

VARIATION EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE COUCHES ADSORBÉES D'ÉTHYLÈNE SUR LES FACES DE CLIVAGE DU GRAPHITE

J. Menaucourt, A. Thomy, X. Duval

▶ To cite this version:

J. Menaucourt, A. Thomy, X. Duval. VARIATION EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE COUCHES ADSORBÉES D'ÉTHYLÈNE SUR LES FACES DE CLIVAGE DU GRAPHITE. Journal de Physique Colloques, 1977, 38 (C4), pp.C4-195-C4-200. 10.1051/jphyscol:1977429. jpa-00217145

HAL Id: jpa-00217145 https://hal.science/jpa-00217145

Submitted on 4 Feb 2008

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

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

VARIATION EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DU NOMBRE DE COUCHES ADSORBÉES D'ÉTHYLÈNE SUR LES FACES DE CLIVAGE DU GRAPHITE

J. MENAUCOURT, A. THOMY et X. DUVAL

Laboratoire de Recherches sur les Interactions Gaz-Solides, Laboratoire Maurice Letort, C.N.R.S., B.P. 104, 54600 Villers-les-Nancy, France

Résumé. — Au-dessus de la température du point triple de l'éthylène (104 K), le nombre de couches adsorbées sur la face de clivage du graphite est illimité. En dessous de 104 K, ce nombre est limité et commence par diminuer quand la température elle-même diminue. Vraisemblablement, ce nombre croît de nouveau en dessous d'une température donnée (inférieure, voire très inférieure à 77 K).

Abstract. — Above the triple point temperature of ethylene (104 K) the number of adsorbed layers on the cleavage face of graphite is unlimited. Below 104 K, this number is limited and begins to decrease with decreasing temperature. Presumably this number increases again below a definite temperature (lower or much lower than 77 K).

1. Introduction. — Au cours de ces dernières années ont été mentionnés dans la littérature, deux cas d'isothermes à marches dans lesquelles apparaît une marche supplémentaire quand on élève la température. Il s'agit d'isothermes d'adsorption de krypton et de monoxyde d'azote sur de l'iodure de calcium bien cristallisé mises en évidence par Larher *et coll.* [1], [2]. Ces auteurs ont, en effet, montré que les isothermes relatives au système Kr/CaI_2 comportent :

1 marche à T < 70,5 K

2 marches à T > 70,5 K (du moins jusqu'à 90 K),

tandis que le nombre de marches dont sont constituées les isothermes relatives au système NO/CaI₂ est de :

0 à $T < 83,6 \,\mathrm{K}$

1 à T > 83,6 K (du moins jusqu'à 90 K).

Il en résulte que le nombre de couches condensées (d'épaisseur monomoléculaire) se formant sur la face de clivage de CaI_2 (solide de structure lamellaire) est de :

- pour le krypton : 1 à T < 70,5 K et *a priori* : 2 ou davantage à T > 70,5 K ; - pour le monoxyde d'azote : 0 à T < 83,6 K et *a priori* : 1 ou davantage à T > 83,6 K.

Pour de telles isothermes envisagées par Génot [3] dans un essai de classification des isothermes à marches, la nouvelle marche qui se manifeste se situe à une pression relative $P/P_{\infty}(P : \text{pression} \text{ à}$ laquelle se situe la partie verticale de la marche ; P_{∞} : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'isotherme) qui va en décroissant depuis sa *température d'apparition* où P/P_{∞} est égal à l'unité.

Nous avons mis en évidence de nouveaux cas d'apparition de marches dans l'adsorption de l'éthylène sur le graphite, le nitrure de bore et le bromure de cadmium [4]. Nous exposons dans le présent article, les résultats concernant le système C_2H_4 /graphite que nous avons étudié dans le détail entre 77 et 130 K, donc de part et d'autre du point triple 3 D (3 D = tridimensionnel) de l'éthylène (104 K). Ces résultats montrent l'apparition de deux marches (au lieu d'une seule pour les résultats précédents) à deux températures différentes (80 et 98 K environ) se situant à l'intérieur du domaine exploré. Nous avons essayé d'en tirer parti pour établir la façon dont doit varier en fonction de la température, le nombre de couches monomoléculaires en lesquelles s'étale l'éthylène sur la face de clivage du graphite.

