

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE 3^{ème} CYCLE

par

Jean-Marc BUISINE

*

CONTRIBUTION A L'ETUDE D'UN METABOLEMETRE



Soutenu le 15 mai 1979 devant la Commission d'examen

Membres du Jury

<i>M. R. FOURET</i>	<i>Président</i>
<i>M. J. BILLARD</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M. E. CONSTANT</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. J.C. DUBOIS</i>	<i>Membre invité</i>
<i>M^{elle} A. ZANN</i>	<i>Membre invité</i>

Le bien le plus précieux d'un être humain
n'est pas le travail, mais la création d'un ouvrage
auquel il a pu mettre la dernière main, serait-il
même très primitif.

Théodor Kroger
(Le village oublié)

A la mémoire de mon père
A ma mère
A Annie
A mon frère
A tous ceux qui me sont chers.

REMERCIEMENTS



Ce travail a été effectué à l'Unité d'Enseignement et de Recherche de Physique fondamentale de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dans le Laboratoire de Physique des Stases Anisotropes que dirige Monsieur le Professeur BILLARD.

Monsieur BILLARD m'a accueilli dans son laboratoire et a toujours su rendre accessibles les moyens indispensables pour mener à bien cette étude quand le besoin s'en faisait sentir. C'est grâce à ses conseils nombreux et éclairés et à la confiance qu'il m'a accordée, que ce travail a pu être mené à bien. Je le prie de trouver ici un gage sincère de ma reconnaissance envers lui.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur FOURET, Directeur du Laboratoire de Dynamique des Cristaux moléculaires pour son enseignement et pour son appui décisif auprès de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique. Qu'il soit remercié d'avoir présidé le 30 septembre 1977, le Jury de Diplôme d'Etudes Approfondies de Physique des Matériaux. Je suis très sensible à l'honneur qu'il me fait en réitérant sa présidence dans le jury de thèse.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur DUBOIS, Chef du Laboratoire de Chimie du Laboratoire central de Recherche de la Compagnie Thomson C.S.F., Domaine de Corbeville-Orsay, et Mademoiselle ZANN, Ingénieur dans ce Laboratoire, qui ont manifesté un grand intérêt pour ce travail. Sans leur disponibilité et leur grande compétence, la rapide réalisation du prototype n'aurait pu être possible. Je suis sincèrement honoré qu'ils aient accepté de se joindre au jury.

Monsieur CONSTANT a bien voulu accepter de juger ce travail ; qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Je voudrais témoigner ici de mon amitié envers les membres du Laboratoire et les remercier pour les judicieux conseils qu'ils m'ont prodigués. Un merci particulier à Monsieur SOULESTIN pour son aide lors de la réalisation technique de l'appareil.

Que tous les membres des laboratoires et des services techniques de l'U.E.R. de Physique fondamentale, qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de l'appareillage soient ici remerciés. Je pense particulièrement au Laboratoire d'électronique dirigé par Monsieur LAPAUW et à l'Atelier de mécanique animé par Monsieur MAILLET.

Je suis très reconnaissant à Madame FOULON et à Messieurs VILAIN, CARREY et RAFFAUD qui se sont chargés avec compétence et gentillesse de la réalisation matérielle de ce mémoire.

Ce travail a bénéficié des soutiens financiers du Centre National de la Recherche Scientifique et de la D.G.R.S.T. Que ces organismes soient ici remerciés.

INTRODUCTION



En 1854, le pathologiste allemand *Rudolf WIRCHOW* [1] (1821-1902) observe pour la première fois la biréfringence de phases fluides, phénomène décrit en 1888 [2] par *Friedrich REINITZER* à partir d'observations faites sur un corps pur organique. L'ambiguïté de l'appellation de "Flüssige Kristalle" - en français cristaux liquides - donnée à ces nouvelles phases en 1900 [3] par *Otto LEHMANN* (1855-1912) est levée en 1922 [4] par *Georges FRIEDEL* (1865-1933) qui propose d'appeler ces états de la matière intermédiaires entre les solides et les liquides "Les états mésomorphes de la matière".

C'est dans cette catégorie de phases, appelées aujourd'hui mésophases, qu'il faut classer les cristaux plastiques - ainsi dénommés car ils fluent sous de faibles contraintes mécaniques - découverts par *TIMMERMANN* en 1935 [5]. Il en est de même des phases observées récemment (1977) par *CHANDRASEKHAR* [6] à partir de molécules en forme de disques et que *Jean BILLARD* appelle disquotiques [7].

De nombreuses mésophases dont les plus connues sont les phases smectiques, nématiques et cholestériques, ont été mises en évidence à partir de milliers de composés presque tous organiques : les mésogènes. Les phases ainsi obtenues sont des ETATS de la matière qui, au même titre que les états solides, liquide ou gazeux, méritent d'être connus. Depuis 1957, les applications [8] incitent à de nouvelles études fondamentales.

Les passages d'une phase cristalline à une mésophase, d'une mésophase à une autre ou encore d'une mésophase à l'état liquide sont caractérisés, à pression constante, par une température de transition, un changement de volume et d'enthalpie molaire : ce sont, le plus souvent, des transitions de premier ordre.

L'efficacité des méthodes classiques de détection de ces transformations n'est plus à démontrer ; il suffit de rappeler l'importance dans la mise en évidence de nouvelles phases smectiques des diagrammes

binaires de mélange [9 à 13] à partir d'observations faites au microscope polarisant. Pourtant ces dernières sont parfois très délicates. Les autres méthodes reviennent à la mesure d'une grandeur extensive (volume, enthalpie). Elles ont l'inconvénient de nécessiter des quantités importantes de produit incompatibles avec les méthodes modernes d'élaboration et de purification des composés organiques.

C'est pourquoi une méthode plus objective que l'observation des textures microscopiques a été recherchée. La nécessité de la miniaturisation conduit à mesurer, en fonction de la température, une grandeur intensive : la pression d'un échantillon de mésogène enfermé dans une enceinte métallique.



