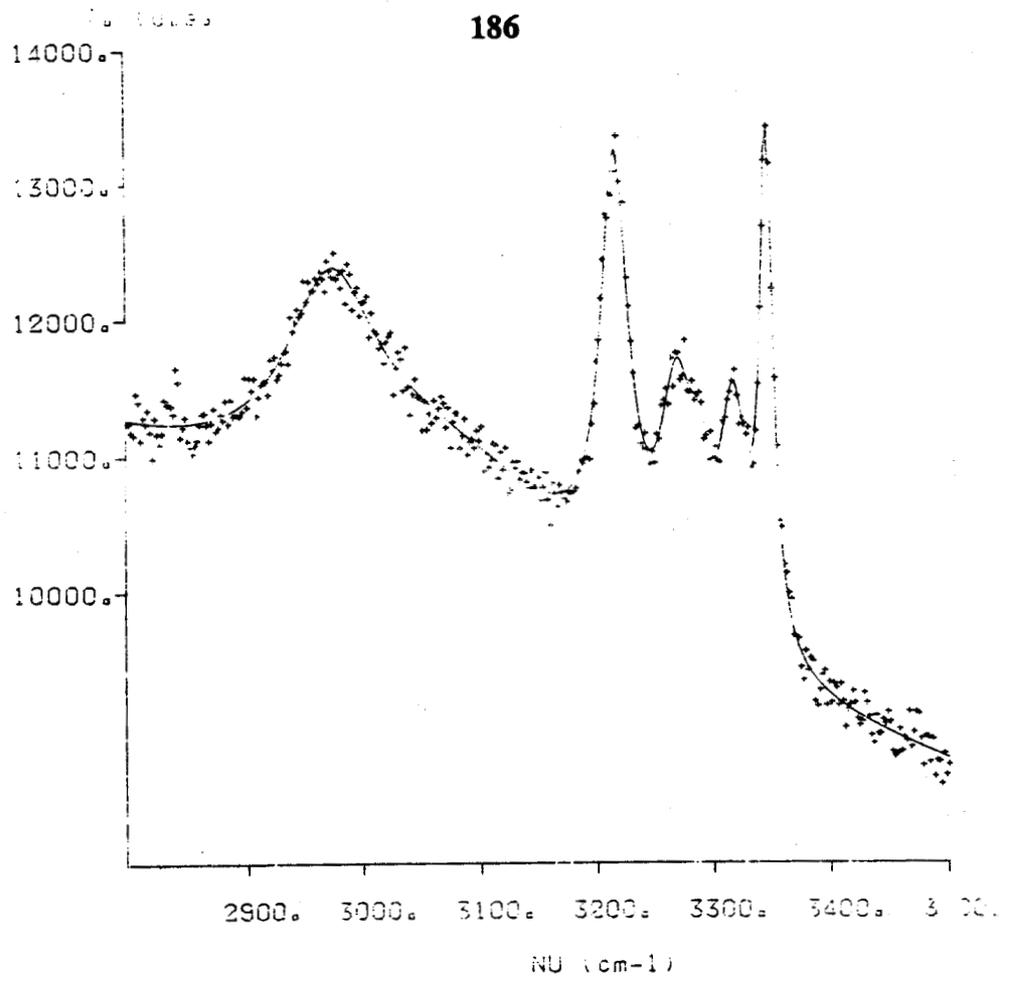


Fig III-49 : Réchauffement après cinétique,  $T = 158\text{ K}$  (haut) et  $T = 163\text{ K}$  (bas)