2. Détails expérimentaux. — Les isothermes ont été déterminées point par point à l'aide d'un appareil du même type que celui décrit dans [5]. Nous donnons dans [4] les détails concernant le cryostat, les thermomètres et les manomètres ainsi que les relations utilisées pour la détermination de la température (T) de la cellule d'adsorption et de la pression (P) régnant dans celle-ci.

Le graphite utilisé est du graphite naturel exfolié, superficiellement très homogène, préparé selon le procédé également décrit dans [5]. Deux échantillons ont été étudiés, d'aire spécifique 40 et 70 m².g⁻¹ environ. L'éthylène (99,99 %) nous a été fourni par la Société *L'Air liquide*.

3. Les résultats et leur interprétation. — Les figures 1 et 2 reproduisent quelques isothermes, parmi celles que nous avons déterminées (entre 77 et 130 K). Les isothermes données figure 1 comportent chacune un nombre différent de marches : 1, 2 et 3 respectivement pour les températures de 77,3 ; 91,0 et 105,8 K.



FIG. 1. — Isothermes d'adsorption d'éthylène sur graphite exfolié (1): 77,3 K; (2): 91,0 K; (3): 105,8 K. (a) et (b): schémas illustrant la formation du film de part et d'autre du point triple (3 D). Na : quantité adsorbée, P/P_{∞} : pression relative.



FIG. 2. — Isothermes d'adsorption d'éthylène sur graphite exfolié — Domaine de formation de la première couche. (1) 105,78 ; (2) 110,35 ; (3) 114,20 ; (4) : 119,25 ; (5) : 123,91 ; (6) 128,45 K.

3.1 CORRESPONDANCE MARCHE-COUCHE. — On peut montrer (cf. [4]) que lorsqu'une isotherme comporte plusieurs marches (ex. les courbes 2 et 3 Fig. 1), chaque marche correspond à la formation d'une couche monomoléculaire différente. En effet, on peut établir (1) que lorsque la première couche est complète (au point B_1) sa densité est telle $(6,0 \times 10^{14} \text{ molécules. cm}^{-2})$ qu'elle ne peut plus être accrue de façon appréciable. Comme, de plus, les différentes marches sont de hauteur comparable, on doit conclure que chacune d'elles correspond à la 1^{re} formation d'une couche distincte (la correspondant à la 1^{re} couche, la 2^e correspondant à la 2^e couche et la 3^e correspondant à la 3^e couche), les différentes couches ayant sans doute, dans leur état final, une densité voisine.

3.2 TEMPÉRATURE CRITIOUE CARACTÉRISANT LES DIFFÉRENTES COUCHES. — Le réseau d'isothermes représenté figure 2 donne l'évolution de la première marche entre 105 et 129 K. Une simple analyse visuelle montre que la température critique 2D (2D = bidimensionnel) au-dessus de laquelle cette marche ne comporte plus de partie verticale significative d'une transition de phase du 1er ordre se situe au-dessus de 110 K. En fait, en portant, comme Larher [10], le rapport $\partial \ln P / \partial N_a$ en fonction de la température (le rapport $\partial \ln P / \partial N_{a}$ étant pris au niveau du point d'inflexion S des isothermes surcritiques) on situe ce point critique caractéristique de la première couche, à 114,2 (à 1 K près).

De la même façon, on peut montrer que le point critique 2 D relatif à la deuxième couche se situe à une température au moins aussi élevée (118 K environ) et très certainement en est-il de même de la température critique correspondant à la troisième couche, mais nos déterminations de troisièmes marches ne sont pas assez nombreuses pour pouvoir en préciser la valeur.