Un bref rappel des connaissances sur les mésophases (chapitre 1) permet d'introduire la terminologie utilisée ultérieurement.

L'insuffisance des méthodes classiques pour détecter les transitions entre certaines mésophases conduit à proposer, au chapitre 2, une nouvelle méthode. Pour sa mise en oeuvre, un appareillage est décrit au chapitre 3.

Les premiers résultats expérimentaux sont ensuite présentés (chapitre 4). Pour améliorer l'allure des enregistrements, un perfectionnement de la méthode (chapitre 5), qui conduit à un projet plus élaboré d'appareillage, est enfin exposé.

CLASSIFICATION DES MESOPHASES

Dans ce chapitre est rappelé l'essentiel des connaissances actuelles sur les structures, d'une part des molécules mésogènes et, d'autre part, des mésophases.

A. - MORPHOLOGIE DE LA MOLECULE ET MESOPHASES

Trois formes principales de la molécule peuvent induire l'existence de mésophases.

1 - MOLECULES GLOBULAIRES

Certaines molécules organiques ou minérales, de structure GLOBULAIRE, conduisent souvent, par élévation de température, de la phase cristalline à des CRISTAUX PLASTIQUES. Généralement ils sont, comme les liquides, optiquement isotropes, subissent des déformations importantes sous de faibles contraintes, mais la diffraction des rayons X montre qu'ils diffèrent des liquides [5 ; 14 à 17].

2 - MOLECULES CALAMITIQUES

De nombreuses molécules organiques linéaires, de forme allongée - appelées CALAMITIQUES (de κάλαμος : roseau) [7] - fournissent des mésophases qui, le plus souvent, sont fluides, diffusent les rayons X de façon spécifique et possèdent des propriétés optiques anisotropes. On distingue les mésophases THERMOTROPES, obtenues par variation de température, des mésophases LYOTROPES qui apparaissent par mélange de certains corps avec un solvant. Ces molécules en bâtonnets sont, dans le premier cas, constituées d'une partie centrale rigide, souvent prolongée à une ou aux deux extrémités par une chaîne paraffinique. Les corps comportant une chaîne paraffinique HYDROPHOBE fixée à un groupe HYDROPHYLE fournissent souvent des phases lyotropes par mélange avec l'eau [14 à 18].

3 - MOLECULES DISQUOTIQUES

Récemment (1977) la synthèse de molécules en forme de disques plats - appelées DISQUOTIQUES de δισκοζ : palet - a conduit à de nouvelles mésophases thermotropes. Celles-ci sont visqueuses, biréfringentes et diffractent les rayons X de façon spécifique [6 et 7 ; 19 à 25].

B. - MESOPHASES CALAMITIQUES.

Dans le cas des mésophases thermotropes fournies par les molécules calamitiques, les études structurales ont montré une grande diversité.

1 - PHASES NEMATIQUE ET CHOLESTERIQUE.

Dans une phase NEMATIQUE (notée N) les molécules sont, à l'agitation thermique près, parallèles entre elles, leur centres de masse ne sont pas ordonnés dans l'espace.

Si les molécules sont CHIRALES, les molécules qui sont parallèles entre elles sont contenues dans des surfaces. De l'une de ces surfaces à une autre, la direction d'alignement des molécules tourne d'un angle proportionnel à la distance qui sépare les deux surfaces considérées. Il existe un axe de torsion perpendiculaire aux surfaces où les molécules sont alignées. Cette phase torsadée est appelée CHOLESTERIQUE (notée N^{*}) [15 à 18].

Lors du refroidissement de la phase liquide de certains corps, la phase cholestérique est parfois remplacée par la PHASE ISOTROPE BLEUE ^{*} (notée I.B.) [18]. Elle n'existe que sur une plage de quelques degrés ; la phase cholestérique réapparaît en dessous.

2. - PHASES SMECTIQUES.

De même que pour l'état cristallin, il existe un polymorphisme smectique [26].

Les études menées jusqu'à présent sur les mésophases de molécules ACHIRALES conduisent à distinguer sept phases SMECTIQUES (notées S et indicées de A à F). Elles se succèdent toujours dans le même ordre en fonction de la température. Généralement ^{**}, les molécules s'ordonnent en strates parallèles et équidistantes. Les diverses mésophases se distinguent par l'arrangement des molécules dans l'espace. La direction d'alignement de ces dernières peut être perpendiculaire ou non aux strates. On distingue ainsi les smectiques B droits (S_{B_1}) et les smectiques B inclinés (S_{B_L}).

* L'appellation provient de l'aspect que présente cette phase au microscope polarisant.

** Sauf pour les mésophases appelées S_D [27].

Dans les mésophases stratifiées inclinées de molécules CHIRALES, les structures présentent une torsion autour d'un axe perpendiculaire aux strates. Ici aussi, la structure est torsadée (et notée S^*); actuellement les phases $S_{B_L}^*$, S_C^* et S_F^* sont connues [15 à 18, 28 à 30].

3 - ORDRE DE SUCCESSION DES PHASES.

Lorsque la température croît, les phases smectiques apparaissent généralement avant la phase nématique. Elles se succèdent toujours dans l'ordre suivant :

$$S_E - S_{B_L} - S_{B_I} - S_F - S_C + S_D - S_A .$$

Lorsque la molécule est chirale, les phases non torsadées S_{E_L} , S_C , S_F et N sont remplacées par les phases $S_{B_L}^*$, S_C^* , S_F^* et N^* [15, 17].

C - CRISTAUX PLASTIQUES ET MÉSOPHASES DISQUOTIQUES.

1 - CRISTAUX PLASTIQUES.

Dans un cristal plastique, les centres de masses des molécules sont, comme dans une phase cristalline, ordonnés de façon triplement périodique. Mais les molécules peuvent prendre différentes orientations ; chaque orientation est, à chaque instant, peuplée au hasard.