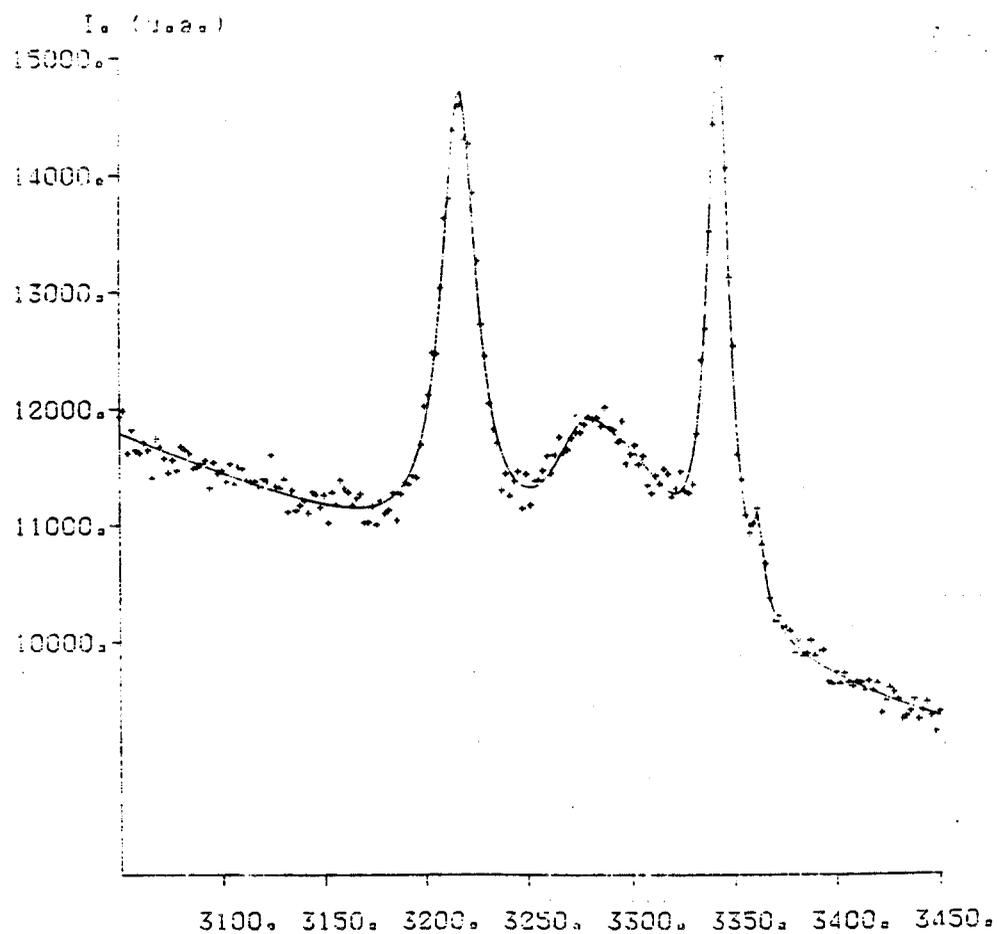
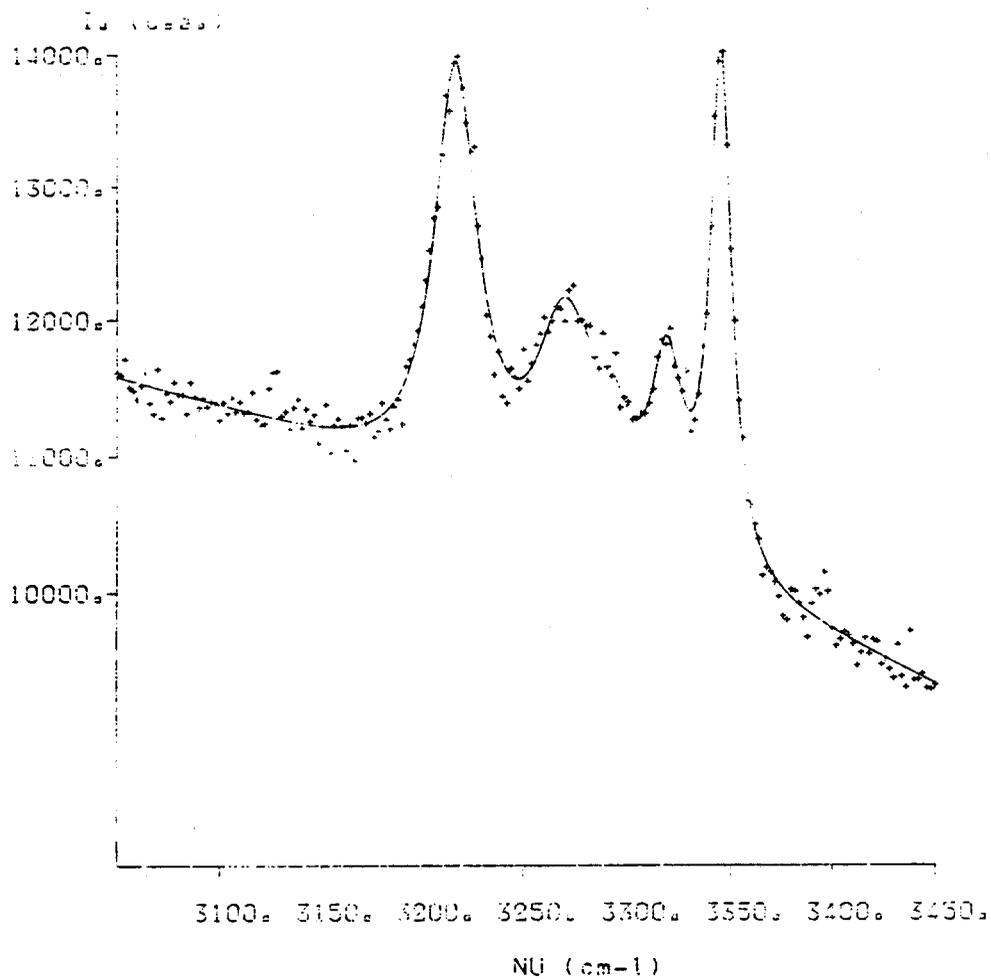


Fig III-50 : Suite du réchauffement , T = 166 K (haut) et T = 172 K (bas)

### C) CONCLUSION 3 :

Ce travail a permis de confirmer et d'attribuer la plupart des différentes phases observées en A.E.D. En plus de l'hydrazine pure servant de référence, l'étude a porté sur les composés :  $x=0.5$  et  $0.45$  mole en hydrazine.