Finalement les températures critiques relatives aux différentes couches sont nettement supérieures à la température du point triple 3 D de l'éthylène (104 K). Comme nous allons le montrer, ces températures sont également nettement supérieures aux températures d'apparition des deuxième et troisième marches. C'est dire qu'à la température à laquelle une de ces marches apparaît, il y a un brusque accroissement de la quantité d'éthylène qui s'étale en couches sur la face de clivage du graphite. Par exemple, à la température d'apparition de la deuxième marche, on passe sans transition d'un film constitué d'une couche dense, recouverte d'une couche diluée à un film constitué de deux couches denses ; d'où un saut de la quantité adsorbée répartie uniformément sur la surface qui passe, en unité arbitraire, de 1,3 au plus (au point M₂) à 1,9 au moins (au point B_2).

3.3 TEMPÉRATURES D'APPARITION DES DEUXIÈME ET TROISIÈME MARCHES. — La figure 3 donne les courbes :

| $\log_{10} P_2$ | versus | 1/T |
|------------------------|--------|------|
| $\log_{10} P_3$ | versus | 1/T |
| $\log_{10} P_{\infty}$ | versus | 1/T. |

 P_2 et P_3 étant les pressions de transition respectivement des deuxième et troisième couches, et P_{∞} la pression de vapeur saturante de la phase 3 D de dimension quasi infinie.

Dans les domaines où elles sont linéaires, ces courbes peuvent être représentées par des équations du type :

$$\log_{10} P_i = -\frac{a_i}{T} + b_i \tag{1}$$

dont les coefficients a_i et b_i sont donnés tableau I.

^{(&#}x27;) Par comparaison des quantités adsorbées au point B_1 d'éthylène et de gaz rares sur un même échantillon et en tirant parti des résultats fournis par les isothermes (cf. [6]) et par la diffraction d'électrons lents (cf. [7], [8], [9]).



FIG. 3. — Courbes $\log_{10} P_i$ (torr) versus 1/T donnant la variation en fonction de la température de la pression de transition des deuxième et troisième marches (i = 2 et i = 3) et de la pression de vapeur saturante ($i = \infty$).

TABLEAU I

Valeur des coefficients a_i et b_i des équations

$$\log_{10} P_i \text{ (torr)} = -\frac{u_i}{T} + b_i$$

| i | a_{i} | b_i | Domaine de validité |
|---|---------------------------|-----------------------------|--|
| — | _ | | |
| 1 | 1 185 | 7,65 | T 104 K (déterminations imprécises aux températures inférieures) |
| 2 | 893,5 | 8,15 | 80 K < T < 114 K |
| 3 | 832,5 | 7,85 | 98 K < T < 114 K |
| | $1\ 031 = A^{s}_{\infty}$ | $9,87 = b \frac{s}{\infty}$ | $T < 104 { m K}$ |
| | 822 a ^L | $7,86 = b \frac{L}{\infty}$ | T > 104 K |

On trouvera dans [4] les données expérimentales qui ont servi à la détermination des coefficients a_i et b_i .

La température θ_2 et la pression π_2 à laquelle apparaît la deuxième marche sont telles que :

$$0 = -\frac{a_2 - a_{\infty}^s}{\theta_2} + b_2 - b_{\infty}^s$$
$$\log_{10} \pi_2 = -\frac{a_2}{\theta_2} + b_2 = -\frac{a_{\infty}^s}{\theta_2} + b_{\infty}^s$$

De même, les grandeurs θ_3 et π_3 correspondant à la troisième marche sont données par les relations équivalentes dans lesquelles l'indice 3 remplace l'indice 2.

Les valeurs trouvées pour ces grandeurs, qui définissent les points que nous désignons par A_2 et A_3 sur la figure 3, sont les suivantes :

$$A_{2} \begin{cases} \theta_{2} = 79,9 \text{ K} \\ \pi_{2} = 9 \times 10^{-4} \text{ torr} \end{cases} \qquad \qquad A_{3} \begin{cases} \theta_{3} = 98,3 \text{ K} \\ \pi_{3} = 0,2 \text{ torr} \, . \end{cases}$$

3.4 LE NOMBRE DE COUCHES DE PART ET D'AUTRE DU POINT TRIPLE 3 D. — Les isothermes de la figure 1 montrent également comment l'on atteint la pression de vapeur saturante (P_{∞}) de part et d'autre de la température du point triple 3 D de l'éthylène :

— Avant le point triple (courbes 1 et 2) la pression de vapeur saturante P_{∞} est atteinte *rapidement* après la dernière marche. On a alors affaire à un angle non nul (α) entre l'axe $P/P_{\infty} = 1$ et la tangente à l'isotherme au point (Q) de raccordement. Cela est d'autant plus manifeste que la température est plus basse (cf. la courbe 1 par rapport à la courbe 2).