2 - MESOPHASES DISQUOTIQUES.

Dans les mésophases disquotiques, les molécules sont empilées en colonnes régulièrement disposées aux noeuds d'un réseau hexagonal. Il n'y a pas d'arrangement régulier dans les colonnes [6,24].

CHAPITRE SECOND

DETERMINATION DES TRANSITIONS DU PREMIER ORDRE

Plusieurs méthodes sont employées pour détecter les transitions de phases des mésogènes.

A - LES METHODES EXISTANTES

Les méthodes classiques de détermination des transitions sont essentiellement de trois types : calorimétriques, microscopiques et dilatométriques.

1 - LES METHODES CALORIMETRIQUES.

Elles permettent de détecter les transitions de phase du premier ordre. Elles utilisent l'existence d'une CHALEUR LATENTE DE TRANSFORMATION.

La méthode la plus couramment utilisée est l'ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE (D.S.C.) [31].

On impose à l'échantillon et à un corps de référence qui ne subit pas de transformation dans l'intervalle de température étudié une même loi de variation de la température en fonction du temps ; l'enregistrement en fonction du temps de la différence des puissances fournies, constitue le THERMOGRAMME.

L'EXTENSIVITE de la grandeur étudiée ne permet de faire des mesures sur de faibles quantités (quelques milligrammes) qu'avec des appareils très performants. S'il existe actuellement des calorimètres très sensibles, les thermogrammes obtenus sont d'interprétation difficile dans certains cas de mélanges binaires. De plus, il faut au moins 5 mg de chaque mélange, soit au minimum 25 mg de chacun des constituants.

2 - LES METHODES MICROSCOPIQUES.

Il est possible d'observer la TEXTURE d'une mésophase - c'est-à-dire son aspect - entre polariseurs croisés.

A l'aide d'un MICROSCOPE POLARISANT à platine chauffante et réfrigérante, les températures auxquelles se produisent les changements de texture sont relevées.

Les grandeurs mises en jeu sont INTENSIVES et cette méthode permet l'utilisation de très petits échantillons (typiquement de l'ordre de 1/20 mg) ; de plus, elle rend possible l'observation des transitions du second ordre. Cet avantage est mis à profit dans la méthode de contact [28 ; 32].

Mais parfois, une texture dépend de celle qui la précède, et, si la structure change effectivement à la transition, la texture évolue peu. Il est aisé de comprendre que l'observation de la transformation est délicate et quelquefois impossible même pour un observateur entraîné. C'est le cas, par exemple pour certaines transitions entre phases smectiques S_{B_L} et B_L ou B et A [13].

3 - LES METHODES DILATOMETRIQUES.

Les changements de phase du premier ordre, effectués sous pression constante, s'accompagnent généralement d'une VARIATION DU VOLUME MOLAIRES.

La méthode de BEKKEDAL [33 et 34] consiste à mesurer, en fonction de la température, les variations du volume d'un échantillon du corps à étudier. Cet échantillon, fritté par compression, est introduit sous vide dans un dilatomètre puis recouvert d'une colonne de mercure fraîchement distillé. Le tout est alors placé dans un four. Ainsi, les risques de sublimation sont évités.

La grandeur étudiée - le volume - est EXTENSIVE et il est nécessaire d'utiliser des échantillons importants (de l'ordre du gramme) [35 à 37]. De plus, la préparation de l'échantillon est longue et fastidieuse ; l'utilisation de l'appareillage reste complexe et la mesure délicate.

4 - LES AUTRES METHODES.

D'autres phénomènes ont été utilisés pour détecter les transitions de phase des mélanges [15 à 17].

Dans certains cas, deux phases différentes peuvent avoir des spectres de RESONNANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE différents [15]. Parfois ce sont les spectres de RESONNANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE ou de diffusion des Rayons X qui sont étudiés [17].

Il est possible aussi de détecter la variation des CONSTANTES DIELECTRIQUES au changement de phase [15].

Toutes ces méthodes mesurent des grandeurs extensives ; de plus elles sont d'emploi délicat.

5 - CONCLUSION.

S'il existe de bonnes méthodes de détermination de transitions telles que cristal-nématique, nématique-liquide ou smectique-liquide, il est parfois très difficile de détecter celles qui ont lieu entre phases très organisées.

Les masses des nouveaux composés synthétisés par les chimistes sont de l'ordre de quelques dizaines de milligrammes.

La recherche d'une méthode de détection RAPIDE qui utilise PEU DE PRODUIT et qui reste SIMPLE dans sa réalisation est l'objet du présent travail.

B - LA METHODE BAROMETRIQUE OU QUASI-ISOCORE.

1 - PRINCIPE.

Il est possible de détecter les changements d'état du premier ordre sur de petits échantillons en mesurant, en fonction de la température, les variations d'une grandeur intensive, par exemple la pression à volume constant. Cette méthode peut être qualifiée de BAROMETRIQUE.

En fait, il est plus simple de placer l'échantillon dans une enceinte fermée mais dilatable ; d'où la seconde appellation de méthode QUASI-ISOCORE. La variation de pression en fonction de la température est suivie par un capteur approprié.

Les mesures effectuées avec une enceinte fermée autorisent l'étude de phases à faible tension de vapeur comme les cristaux plastiques et les mésophases lyotropes [14 à 17].

2 - THERMOBAROGRAMMES.

L'enregistrement de la pression en fonction de la température fournit le THERMOBAROGRAMME (du grec θερμωσις : chaleur ; βαρος : pesanteur ; γραμμα : écriture). Afin que le phénomène soit nettement visible, deux conditions doivent être satisfaites : l'accroissement de pression au changement de phase doit être important et la pente $\left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_T$ à la transition doit être nettement plus importante que celle en dehors de la transition $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT}$.

L'étude ultérieure montre qu'il est toujours possible d'obtenir un remplissage de l'enceinte tel que $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT}$ soit faible (de l'ordre de quelques bars/°Kelvin).