Une étude générale a été entreprise sur ces trois composés dans les phases liquide, solide et trempé. La connaissance détaillée des spectres complets est essentielle à la caractérisation des différentes phases et à la compréhension des études faites en A.E.D qui mettaient en évidence des transformations de phases jusqu'alors inconnues dans ce système binaire.

On a mis en évidence l'existence des modifications caractéristiques dans la partie du spectre Raman au delà de  $2900\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations d'allongement de type OH et NH. L'analyse des différentes signatures Raman montre bien que, pour les mélanges étudiés, ce sont toujours les mêmes solides qui apparaissent.

Pour l'hydrazine pure aucune phase vitreuse n'a été observée par trempé rapide du liquide. La phase solide est monoclinique.

Pour les mélanges de composition  $x = 0.45$  et  $0.5$ , on note au refroidissement l'existence de deux transitions de phase : phase liquide - phase solide C1 - phase solide C2. Ces deux transitions sont caractérisées par des modifications nettes du spectre Raman. Il est certain, que la phase C2 est la phase stable trigonale du monohydrate. Le spectre de cette phase se caractérise essentiellement par le fort glissement vers les basses fréquences des raies de vibrations OH et par l'apparition d'une raie fine à une fréquence de  $3363\text{ cm}^{-1}$ . La phase C1 ne peut être obtenue en réchauffement puisqu'on n'observe pas la transition : C2-C1.

On remarque également la possibilité d'avoir une phase vitreuse par trempé rapide du liquide et un "cristal vitreux" par trempé rapide de la phase C1. Cette remarque est d'autant plus importantes dans la mesure où elle donne des indications sur la nature probable de la phase C1 qui est une phase solide probablement à désordre orientationnel.

Le réchauffement à partir de la phase vitreuse montre l'existence de phase intermédiaires : phases vitreuse - phase Co' - phase C2. Le spectre Raman de la phase Co', caractérisé par l'apparition d'une raie nouvelle à  $3320\text{ cm}^{-1}$  (donc par l'existence probable d'un nouveau mode de vibration), est différent de celui des autres phases. Comme la phase Co' s'obtient après cinétique à une température voisine de  $T_g$ , on peut conclure qu'il s'agit d'une nouvelle phase correspondant à une restructuration du solide.

On peut maintenant mieux comprendre la grande différence des structures du monohydrate déterminées par Zocchi et al [13] et R. Liminga [14]. En effet, la structure résolue par Zocchi était celle de la phase C1, cubique à faces centrées, alors que la structure donnée par Liminga était celle de la phase C2, trigonale.

Si la transition de phase signalée par Zocchi n'a été confirmée ni par Liminga ni par notre étude de structure, c'est par ce que dans les deux cas, cette recherche de confirmation a été faite en réchauffement. Or nous avons montré que cette transition n'est observée qu'au refroidissement.

# **Conclusion**



Le but qui m'avait été fixé au départ de ce travail de thèse était d'apporter une contribution à une meilleure connaissance des propriétés physiques des mélanges hydrazine-eau en élargissant l'étude au plus grand nombre possible de valeurs de la fraction molaire  $x$  en hydrazine.

Une étude exhaustive étant évidemment impossible, il a été nécessaire de se fixer assez vite un certain nombre d'objectifs prioritaires.

Meilleure connaissance de l'hydrazine, du monohydrate d'hydrazine (composé défini) et du tétrahydrate d'hydrazine du point de vue thermodynamique et/ou du point de vue cristallographique; connaissance des transformations de phases observées sur plusieurs mélanges et pour différents traitements thermiques; existence éventuelle et conditions d'obtention des phases vitreuses; cinétiques de transformation vers des phases ordonnées... se sont rapidement imposés comme des objectifs intéressants et relativement accessibles.

La diffraction des rayons X, l'analyse enthalpique différentielle et la diffusion Raman sont des techniques expérimentales qui peuvent être mises en oeuvre sans difficulté au Laboratoire.

Dans ce mémoire, j'ai limité ma présentation aux résultats obtenus sur quelques mélanges hydrazine-eau en utilisant les trois techniques indiquées ci-dessus qui sont celles ayant donné les résultats les plus nombreux et les plus fiables.

Il n'en est pas moins vrai que, face à un certain nombre de problèmes, nous avons fréquemment envisagé ou même cherché à obtenir des solutions en faisant appel à d'autres techniques: RMN, absorption IR, mesures d'indices optiques, interférométrie ultrasonore, relaxation diélectrique...

Ce sont souvent des difficultés expérimentales (étalonnage précis en température et réalisation de trempes rapides dans un cryostat à conduction, agressivité des mélanges étudiés sur les fenêtres d'un spectro IR ou sur le verre spécial d'un prisme de Dove, hygroskopie importante des échantillons utilisés à l'air libre, pollution quasi immédiate des échantillons par contact avec toute partie métallique d'une cellule ultrasonore ou diélectrique, forte variation de masse volumique entre hydrazine liquide et solide...) qui, ajoutées au temps nécessaire pour créer ou modifier les équipements, ont limité la portée de ces tentatives nombreuses.