— Après le point triple, P est atteint très progressivement. C'est ainsi que pour l'isotherme de 105,8 K représentée également figure 1, après l'adsorption d'une quantité équivalant à environ 10 couches (soit environ 10 fois la quantité adsorbée au point B₁) P diffère encore de P_{∞} de plus de 1 %.

Une semblable différence d'allure de la partie terminale des isothermes de part et d'autre du point triple de l'adsorbat a également été observée sur le système C_2H_6 /graphite [11]. L'explication que nous en donnons est la suivante :

 Au-dessus de son point triple 3 D, l'éthylène (de même que l'éthane) liquide mouillerait le film formé sur la face de clivage du graphite. Autrement dit, il continuerait à s'étaler sur celle-ci au-delà de la dernière marche apparente de l'isotherme. Etant donné la texture du graphite exfolié (cf. [5]), à la jonction des paquets de feuillets incomplètement séparés, le film serait limité par une surface concave (cf. schéma b Fig. 1) qui serait donc en équilibre avec une pression inférieure à P_{∞} . La condensation d'un grand nombre de couches (plusieurs dizaines en tout cas) serait nécessaire avant que la surface du film puisse être considérée comme plane et que soit atteinte la pression de vapeur saturante P_{∞} préalablement déterminée en condensant massivement l'éthylène dans la cellule d'adsorption vide (Cf. également [12]).

-- En dessous de son point triple, l'éthylène s'adsorberait en un nombre limité de couches. C'est ce qu'avaient déjà montré Prenzlow et al. [13] à 77 K en étudiant l'évolution de l'isotherme d'argon à cette température en fonction de la quantité d'éthylène préalablement adsorbée. Ensuite, l'éthylène formerait des cristallites et ne s'étalerait donc plus sur la partie uniforme de la surface. La quantité qui s'adsorbe entre le sommet de la dernière marche et le point où P_{∞} est atteint (ex. : entre B₁Q₁ et $B_2 Q_2$, Fig. 1) traduit sans doute en grande partie l'adsorption de l'éthylène à la jonction des paquets feuillets incomplètement séparés de par l'exfoliation. Cette quantité serait également limitée et croîtrait également avec la température (cf. $B_2 Q_2 > B_1 Q_1$) tout comme le nombre de marches et donc tout comme le nombre de couches adsorbées sur la partie uniforme de la surface.

3.5 EVOLUTION POSSIBLE DU NOMBRE DE COUCHES ADSORBÉES EN DESSOUS DU POINT TRIPLE 3 D. — Comme l'a fait Larher [14], on peut montrer par la thermodynamique classique que la pression relative de la transition 2 D qui amène une couche dans un état condensé est liée à la température par une relation que l'on peut écrire :

$$R \operatorname{Ln} x_i = -\frac{\Delta u_i}{T} + \Delta s_i \tag{2}$$

où : $x_i = P_i / P_{\infty}$: pression relative de la couche de numéro *i* ;

$$\Delta u_i = u_\infty - u_i$$
$$\Delta s_i = s_\infty - s_i$$

 u_i et s_i désignant l'énergie et l'entropie molaires de la *i*-ième couche ; u_{∞} et s_{∞} désignant l'énergie et l'entropie molaires de la phase 3 D (qui est solide) se formant sous P_{∞} .