Quels types de transformation entre mésophases permettent d'avoir $\left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_T$ supérieur à une dizaine de bars/K ?

3 - RELATION DE CLAPEYRON.

L'expression du coefficient angulaire de la courbe d'équilibre de deux phases du diagramme pression température, a été énoncée primitivement par le physicien E. CLAPEYRON (1799-1864) [38]

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_T = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V} \quad (1)$$

où ΔH et ΔV sont respectivement les variations d'enthalpie et de volume molaires à la transition.

Dans le cas des mésogènes, les trois quantités du second membre de la relation (1) ne sont connues que pour certaines transitions de quelques corps. Elles sont mentionnées dans le Tableau I. Des remarques intéressantes peuvent en être déduites.

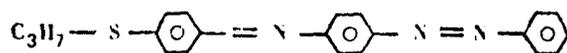
Corps	Transitions	Température		Variation d'enthalpie molaire (KJ mole ⁻¹)	Variation volume molaire (cm ³ .mole ⁻¹)	Pente de la courbe d'équilibre (bar °K ⁻¹)	Variation relative de volume (x 10 ³)	Références
		(°C)	(°K)					
1	K - N	111,1	384,2	31,22	15,8	51,4	50,7	39
	S _B - N	104,6	377,7	8,82	4,46	52,4	14,2	
	N - I	113,8	386,9	0,38	0,27	36,4	0,85	
2	K - S _C	75,6	348,7	60,71	52,5	33,2	64,8	39
	S _C - I	84,4	357,5	13,55	11,4	33,2	13,5	
3	K - S _C	73	346,1	48,23	6,9	202,0	10,3	39
	S _C - S _A	78,3	351,4	0,04	0,94	1,2	1,39	
	S _A - I	85,7	358,8	8,55	8,31	28,7	12,1	
4	K - S _C	107,1	380,2	58,15	30,54	50,1	40,8	39
	S _C - S _A	133,0	406,1	1,21	0,69	43,2	0,88	
	S _A - I	135,0	408,1	4,76	3,12	37,4	4,0	
5	K - S _C	97,3	370,4	35,58	36,4	26,4	57,2	39
	S _C - S _A	156,1	429,2	0,91	1,44	14,7	2,09	
	S _A - I	160,2	433,3	5,55	2,43	52,7	3,5	
6	K - N	94,4	367,5	29,1	25,4	31,2	80,6	39
	S _A - N	77	350,1		1,09		3,52	
	N - I	123,5	396,6	0,2	0,99	5,1	3,07	
7	K - S _B	81,4	354,5	27,25	2,29	335,7	7,9	39
	S _B - S _A	119,3	392,4	2,09	1,20	44,5	4,04	
	S _A - N	157,3	430,4	5,1	2,97	41,3	9,0	
	N - I	160,2	433,3	0,50	1,41	8,2	4,48	
8	K - S _B	77,6	350,7	27,96	8,83	90,3	17,6	39
	S _B - S _C	94,6	367,7	5,48	5,3	28,1	10,2	
	S _C - S _A	106,7	379,8	0,61	0,77	20,9	1,46	
	S _A - I	137,2	410,3	8,4	6,91	29,6	12,8	

Corps	Transitions	Température		Variation d'enthalpie molaire (KJ mole ⁻¹)	Variation volume molaire (cm ³ .mole ⁻¹)	Pente de la courbe d'équilibre (bar °K ⁻¹)	Variation relative de volume (X 10 ⁻³)	Références
		(°C)	(°K)					
9	K - I	95	368,1	20,26	26,5	20,8	67	37
	N* - IB	65,2	338,3	0,016	0,02	23,6	0,049	
	IB - I	65,6	338,7	0,253	0,26	28,7	0,63	
10	K ₁ - S - K ₂	74,9	348	0,0				37
	K ₂ - I	89,9	363	31,3	42	20,5	72,3	
	S _A - N*	80,7	353,8	0,93	0,79	33,3	1,29	
	N* - IB	87,8	360,9	0,024	0,040	16,6	0,064	
	IB - I	88,2	361,3	0,62	0,77	22,3	1,24	
11	K - S _A	70,6	343,7	46,1	39,1	34,3	65,3	37
	S _A - N*	78,9	352	1,27	0,92	39,2	1,43	
	N* - IB	83,9	357	0,025	0,036	19,5	0,055	
	IB - I	84,4	357,5	0,623	0,76	22,9	1,17	
12	K - S	78	351,1	25,1	32,09	22,3	60,7	37
	S - N*	75,9	349	0,154	0,073	60,4	0,13	
	N* - IB	90,9	364	0,022	0,021	28,8	0,037	
	IB - I	91,4	364,5	0,30	0,44	18,7	0,78	
13	K - S	44,9	318	22	20,6	33,6	30,6	37
	S - N*	46,4	319,5	1	0,92	34	1,32	
	N* - IB	50,9	324	0,027	0,026	32,5	0,037	
	IB - I	51,4	324,5	0,68	0,49	42,8	0,69	
14	K - S _{B_L}	113	386,1	18,43	15,83	30	43	40
	a S _{B_L} - S _C	144,5	417,6	3,55	5,83	14,5	15	
	S _C - S _A	172	445,1	< 0,12	~ 0		~ 0	
	K - S _?	57	330,1	12,54	5,4	70,4	15	à
	b S _? - S _E	71	344,1	0,209	6,3	0,96	16	42
	S _E - S _B	88	361,1	0,63	~ 0,5	34,73	1,5	