Dans les domaines retenus, j'ai rappelé que plusieurs études antérieures existaient mais qu'elles étaient anciennes et parfois incomplètes. L'état solide n'avait en particulier été étudié que du point de vue cristallographique.

Cela nous a conduit à reprendre certaines études pour en améliorer la précision et pour les compléter si nécessaire.

Il a aussi paru utile parfois d'effectuer des études systématiques permettant une meilleure connaissance des mélanges étudiés. Un effort particulier a été fait pour mieux connaître les phases solides des mélanges étudiés.

En diffraction des rayons X, j'ai fait mention des résultats les plus intéressants qui ont été obtenus et indiqué que l'étude apportait de nouvelles informations sur les phases solides de l'hydrazine et du monohydrate d'hydrazine.

Pour l'hydrazine, la structure trouvée est différente de celle publiée dans la littérature. La différence n'est cependant pas due à des erreurs qui auraient été commises par les auteurs précédents; avec la précision des techniques dont ils disposaient, ils ne pouvaient pas proposer une autre solution au problème. Cette différence vient du fait que la liaison N-N ne se trouve pas dans le plan miroir du groupe spatial proposé  $P2_1/m$  mais elle est inclinée d'un angle de + ou -  $4.12^\circ$  par rapport à la direction c et donc le paramètre de la maille doit être doublé dans la direction cristallographique a. Cette structure a été résolue à 150 K et conduit à un système monoclinique  $P2_1/a$  ( $Z = 4$ ). Les liaisons hydrogènes engagées dans cette structure sont relativement faibles.

Pour le monohydrate d'hydrazine la structure a été pour l'essentiel confirmée. Ainsi, le monohydrate cristallise dans un système trigonal  $P3_121$ , la maille est hexagonale et contient trois molécules. On note un arrangement hélicoïdal des molécules d'eau et d'hydrazine le long de la direction cristallographique c. Les liaisons hydrogènes engagées par les molécules d'eau et d'hydrazine entre elles sont fortes. Chaque hélice du réseau est liée à six hélices voisines par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes plus faibles que les précédentes.

Dans les deux cas, une nouvelle étude a beaucoup apporté à la connaissance de la conformation moléculaire, des positions atomiques dans le réseau cristallin, des distances entre atomes et des liaisons hydrogènes. Pour ce type de molécule qui comporte beaucoup d'atomes d'hydrogène, cette amélioration est essentielle. Pendant la rédaction de ce mémoire, d'autres résultats intéressants ont été obtenus en diffusion sur le diffractomètre à détecteur courbe du Laboratoire.

En analyse enthalpique différentielle, l'étude a permis une très bonne caractérisation des mélanges étudiés: domaine d'existence des différentes phases, influence des paramètres thermiques, transitions, phases vitreuses ...

Pour des mélanges de composition voisines de  $x = 0.5$ , au refroidissement, on note sur le thermogramme l'apparition de deux transitions de phase : la première correspond à la transition de la phase liquide vers une phase solide C1, cette transition ne peut être évitée, même en trempant le liquide qui transite au moins en partie vers C1. La seconde transition correspond à une transition solide-solide, de la phase C1 vers une phase stable C2. On constate que, pour des vitesses de trempe suffisantes, cette transition ne se produit plus.

Au réchauffement, on n'observe jamais la transition C2 vers C1.

Au réchauffement, après trempe rapide, on note l'apparition de trois transitions de phases : une transition vitreuse, une transition vers une phase Co' et une transition vers la phase stable C2.

Cette étude a été indispensable et complémentaire de celle faite en diffusion Raman pour la compréhension et l'interprétation des différentes transitions de phases.

En diffusion Raman, nous avons, dans un premier temps, repris et complété la détermination des modes internes de l'hydrazine; c'était un point de départ obligatoire destiné à servir de référence pour toute autre étude.

Il est intéressant de noter que cette étude a accessoirement permis de constater, à cause d'un important effet de fluorescence, la présence, dans le produit commercial que nous utilisons, d'une impureté entraînant des effets parasites inacceptables.

C'est par le développement de la collaboration avec nos collègues de Lyon que s'est résolu ce problème.

L'étude a ensuite porté sur les différentes transitions de phases observées en fonction de la fraction molaire en hydrazine et en fonction de différents traitements thermiques.

En phase liquide, les améliorations obtenues ont été relativement modestes; en phase solide, au contraire, les informations nouvelles se sont vite avérées essentielles à la compréhension d'études faites en AED ou en diffraction X et qui mettaient en évidence des transformations de phases ou l'apparition de phases nouvelles inconnues jusqu'alors dans ces systèmes binaires.

Un intéressant travail d'étude des cinétiques de transformation entre phases a enfin été effectué où l'on suit l'évolution en fonction du temps des raies d'élongation des liaisons N-H et O-H à une température proche de  $T_g$ , la température de transition vitreuse du mélange étudié.