Nous avons vu (§ 3-3) qu'aux températures considérées (77 < T < 104 K) les relations $\log_{10} P_{\infty}$ versus 1/T, $\log_{10} P_2$ versus 1/T et $\log_{10} P_3$ versus 1/T pouvaient être considérées comme linéaires. Il en est donc de même des relations $\ln x_2$ versus 1/T et $\ln x_3$ versus 1/T, ce qui nous permet de préciser la valeur des grandeurs Δu_2 , Δs_2 , Δu_3 et Δs_3 par simple identification avec les relations 2. On obtient :

$$\Delta u_2 = 2,303 R (a_2 - a_{\infty}^{s}) = -630,2 \text{ cal. mole}^{-1}$$

$$\Delta s_2 = 2,303 R (b_2 - b_{\infty}^{s}) = -7,9 \text{ cal. mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta u_3 = 2,303 R (a_3 - a_{\infty}^{s}) = -909,7 \text{ cal. mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta s_3 = 2,303 R (b_3 - b_{\infty}^{s}) = -9,3 \text{ cal. mole}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

(3)

On peut considérer chacun des termes Δu_i et Δs_i comme étant la somme de deux termes :

— l'un (terme \perp) traduisant la contribution des interactions perpendiculaires à la surface sur laquelle les molécules s'adsorbent,

-- l'autre (terme ||) traduisant la contribution des interactions latérales qui s'exercent parallèlement à la surface entre les molécules qui s'adsorbent (cf. par exemple [1]) d'où :

$$\Delta u_i = \Delta u^{\perp} + \Delta u^{\parallel}_i$$

$$\Delta s_i = \Delta s^{\perp}_i + \Delta s^{\parallel}_i$$
 (4)

0.....

N1

Le terme Δu_i^{\perp} représente ce que Halsey *et coll.* [15] [16] désignent par E_i dans l'équation :

$$\operatorname{Ln}\frac{P_{i}}{P_{\infty}} = -\frac{E_{i}}{RT} + \frac{W}{RT}(1-g)$$

et qu'ils supposent varier comme $1/i^3$ dans le cas de l'adsorption des gaz rares sur le graphite. Faisons *a priori* la même hypothèse pour l'éthylène et étendons-la au terme Δs^{\perp}_{i} que Halsey *et coll.* négligeaient dans leur équation (²).

Nous posons donc :

$$\Delta u_{i}^{\perp} = \frac{\Delta u_{1}^{\perp}}{i_{3}} \quad \text{et} \quad \Delta s_{i}^{\perp} = \frac{\Delta s_{1}^{\perp}}{i^{3}}.$$
 (5)

Faisons en outre l'hypothèse suivante :

$$\Delta u_i^{\parallel} = \Delta u_1^{\parallel} \quad \text{et} \quad \Delta s_i^{\parallel} = \Delta s_1^{\parallel} \quad (i \neq \infty) \,. \tag{6}$$

Cette dernière hypothèse revient à admettre que les différentes couches ont exactement la même structure et la même concentration superficielle dans leur transition de phase. Dans ces conditions, la relation (2) s'écrit :

$$R \operatorname{Ln} x_{i} = -\frac{1}{i^{3}} \left(\frac{\Delta u_{1}}{T} - \Delta s_{1} \right) - \frac{\Delta u_{1}}{T} + \Delta s_{1}'' . \quad (7)$$

Le nombre maximal — soit n — de couches est tel que : Ln $x_n \leq 0$; il en résulte :

$$n \text{ (entier)} \leq \left(-\frac{\Delta u_1^{\perp} - T \Delta s_1^{\perp}}{\Delta u_1^{\parallel} - T \Delta s_1^{\parallel}} \right)^{1/3} \left| \begin{array}{c} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{array} \right|$$
(8)