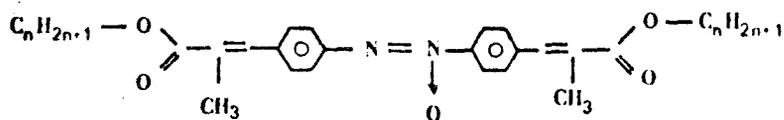
Corps	Transitions	Température		Variation d'enthalpie molaire (KJ mole ⁻¹)	Variation volume molaire (cm ³ .mole ⁻¹)	Pente de la courbe d'équilibre (bar °K ⁻¹)	Variation relative de volume (× 10 ⁻³)	Références
		(°C)	(°K)					
15	S _{B_L} - S _F	102,7	375,8	0,59	0,9	17,4	2,6	9
	S _F - S _C	113,8	386,9	0,5	1,83	7,1	5,2	
	S _C - S _A	144	417,1	< 0,21	0,73	6,9	2	
16	K - S _A	73,8	346,9	26,1	18	41,8		43
	S _A - N	83,4	356,5	0,084	0,017	138,6		
	N - I	108,5	381,5	0,70	0,53	34,6		
17	K - S _B	94,8	367,9	79	51,09	42,0	68,0	39
	S _B - S _C	100,1	373,2	10,55	9,67	29,2	12,3	
	S _C - I	116,2	389,2	22,57	15,77	36,8	19,4	
18	K - N	118,6	391,7	29,7	23	32,9	77,4	44 et 45
	N - I	135,8	408,9	0,733	0,9	19,9	3,5	
19	K - N	139,7	412,8	26,3	23,45	27,2		45
	N - I	165,9	439	1,55	1,77	19,9		
20	K ₁ - N	95,4	368,5			30,3		45
	K ₂ - N	105,8	378,9	26,7	21,75	32,4		
	N - I	128,4	401,5	0,825	1,125	18,3		
21	K ₁ - N	33,4	306,5	19,67	19,67	32,6		45
	K ₂ - N	35,6	308,7			32,8		
	N - I	79,7	352,8	0,564	0,65	24,6		
22	K ₁ - N	20,3	293,4	16,8	16,5	34,7		45
	K ₂ - N	22	295,1	23,2	22,7	34,6		
	N - I	45,9	319,0	0,414	0,534	24,3		
23	S - N	52,5	325,6	6,88	6,46	32,7		45
	N - I	69,8	342,9	0,807	0,872	27		
24	S _A - N	32	305,1	0,125	0,14	29,3	0,5	46
	N - I	40	313,1	0,88	0,95	29,6	3,5	

Corps mentionnés.

1 4-(4-n-Propylmercaptobenzalamino) azobenzène



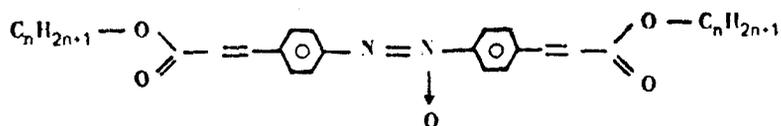
2 et 3 4,4' Azoxy-di- α -méthylcinnamate de n-alkyle



2: n = 16

3: n = 11

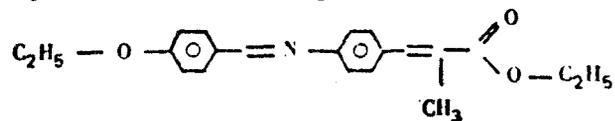
4 et 5 4,4'-Azoxy-di-cinnamate de n-alkyle



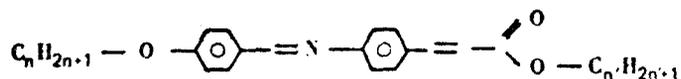
4: n = 16

5: n = 11

6 4-(4-Ethoxybenzalamino)- α -méthylcinnamate d'éthyle



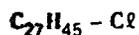
7 et 8 4-(4-Alkoxybenzalamino) cinnamate de n-alkyle



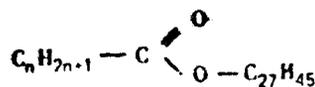
7: n = 2, n' = 2

8: n = 12, n' = 5

9 Chlorure de cholestérol



10 à 12 n-Alkanoate de cholestérol

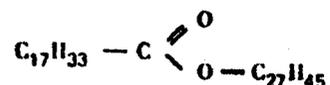


10: n = 11

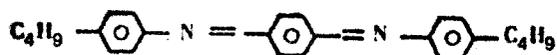
11: n = 13

12: n = 8

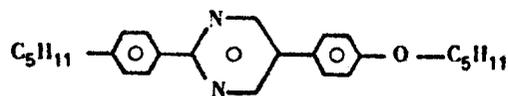
13 Oléate de cholestérol



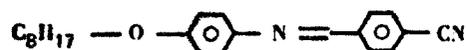
14 Téréphtal bis (4-n-butylaniline)



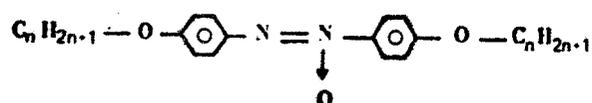
15 2(4-n-Pentylphényl)-5-(4-n-pentyloxyphényl) pyrimidine



16 n-p-Cyanobenzylidène-p-n-octyloxyaniline



17 à 19 4,4'-Di-n Alkoxyazoxybenzène

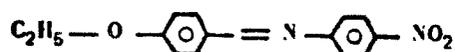


17: n = 18

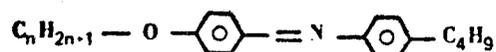
18: n = 1

19: n = 2

20 Ethoxybenzylidène-4 aminobenzonitrile



21 à 23 n(p-Alkoxybenzylidène)-p-n-butylaniline



21: n = 2

22: n = 1

23: n = 5

24 p-Cyano-p'-n-octylbiphényl



TABLEAU I : Caractéristiques de transitions et pentes du diagramme pression-température de quelques mésogènes thermotropes.



4 - PENTES AUX TRANSITIONS DU DIAGRAMME PRESSION-TEMPERATURE.

Généralement, la pente de la courbe pression-température pour les transitions CRISTAL-MESOPHASE est supérieure à $50 \text{ bars}^\circ\text{K}^{-1}$. A priori, il est donc possible d'étudier ces transformations par la méthode barométrique.