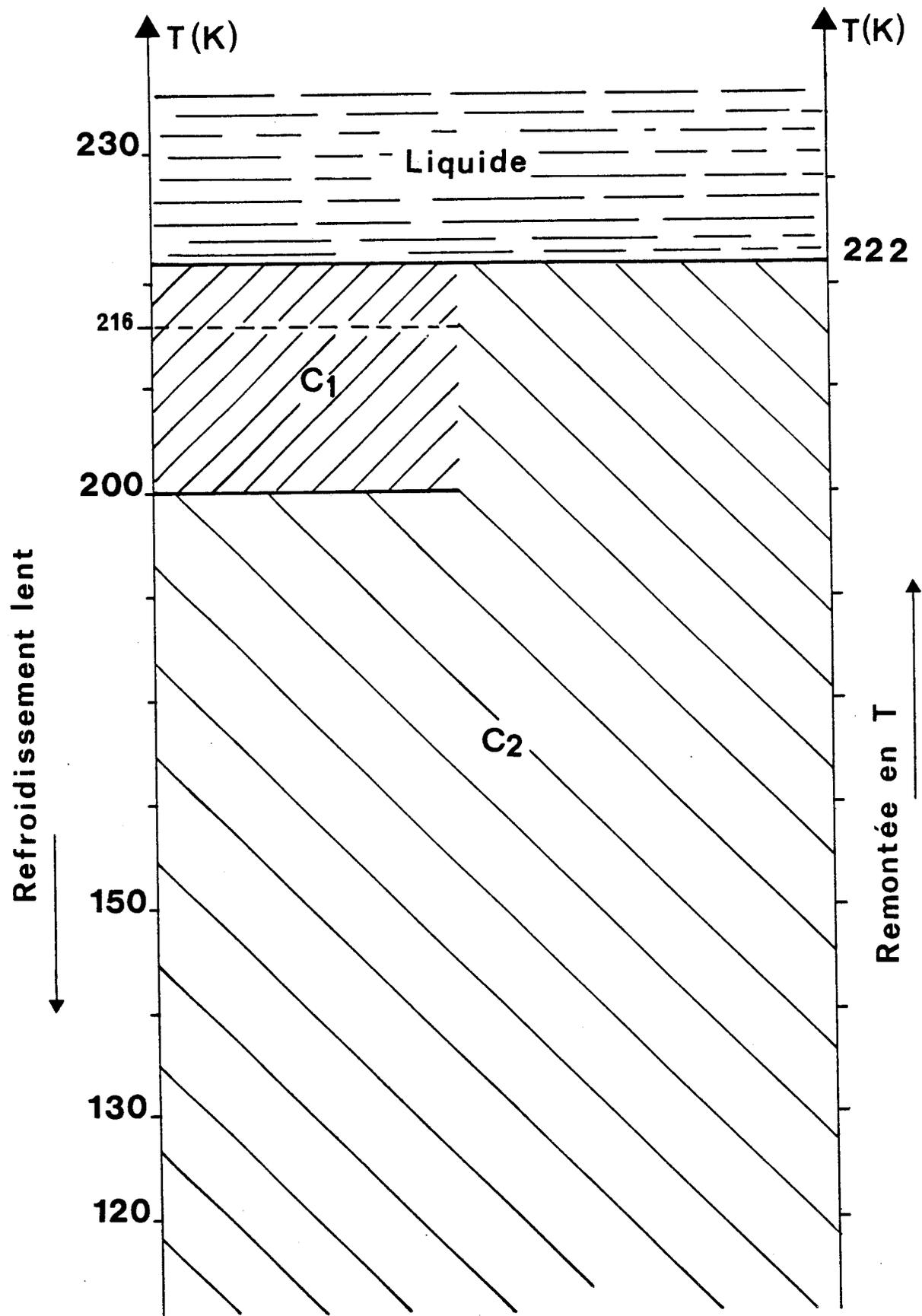


Figure IV-1 : Refroidissement lent suivi d'un réchauffement

Cette étude, à notre connaissance nouvelle avec la technique Raman, a été très fructueuse dans la mesure où elle s'est montrée en parfait accord avec celle faite en AED, permettant de bien caractériser les phases déjà connues et de confirmer l'existence de phases nouvelles.

En confirmant les différentes transitions de phases, elle a permis de mieux les comprendre, de mieux les reconnaître en suivant notamment l'évolution des raies Raman caractérisant les vibrations de valence de N-H et O-H.

La séparation en fonction de la température entre raies d'allongement N-H et raies d'allongement O-H, dans le monohydrate ou dans d'autres mélanges en phase solide, a été particulièrement bien mise en évidence.

Ceci permet alors une meilleure compréhension des transformations dans les mélanges et une meilleure précision des calculs de déconvolution des spectres sur ordinateur.

Les *figures IV-1* et *IV-2* récapitulent la succession des différentes phases observées dans le cas du monohydrate d'hydrazine.