(Remarquons en passant que si l'entropie est négligée comme c'est le cas dans l'équation de Singleton et Halsey, on ne peut pas rendre compte de la variation du nombre de couches adsorbées en fonction de la température.) Compte tenu des hypothèses (5) et (6), les relations (3) permettent de calculer les termes $\Delta_{u_1}^{-1}$, ... On peut en effet écrire :

$$2,303 R (a_{2} - a_{\infty}^{s}) = \frac{\Delta u_{1}^{\perp}}{8} + \Delta u_{1}^{"}$$

$$2,303 R (b_{2} - b_{\infty}^{s}) = \frac{\Delta s_{1}^{\perp}}{8} + \Delta s_{1}^{"}$$

$$2,303 R (a_{3} - a_{\infty}^{s}) = \frac{\Delta u_{1}^{\perp}}{27} + \Delta u_{1}^{"}$$

$$2,303 R (b_{3} - b_{\infty}^{s}) = \frac{\Delta s_{1}^{\perp}}{27} + \Delta s_{1}^{"}.$$
(9)

(²) L'hypothèse d'une décroissance en 1/i³ du terme entropique a déjà été faite par Delolme et Bonnetain [21].

$$\Delta u_1^{*} = 8 \times 27(a_2 - a_3)k = 31/8 \text{ cal. mole}^{-1}$$

$$\Delta s_1^{+} = 8 \times 27(b_2 - b_3)k = 15,6 \text{ cal. mole}^{-1} \cdot \mathrm{K}^{-1}$$

$$\Delta u_1^{''} = (27 a_3 - 8 a_2 - 19 a_{\infty}^{s})k = -1 027 \text{ cal. mole}^{-1}$$

$$\Delta s_1^{''} = (27 b_3 - 8 b_2 - 19 b_{\infty}^{s})k = -9.8 \text{ cal. mole}^{-1} \cdot \mathrm{K}^{-1}$$
(10)

D'où :

avec : k = 2,303 R/19. D'où finalement :

$$n \text{ (entier)} \leq 6 \left[-\frac{(a_2 - a_3) - T(b_2 - b_3)}{(27 a_3 - 8 a_2 - 19 a_{\infty}^{s}) - T(27 b_3 - 8 b_2 - 19 b_{\infty}^{s})} \right]^{1/3} \qquad (11)$$

et en remplaçant $a_2, a_3, ..., b_{\infty}$ par leurs valeurs respectives données tableau I :

n (entier)
$$\leq 6 \left[\frac{61 - 0.3 T}{4 259 - 41 T} \right]^{1/3}$$
 (12)

Soulignons d'abord, que les valeurs de Δu_1 et Δs_1 que l'on peut calculer à partir des relations (9) sont assez éloignées de celle que l'on est sans doute en droit d'extrapoler aux températures inférieures à 104 K (car nous n'avons pas observé de dédoublement de la 1^{re} marche entre 77 et 104 K) à partir des coefficients a_1 et b_1 donnés tableau I. Les relations (9) conduisent en effet à :

$$\Delta u_1 = 2 \text{ 151 cal. mole}^{-1} \text{ et } \Delta s_1$$

= 5,8 cal. mole}{-1} K^{-1}

• Tandis que l'on obtient à partir de a_1 et b_1 :

$$\Delta u_1 = 706 \text{ cal. mole}^{-1} \text{ et } \Delta s_1$$

= -9,7 cal. mole^{-1} K^{-1}.

Ces écarts peuvent provenir du fait que la 1^{re} couche se forme à des pressions inférieures de plusieurs ordres de grandeur à celles auxquelles se forment les autres couches et du caractère simpliste des hypothèses, surtout de l'hypothèse (6), étant donné la différence sans doute assez grande entre la structure de la première couche (dans la transition de phase) et celle des couches supérieures.

• L'intérêt de la relation (12) est surtout de montrer que le nombre de marches continue certainement de croître au-dessus de la température θ_3 (98 K) à laquelle apparait la 3^e marche, pour devenir infini à la température θ_{∞} pour laquelle le dénominateur s'annule. Il se trouve que θ_{∞} est égal à 104 K, soit la température du point triple 3 D, ce qui *a priori*, plaide en faveur d'une loi de variation des termes Δu_i et Δs_i en $1/i^3$ (une loi en $1/i^2$ conduirait à $\theta_{\infty} = 109$ K, tandis qu'une loi en $1/i^4$ conduirait à $\theta_{\infty} = 102$ K). On devrait donc s'attendre à ce qu'apparaissent d'autres marches au-dessus de 98 K, notamment une 4^e vers 101 K, ce que nous n'avons pas cherché à vérifier jusqu'à présent.