Dans le cas des transitions MESOPHASES-LIQUIDE, les coefficients angulaires $\left(\frac{dP}{dT}\right)_T$ sont parfois faibles (voisins de quelques bars $^\circ\text{K}^{-1}$) ; les limites d'exploitation de la méthode sont atteintes. Mais les observations microscopiques conviennent parfaitement pour ces cas puisque une phase optiquement anisotrope se transforme en une phase isotrope.

Les transitions entre les phases SMECTIQUES B et A, E et C ou B_L et F, respectivement des composés n°7, 14 et 15, présentent des variations relatives de volumes faibles (de l'ordre ou inférieures à 0,4 %) ; elles donnent pourtant naissance à des pentes comprises entre 17 et 45 bars/ $^\circ\text{Kelvin}$. La méthode barométrique permettra l'enregistrement des transformations entre phases smectiques, même lorsque celles-ci sont très organisées.

Les transitions $S_C - S_A$ des constituants n°3, 4, 5, 8, $S_A - N^*$ des n°10 et 11, $S - N$ des n°12 et 13, $S - S_E$ du n°14 et $S_A - N$ du n°24 dont les variations relatives de volume sont inférieures à 0,209 %, se caractérisent par des pentes supérieures à $14,7 \text{ bars}^\circ\text{K}^{-1}$. Cela laisse à penser qu'il sera peut-être possible d'observer certaines transitions qui sont "FAIBLEMENT du PREMIER ORDRE" [47] (cas où, à la fois, ΔH et ΔV sont faibles), lorsque les autres méthodes sont inopérantes. Les transitions entre la phase ISOTROPE BLEUE et la PHASE CHOLESTERIQUE et entre la phase ISOTROPE BLEUE et la PHASE LIQUIDE entrent dans cette catégorie.

Il n'existe pas, actuellement, de données numériques sur les variations de volume molaire aux différents changements de phases des composés à mésophases DISQUOTIQUES. De même, à notre connaissance, ces quantités ne sont pas connues pour les transformations entre les phases CRISTAL-PLASTIQUE et LIQUIDE.

C - ETUDE QUANTITATIVE DE LA METHODE BAROMETRIQUE.

L'étude suivante consiste à calculer les variations de pression induites par la variation de température d'un échantillon de mésogène enfermé dans une enceinte métallique. La mesure de la pression perturbe généralement le phénomène. Cette influence, qui sera minimisée ultérieurement, est négligée ici.

1 - CONSERVATION DES VOLUMES.

A toute température T et pression P , l'enceinte de volume V_E est supposée totalement remplie par un volume V_M de mésogène,

$$\text{d'où} \quad V_E = V_M \quad (2) \quad \text{VT, VP}$$

La différentiation de cette relation conduit à l'égalité des variations de volume

$$dV_E = dV_M \quad (3)$$

2 - PRESSION EN DEHORS D'UN CHANGEMENT DE PHASE.

a) Effet d'une variation de pression et de température.

Quand, à pression constante, la température T varie de dT , le volume V d'un corps ou d'une cavité creusée dans un corps varie de $\alpha \cdot V \cdot dT$ où α est le coefficient de dilatation thermique.

Dans le cas d'une variation de pression dP , le volume varie de $\chi \cdot V \cdot dP$ où le coefficient de compressibilité isotherme χ est donné par l'expression

$$\chi = \frac{3(1-2\nu)}{E} \quad \text{pour les corps isotropes}$$

(E : module de Young, ν : coefficient de Poisson) [48]

et par $\chi = \frac{3(1-2\nu)}{E} \left(\frac{V_E}{V_B} \right)^3$ pour une cavité sphérique de volume V_E creusée dans une sphère de volume V_B [49] (les calculs sont donnés en annexe).

En explicitant les deux termes de la relation (3)

$$dV_E = \alpha_E \cdot V_E \cdot dT + \chi_E \cdot V_E \cdot dP \quad (4)$$

$$dV_M = \alpha_M \cdot V_M \cdot dT - \chi_M \cdot V_M \cdot dP \quad (5)$$

Dans ces expressions, pour dT et dP positifs, le signe moins correspond à une contraction et le signe plus à une dilatation.

b) Valeurs numériques des coefficients de dilatation et de compressibilité.

Des caractéristiques de phases de mésogène autres que le coefficient de compressibilité isotherme χ_M sont présentées dans le tableau II.

Pour les composés recensés dans ce tableau, si les coefficients de dilatation des phases solides diffèrent de ceux des phases fluides, pour ces dernières, ces coefficients sont souvent voisins (sauf pour les mésophases S_A des corps 4 et 5, N de 7 et 16, et S' de 26). Cette particularité sera utilisée ultérieurement. Les quelques valeurs de coefficients de compressibilité isothermes de mésophases que nous connaissons sont reportées dans le tableau III. De même que certaines phases smectiques, les mésophases cristal plastique sont très organisées ; les valeurs du coefficient de compressibilité de ces deux types de phases seront vraisemblablement voisines. En l'absence de données expérimentales, la valeur de χ des phases smectiques sera choisie comme étant égale à $8,10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$.

Le choix de l'acier dans lequel est usinée la cavité est explicité ultérieurement ; le coefficient de dilatation de l'enceinte est alors $\alpha_E = 32,4 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ de 20 à 200°C ; cette valeur est nettement inférieure à celle des coefficients α_M ; cette remarque sera utilisée au paragraphe suivant. Le coefficient de compressibilité χ_E est inférieur à $5,58 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$ à 20°C (voir annexe) et donc négligeable devant celui du mésogène.