La *figure IV-1* montre la succession des phases dans le cas d'un refroidissement lent (à gauche) suivi d'un réchauffement (à droite). Au refroidissement, la première transition : phase liquide - phase C1 se manifeste par l'apparition d'un pic endothermique en A.E.D et par la structuration du spectre Raman (glissement vers les basses fréquences des raies de vibration OH). La deuxième transition : phase C1 - phase C2 se traduit en A.E.D par un pic endothermique et en Raman par le glissement vers les basses fréquences des raies de vibration OH et par l'apparition d'une raie fine à  $3363\text{ cm}^{-1}$ .

Au réchauffement, la phase solide C2 se conserve jusqu'à la fusion.

La *figure IV-2* est relative à une trempe rapide suivie d'un réchauffement. En réchauffement, on note successivement une phase trempée (spectre Raman en partie similaire à celui du liquide et de C1), une transition vers une phase Co', pic exothermique (A.E.D) et structuration du spectre Raman avec l'apparition d'une raie nouvelle à  $3320\text{ cm}^{-1}$ , et une transition vers la phase solide C2 qui se traduit en A.E.D par un pic exothermique et en diffusion Raman par une nouvelle restructuration du spectre, apparition de la raie à  $3363\text{ cm}^{-1}$  et disparition de la raie à  $3320\text{ cm}^{-1}$ . Cette succession des phases est observée que l'on trempe soit le liquide soit la phase C1, la phase C1 peut donc être gelée ce qui montre qu'elle est probablement à désordre orientationnel.

Cependant, tous les problèmes n'ont pas été résolus...

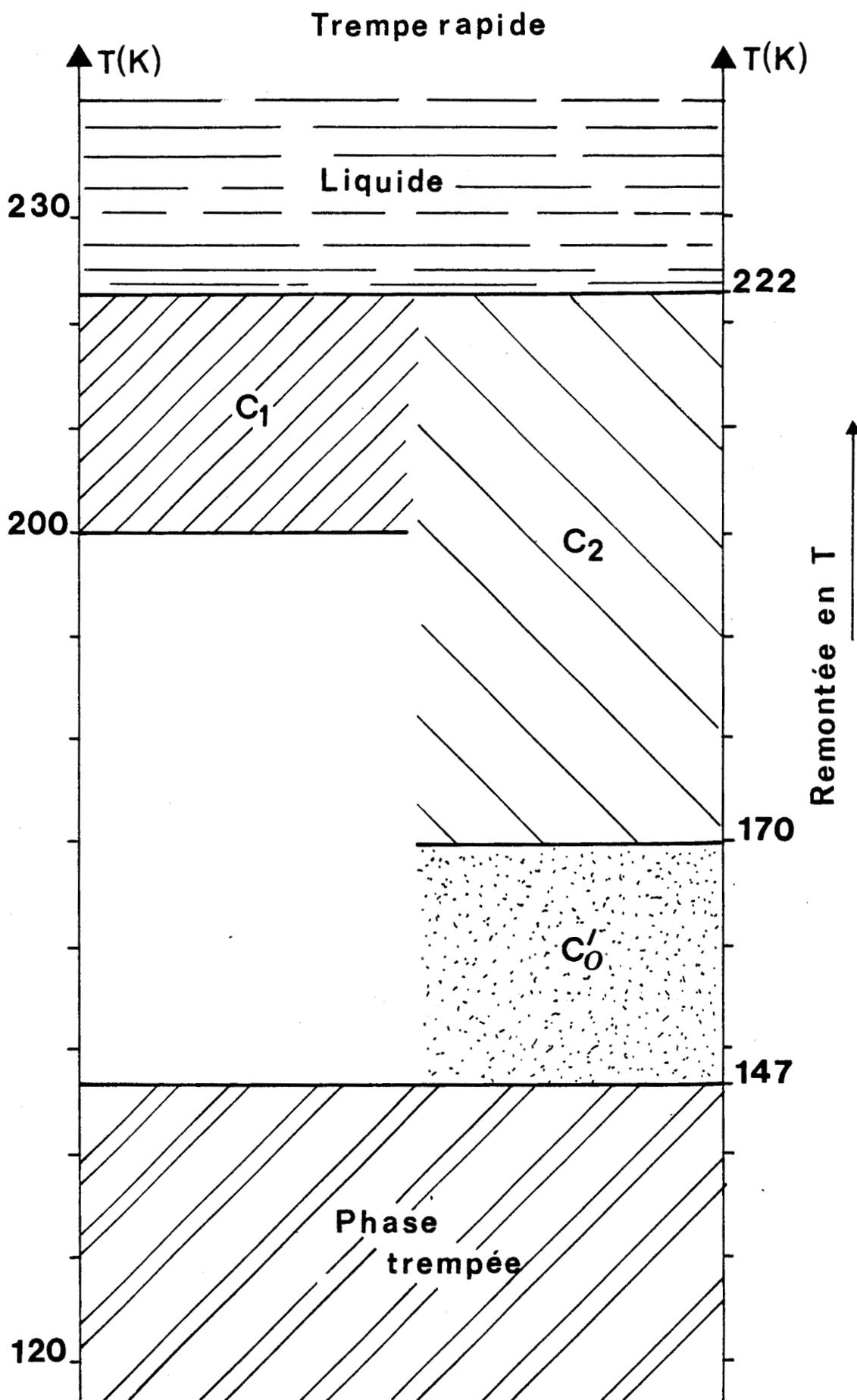


Figure IV-2 : Trempe rapide suivie d'un réchauffement

Que signifie précisément le changement de pente observé pour certains paramètres de la maille de l'hydrazine et du monohydrate quand on suit leur évolution en fonction de la température?