• Selon la relation (12), le nombre de couches condensées ne devrait pas devenir inférieur à 1, même aux très basses températures. En effet, pour T = 0 on trouve : n (entier) $\leq 1,4$ donc n = 1 et l'on arrive au même résultat si l'on considère les lois en $1/i^2$ et $1/i^4$.

• Ainsi, selon la relation (12), lorsque la température décroît à partir de 104 K, n devrait constamment décroître, sans toutefois prendre une

valeur inférieure à 1. Si tel est sans doute le cas au moins jusqu'à 77 K, et si n ne prend probablement jamais une valeur nulle, par contre on peut s'attendre à ce que, en-dessous d'une certaine température, il se mette de nouveau à croître pour les raisons suivantes.



FIG. 4. — Diagramme complet log *P versus* 1/T caractérisant vraisemblablement le système C_2H_4 /graphite (il s'agit d'un diagramme schématique dont on ne cherchera pas à extraire des données quantitatives). t(3 D): point triple 3 D; c(3 D): point critique 3 D; $c_1, ..., c_4$...: points critiques relatifs aux première, ... quatrième, ... couches; $t_1, ..., t_4$...: points triples relatifs aux première, ... quatrième, ... couches; $A_2, ..., A_4, ...:$ points à partir desquels (pour les températures croissantes) se formeraient les deuxième, ... quatrième, ... couches; $D_2, ..., D_4, ...:$ points à partir desquels ne se forment plus les deuxième, ..., quatrième, ... couches. En traits pointillés, les parties virtuelles des courbes. En traits épais, les courbes log P_w vs 1/T.

Si l'on remplace dans la relation (11) a_{∞}^{s} par a_{∞}^{L} et b_{∞}^{L} , autrement dit, si l'on se réfère à la phase liquide 3 D, on constate que les parenthèses du dénominateur ont une valeur qui passe respectivement de 4 259 à 289 et de 41 à 2,6 (la chute de ces grandeurs est comparable si l'on fait appel à des lois en $1/i^2$ ou $1/i^4$). Certes, pour les raisons précédemment exposées (§ 3-4) on aimerait que ces grandeurs deviennent nulles, de telle sorte que la relation (11) conduise à :

n (entier)
$$\leq 6 \left[\frac{61 - 0.3 T}{0 - 0 \times T} \right]^{1/3}$$

relation qui impliquerait un nombre illimité de couches condensées quelle que soit la température entre 104 et au moins 114 K (température critique de la 1^{re} couche). Or cela n'est pas possible, même en admettant des incertitudes sur les mesures très exagérées, ce qui tend encore à montrer le caractère simpliste des hypothèses que nous avons faites. Toutefois, la faible valeur des grandeurs (27 a_3 - $8 a_2 - 19 a_{\infty}^{L}$) et $(27 b_3 - 8 b_3 - 19 b_{\infty}^{L})$ montre qu'il convient de considérer dans leur transition de phase, les 2^e et 3^e couches (de même que les suivantes quand elles se forment) comme les liquides 2 D. Aussi, en arrive-t-on à imaginer la possibilité d'un diagramme log Pversus 1/T tel que celui de la figure 4, lequel s'apparente au diagramme n° 5 proposé par Génot dans [3]. Selon un tel diagramme, quand la température décroît en dessous de 77 K, on devrait s'attendre à voir réapparaître la 2^e marche, puis la 3^e, ... On peut se demander si une semblable