Corps	Phase	$\alpha (^{\circ}\text{C}^{-1})$ $\times 10^{+4}$	μ (kg mole ⁻¹)	ρ (kg m ⁻³) $\times 10^{-3}$	Réf.
1	S _B	30,5		1,12	39
	N	7,5	0,343	1,09	
	I	8,2		1,08	
2	S _C	12	0,814	0,98	39
	I	9		0,96	
3	S _C	9,9	0,674	1,01	39
	S _A	16,2		1,0	
	I	7,1		0,98	
4	K _{II}	11,4	0,786	1,07	39
	K _I	7,7		1,04	
	S _C	8,1		1,02	
	S _A	7,4		1,0	
	I	10,6		0,99	
5	S _C	8,2	0,646	0,98	39
	S _A	19		0,95	
	I	8,6		0,94	
6	S _A	8,15	0,337	1,09	39
	N	7,8		1,06	
	I	7,9		1,04	
7	S _B	6,9	0,311	1,10	39
	S _A	9,6		1,06	
	N	23,3		1,03	
	I	11,6		1,02	
8	S _B	7,3	0,505	0,99	39
	S _C	10,5		0,97	
	S _A	8,7		0,94	
	I	10,5		0,92	

Corps	Phase	$\alpha (^{\circ}\text{C}^{-1})$ $\times 10^{+4}$	μ (kg mole ⁻¹)	ρ (kg m ⁻³) $\times 10^{-3}$	Réf.
9	K		0,404	1,023	36
	N*			0,9806	
	IB			0,9804	
10	K ₂		0,568	0,9794	36
	S _A			0,9267	
	N*			0,9182	
	IB			0,9174	
11	K		0,596	0,995	36
	S _A			0,929	
	N*			0,9225	
12	IB		0,526	0,9216	36
	K			0,995	
	S			0,939	
	N*			0,9276	
	IB			0,9267	
13	- K		0,650	0,967	36
	S			0,9276	
	N*			0,9803	
	IB			0,9808	
14	K	2,4	0,396	1,06	41
	a S _{B_L}	7,7		1	
	S _C	6,4		0,97	
	S _A	6,2		0,95	
	S _?	1,71		1,056	
	b S _E	3,5		1,035	
15	S _{B_L}	3,2	0,388	1,1	9
	S _F	9,2		1,09	
	S _C	9,2		1,06	
	S _A	9,2		1,045	



Corps	Phase	$\alpha (^{\circ}\text{C}^{-1}) \times 10^{+4}$	μ (kg mole ⁻¹)	ρ (kg m ⁻³) $\times 10^{-3}$	Réf.
16	S _A	8,1	0,334		43
	N	4,7			
17	S _B	10,9	0,734	0,94	39
	S _C	13		0,92	
	I	12		0,89	
18	K	4,11	0,258	1,27	44
	N	9,26		1,16	
	I	8,61		1,11	
24	S _A	12	0,291	1,025	46
	N	11,9		1,015	
	I	9,9		1	
25	K	2,3	0,504	1,13	35
	S ₁	10,4		1,06	et
	S ₂	8,2		1,02	
	S _C	10,8		0,99	41
	N	8,6		0,98	
26	K	4,2	0,672	1,06	35
	S'	12,2		1,02	et
	S ₁	6,7		0,99	
	S ₂	7,4		0,96	41
	S _C	9,4		0,93	
27	K	1,6	0,728	1,06	35
	S ₁	7		0,97	et
	S ₂	7,2		0,94	41
	S _C	9,1		0,89	
28	K	1,7	0,840	1,05	35
	S ₁	7,2		0,95	et
	S ₂	7,4		0,92	41
	S _C	9,1	0,91		

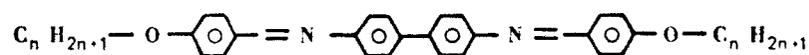
Corps	Phase	$\alpha (^{\circ}\text{C}^{-1}) \times 10^{+4}$	μ (kg mole ⁻¹)	ρ (kg m ⁻³) $\times 10^{-3}$	Réf.
29	K	1,9	0,896	1,05	35
	S ₁	7,3		0,94	et
	S ₂	7,5		0,91	41
	S _C	8,7		0,87	
30	K	2,9	0,616	1,11	35
	K'	9,7		1,06	
	S'	7		1,03	et
	S ₁	6,8		1	41
	S ₂	7,3		0,97	
	S _C	9,4		0,95	
31	K	2,4	0,784	1,06	35
	S ₁	7,2		0,96	et
	S ₂	7,3		0,93	41
	S _C	9		0,89	
32	K	4,7	0,560	1,11	35
	K'	4,4		1,09	et
	S ₁	7		1,03	41
	S ₂	7,9		0,99	
	S _C	10	0,97		
33	N		0,277	0,9862	50
	I			0,984	
34	N		0,263	1,003	50
	I			1,002	
35	S		0,305	0,9726	50
	N			0,9722	
	I			0,9634	
36	N		0,249	1,011	50
	I			1,009	



Corps mentionnés.

1 à 18 et 24 : voir tableau I.

25 à 32 4-4' di(p-n Alkoxybenzylidène amino) biphényls



25 : n = 4

26 : n = 10

27 : n = 12

28 : n = 16

29 : n = 18

30 : n = 8

31 : n = 14

32 : n = 6

33 à 36 Alkyl cyano biphényl



33 : n = 7

34 : n = 6

35 : n = 9

36 : n = 5

TABLEAU II : Masses molaires μ , coefficients de dilatation α et masses volumiques ρ des mésophases de quelques mésogènes calamitiques.



Corps	Mésophases	$\chi \cdot 10^{10} \text{ (m}^2 \text{ N}^{-1}\text{)}$	Réf.
18	N	5	51
21	N	5,7	52
22	N	5,5	52
Cyclohexane 	KP	7,9	53

TABEAU III : Coefficients de compressibilité isotherme de quelques mésophases.



c) Pentas hors transition du thermobarogramme.