Quelle est la nature réelle de la phase intermédiaire obtenue après trempe puis recuit et qui se caractérise en diffusion Raman par l'apparition d'une raie supplémentaire?

Quelle est l'origine de l'apparition, à  $\nu=3363\text{cm}^{-1}$ , d'une raie Raman ayant une largeur à mi-hauteur de l'ordre de  $4\text{ cm}^{-1}$  ?

Cette liste n'est malheureusement pas exhaustive!

Des études ultérieures en diffusion et diffraction des rayons X ou avec d'autres techniques expérimentales devraient permettre d'élucider ces points.

Y-a t'il des prolongements à cette étude? Incontestablement oui, et il y a probablement même des développements!

Nous pensons, par exemple, que ce travail doit se poursuivre en étudiant le comportement Raman basses fréquences des différents mélanges. Beaucoup de spectres ont été enregistrés mais il n'a pas encore été possible de les étudier. Un calcul des fréquences Raman d'une entité moléculaire du type  $\text{N}_2\text{H}_4\text{-H}_2\text{O}$  serait sans doute utile pour interpréter certains résultats obtenus par l'expérience.

Il faudrait également poursuivre en étudiant les différentes transitions observées en AED pour les mélanges  $(\text{N}_2\text{H}_4)_x\text{-(H}_2\text{O)}_{1-x}$  avec  $0.2 < x < 0.28$  et notamment ce phénomène de recristallisation qui donne lieu à un mélange de la glace et de l'hydrazine liquide.

Nous avons vu que certains mélanges proches du monohydrate, et le monohydrate lui-même, donnent une phase cubique au refroidissement; il serait intéressant de connaître le domaine de concentration qui donne naissance à cette phase.

Nous pensons enfin que l'étude doit s'élargir, comme c'est logique, à certains dérivés de l'hydrazine et, en tout premier lieu, au monométhylhydrazine (MMH) dont nos collègues lyonnais attendent que nous leur révélions quelques secrets, à la diméthylhydrazine (UDMH), à leurs mélanges binaires, à ceux qu'ils donnent avec l'eau...

# **Bibliographie**

- [1] LAACHACH.A  
Thèse d'état- Université Claude Bernard Lyon 1 (1989)
- [2] COLLIN,R.L & LIPSCOMB,W.N  
Acta.Cryst 4, 10-14 (1951)
- [3] MULLER,M  
Mémoire Ingénieur C.N.A.M (1981)
- [4] FOULON,M  
Thèse 3<sup>ème</sup> cycle- U.S.T.L Flandres Artois (1975)
- [5] GUINIER,A  
Théorie et Technique de la radiocristallographie  
(DUNOD, 1964)
- [6] BUERGER,M.J  
X-Ray cristallography- John Wiley New york (1958)
- [7] AMOROS,J.L et M.  
Molecular Crystals- John Wiley New York (1968)
- [8] LIPSON,H & COCHRAN,W  
The cristalline state.London G.Bell et SONS, Vol 3  
(1986)
- [9] WOOLFSON,M.M  
Nato Advanced Study Institute (1971)
- [10] HAUPTMAN,H & KARLE,J  
Acta.Crist Vol 12, 846 (1959)
- [11] WILSON,A.J.C  
Acta.Cryst. Vol 2, 318 (1949)
- [12] DURIG,J.R & CLARK,J.W  
J.Chem.Phys 48-7, 3216-3225 (1968)
- [13] ZOCCHI,M; BUSING,W.R; ELLISON,R.D & LEVY,H.A  
Acta.cryst 15, 803 (1962)
- [14] RUNE LIMINGA & IVAR OLOVSSON  
Acta.Cryst. 17, 1523 (1964)
- [15] GRAY,A.P  
"Analytical Calorimetry"; R.S PORTER & J.F JOHNSON,  
PLENUM PRESS New York (1968)
- [16] BRENNAN,W.P  
"Theory and practice of thermoanalytical calorimetry"  
ph.D.Thesis Princeton U. (1970)