- [1] LARHER, Y. et HARANGER, D., Surf. Sci. 39 (1973) 100.
- [2] ENAULT, A., Thèse Nancy (1975).
- [3] GENOT, B., J. Chim. Phys. 1 (1973) 134
- [4] MENAUCOURT, J., Thèse en cours de rédaction.
- [5] THOMY, A. et DUVAL, X., J. Chim. Phys. 66 (1969) 1966.
- [6] REGNIER, J., THOMY, A. et DUVAL, X., J. Chim. Phys. à
- paraître. [7] LANDER, J.J. et MORRISON, J., Surf. Sci. 6 (1967) 1.
- [8] SUZANNE, J., COULOMB, J.P. et BIENFAIT, M., Surf. Sci. 40 (1973) 414, 44 (1974) 141.
- [9] CHINN, N.D. et FAIN, S.C., Jr., à paraître dans J. Vac. Sci. & Technol. 14 (1977).
- [10] LARHER, Y., Quatrième Conférence Internationale de Thermodynamique Chimique. Montpellier, août 1975.
- [11] REGNIER, J., Thèse Nancy (1976).

évolution du nombre de couches adsorbées n'est pas fréquente avec les gaz pour lesquels la température critique 2 D est supérieure au point triple 3 D.

En conclusion, bien qu'ils soient particuliers à un système, nous pensons que les résultats présentés ici peuvent aider à mieux comprendre ce qui, de façon générale, limite la croissance d'un film, problème auquel encore récemment, ont été consacrés plusieurs articles aussi bien théoriques qu'expérimentaux (voir [17, 18, 19, 20]).

Remerciements. - Nous tenons à remercier P. Wehrer, chargé de Recherches au C.N.R.S., pour les fructueuses discussions que nous avons eues avec lui. Les discussions que nous avons eues avec les participants des Journées Annuelles des Lecques organisées par le Groupe Français de Croissances Cristallines nous ont été également particulièrement utiles et stimulantes.

Bibliographie

- [12] MUTAFTSCHIEV, B., Travaux communiqués avant publication
- [13] PRENZLOW, C.F., BEARD, H.R. et BRUNDAGE, R.S., J. Phys. Chem. 73 (1969) 969.
- [14] LARHER, Y., J. Chim. Phys. 65 (1968) 974.
- [15] CHAMPION, W.M. et HALSEY, G.D., J. Phys. Chem. 57 (1953) 646
- [16] SINGLETON, J.H. et HALSEY, G.D., J. Phys. Chem. 58 (1954) 1011.
- [17] DREYFUS, B., DELOCHE, D. et LALOE, M., Phys. Rev. B9 (1974) 1268.
- [18] DASH, J.G., Article à paraître.
- [19] KHATIR, Y., Thèse, Grenoble (1976). [20] LARHER, Y. et MILLOT, F., à paraître.
- [21] DELOLME, J.M., Thèse, Grenoble (1971).

DISCUSSION

F. ROUQUEROL. - En dessous du point triple 3 D, avez-vous vérifié que la pression P_{∞} était la même avec ou sens l'adsorbant dans la cellule ?

A. THOMY. - Oui, nous n'avons trouvé aucune différence.

J. P. McTAGUE. - I am not certain what happens in the multilayer case, but neutron diffraction results at Brookhaven show a transition in submonolayer films between an incommensurate, expanded solid at low coverage and a commensurate $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ structure at high coverage. Perhaps similar transitions occur in the multilayer case.

W. STEELE. — The phase diagram indicates the possibility of liquid-like layers in thick films at very low temperatures. In order to have this, the curves show that the heat of melting in the layers of a thick film must be greater than the heat of melting in the bulk. While this is possible, it does seem to be rather unlikely.

J. ROUQUEROL. - On your figure 1 the upper part of the isotherm determined above the triple point is similar in shape with the isotherms we use to observe, in the case of nitrogen, condensation in any sheet-like non rigid structure-like in your case, the interpretation is that capillary condensation is unlimited since the structure is not rigid. We then always observe an hysteresis loop of the isotherm. Is it the case for your system since this could bring additional evidence for intergranular condensation?

A. THOMY. — This was not systematically studied, but it seems that hysteresis is not important in this case.

R. KERN. — Why is there so big a difference in wetting between the bulk solid and liquid on graphite ?

A. THOMY. — There is no wetting of the film by the bulk below the 3D triple point temperature certainly because of the too large difference in structure of the adsorbed layers and the 3 D crystal planes.