- [17] FLYN, J.H  
 "An Analytical Evaluation of Differential Scanning Calorimetry D.S.C ", "Status of thermal analysis"  
 O.MENIS, Eds. N.B.S Special Publ.338, p119 (1970)
- [18] FLYN, J.H  
 "Thermal Analysis (3 ICTA)", Vol 1 p127  
 H.G WIEDEMANN, Eds BIRKLANSER VERLAG Basel und Stuttgart (1972)
- [19] GOLDBERG, R.N & PROSEN E.J  
 Thermochemica Acta, 6, 1 (1973)
- [20] FLYN J.H  
 Analytical Calorimetry, R.S PORTER & J.F JOHNSON, Edsq  
 Vol 3, p17 PLENUM PRESS New YORK (1975)
- [21] FOULON .M  
 Thèse d'état- U.S.T.L (1987)
- [22] NAUGHTON J.L.Mc & MORTIMER C.T  
 IRS, Physical Chemistry, Series 2 (1975), Vol 10,  
 Butterworths, LONDON. Traduit de l'anglais par G.GARRABE
- [23] Notice d'utilisation de l'appareil D.S.C de Perkin Elmer
- [24] McMILLAN J.A & LOS S.C  
 J.Chem.Phys, 42, 160 (1965)
- [25] McMILLAN J.A & LOS S.C  
 J.Chem.Phys, 42, 829 (1965)
- [26] McMILLAN J.A  
 J.Chem.Phys, Vol 42,2, 622 (1967)
- [27] LAHLAOUTI M.H; DAMIEN J.C; FOULON M; GUINET Y & MULLER M  
 Etudes des phases solides et vitreuses de l'hydrazine et  
 des mélanges hydrazine-eau.  
 4<sup>ème</sup> rencontre marocaine sur la chimie de l'état solide  
 FES(Maroc), (1-4 Novembre 1989)
- [28] FOULON M et al.  
 Evidence of a cubic crystalline phase in hydrazine-water  
 mixtures.  
 Calphad XIX 90 Noordwijkerout : Pays-Bas 18-22 Juin 1990
- [28bis] LEFEBVRE.J  
 Cours de spectroscopie physique, DEA Sciences des  
 matériaux UST lille ,Mars 1990

- [29] Spectroscopie Infrarouge et Raman  
Monographie du centre d'actualisation scientifique et  
technique de l'INSA de LYON.
- [30] PENNEY W.G & SUTHERLAND  
Trans.Faraday Soc. 30, 898 (1934)  
J.Chem.Phys. 2, 492 (1934)  
Calphad XIX Noordwijkerout :Pays Bas 18-22 Juin 1990
- [31] GOUBEAU J  
Z.Physik.Chem(B) 45, 237 (1940)
- [32] GIGUERE P.A & LIU I.D  
J.Chem.Phys 20, 136 (1952)
- [33] YAMAGUCHI A et al.  
Spectrochim.Acta 16, 1471 (1971)
- [34] CATALANO E, SANBORN R.H, FRAZER J.W  
J.Chem.Phys 38, 2225 (1963)
- [35] ZIOMEK J.S & ZEIDLER M.D  
J.Mol.Spectr 11, 163 (1963)
- [36] DURIG J.R et al.  
J.Chem.Phys Vol 44, 11, 4238 (1965)
- [37] TIPTON T et al.  
J.Chem.Phys Vol 93, 2917 (1989)
- [38] OWENS R.G & BAKER E.F  
J.Chem.Phys 8, 229 (1940)
- [39] TSUBOI M et al.  
J.Chem.Phys Vol 41, 9, 2721 (1964)
- [40] GUINET Y.,FOULON M.,DAMIEN J.C.,LAHLAOUTI H.& MULLER M.  
Cinétique de transformation de phases dans les mélanges  
hydrazine-eau.  
16<sup>ème</sup> JEEP, Marseille (21-22 Mars 1990).
- [41] DAMIEN J.C. et AL.  
Cinétique des transformations de phases dans les mélanges  
monohydrate d'hydrazine et tétrahydrate d'hydrazine.  
Third French-Polish Meeting- WIMEREUX(4-6 Juillet 1990).



Ce travail avait pour but d'améliorer la connaissance des propriétés physiques des mélanges hydrazine-eau en élargissant l'étude au plus grand nombre possible de valeurs de la fraction molaire  $x$  en hydrazine.

Le mémoire comporte trois parties :

- Une présentation des principaux résultats obtenus en diffraction X sur diffractomètre automatique et portant sur l'hydrazine et le monohydrate d'hydrazine.

Une modification du groupe d'espace est proposée pour l'hydrazine .

Des améliorations sensibles sont apportées pour les paramètres de maille, la position des atomes d'hydrogène, la conformation moléculaire et les liaisons hydrogènes.

-Une présentation des résultats obtenus en A.E.D et portant sur le diagramme binaire des phases en équilibre et sur les transformations de phases hors d'équilibre en fonction de plusieurs paramètres modifiant le traitement thermique (vitesse de trempe, vitesse de réchauffement, temps de recuit...)

-Une présentation des résultats obtenus en diffusion Raman et portant sur l'analyse spectrale de plusieurs mélanges et sur la cinétique d'évolution du solide obtenu après trempe à plusieurs températures.

Cette cinétique montre des effets intéressants dans le groupe des raies d'allongement O-H et N-H.

Un certain nombre de prolongements possibles de ce travail sont enfin proposés.