Compte tenu de la relation (2), le remplacement dans l'équation (3) des variations de volumes par les expressions (4) et (5) conduit à la relation

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT} = \frac{\alpha_M - \alpha_E}{\chi_M - \chi_E} \quad (6)$$

ou, en négligeant α_E et χ_E par rapport à α_M et χ_M respectivement,

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT} \approx \frac{\alpha_M}{\chi_M}$$

Les valeurs numériques de la pente $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT}$ sont données dans le tableau IV pour les mésophases dont on connaît les coefficients de dilatation thermique. Sauf pour les phases smectiques des corps n°1, 14 et 15, la double inégalité $4 < \left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT} < 25 \text{ bars} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}$ est satisfaite.

3 - VARIATION DE PRESSION A LA TRANSITION DE PHASE.

a) Variation de volume du mésogène à la transition.

Soit m , la masse d'un corps pouvant exister sous deux phases 1 et 2, et μ sa masse molaire. A la transition, le volume V_M vérifie la relation

$$V_M = \left[x V_{M_1} + (1-x) V_{M_2} \right] \frac{m}{\mu}$$

où x est la proportion du corps dans l'état 1.

V_{M_1} et V_{M_2} les volumes molaires du corps dans les états 1 et 2 respectivement.

En prenant comme variables la proportion du corps dans l'état 1, la température et la pression

$$dV_M = \left(\frac{\partial V_M}{\partial x}\right)_{TP} \cdot dx + \left(\frac{\partial V_M}{\partial T}\right)_{xP} \cdot dT + \left(\frac{\partial V_M}{\partial P}\right)_{xT} \cdot dP$$

En introduisant le coefficient de dilatation thermique α_M , de compressibilité isotherme χ_M et la variation $\Delta V = V_{M_2} - V_{M_1}$ de volume

Corps	Phase	$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT}$ (bars °K ⁻¹)	Corps	Phase	$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT}$ (bars °K ⁻¹)	Corps	Phase	$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT}$ (bars °K ⁻¹)
1	S _B	37,72	15	S _{B_L}	3,6	28	S ₁	8,6
	N	14,35		S _F	11,1		S ₂	8,85
				S _C	11,1		S _C	10,97
2	S _C	14,6						
3	S _C	9,72	16	S _A	9,72	29	S ₁	8,72
	S _A	8,85		N	8,75		S ₂	8,97
							S _C	10,47
4	S _C	11,97	17	S _B	13,22	30	S'	8,35
	S _A	19,85		S _C	15,85		S ₁	8,10
							S ₂	8,72
5	S _C	9,85	18	N	17,87	31	S _C	11,35
	S _A	22,35						
			24	S _A	14,6		32	S ₁
6	S _A	9,78		N	23,15	S ₂		8,72
	N	14,95				S _C		10,85
7	S _B	8,22	25	S ₁	12,6	32	S ₁	8,35
	S _A	11,6		S ₂	9,85		S ₂	9,47
	N	45,95		S _C	13,10		S _C	12,10
				N	16,55			
8	S _B	8,72	26	S'	14,85			
	S _C	12,72		S ₁	7,97			
	S _A	10,45		S ₂	8,85			
				S _C	11,35			
14	S _{B_L}	9,22	27	S ₁	8,35			
	S _C	7,6		S ₂	8,60			
	S _A	7,35		S _C	10,97			
b	S _γ	1,73						
	S _E	3,97						

TABLEAU IV : Valeurs numériques de la pente hors transition $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT}$ du thermobarogramme, calculées pour quelques phases smectiques et nématique.



molaire à la transition, l'expression précédente peut être écrite sous la forme :

$$dV_M = \frac{m}{\mu} \left\{ -\Delta V \cdot dx + \left[x \cdot \alpha_{M_1} \cdot V_{M_1} + (1-x) \cdot \alpha_{M_2} \cdot V_{M_2} \right] dT - \left[x \cdot \chi_{M_1} \cdot V_{M_1} + (1-x) \cdot \chi_{M_2} \cdot V_{M_2} \right] dP \right\} \quad (5')$$

b) Equation différentielle.

Le report, dans l'équation (3), des variations de volume (4) et (5') conduit à la relation

$$\alpha_E V_E dT + \chi_E V_E dP = \frac{m}{\mu} \left\{ -\Delta V dx + \left[x \cdot \alpha_{M_1} \cdot V_{M_1} + (1-x) \cdot \alpha_{M_2} \cdot V_{M_2} \right] dT - \left[x \cdot \chi_{M_1} \cdot V_{M_1} + (1-x) \cdot \chi_{M_2} \cdot V_{M_2} \right] dP \right\} \quad (7)$$

La relation de CLAPEYRON lie dP et dT, d'où, en éliminant dT,

$$\left\{ \alpha_E V_E \frac{T\Delta V}{\Delta H} + \chi_E V_E - \frac{m}{\mu} \left[x \alpha_{M_1} V_{M_1} + (1-x) \alpha_{M_2} V_{M_2} \right] \frac{T\Delta V}{\Delta H} + \left[x \chi_{M_1} V_{M_1} + (1-x) \chi_{M_2} V_{M_2} \right] \right\} dP = -\frac{m}{\mu} \Delta V dx$$

$$\text{où} \quad dP = \frac{dx}{Ax + B} \quad (8)$$

$$\text{avec} \quad A = \left[\frac{\alpha_{M_1} \cdot T}{\Delta H} - \frac{\chi_{M_1}}{\Delta V} \right] V_{M_1} - \left[\frac{\alpha_{M_2} \cdot T}{\Delta H} - \frac{\chi_{M_2}}{\Delta V} \right] V_{M_2}$$

$$B = \frac{\mu}{m} \frac{V_{M_2}}{\Delta V} \left[\frac{T\Delta V}{\Delta H} (\alpha_{M_2} - \alpha_E) - \chi_{M_2} - \chi_E \right]$$

c) Formes approchées des coefficients A et B.

Pour pallier l'absence de données expérimentales, les coefficients de compressibilité isothermes de deux phases successives 1 et 2 sont supposés pratiquement égaux

$$\chi_{M_1} \simeq \chi_{M_2} \simeq \chi_M .$$

Pour simplifier l'expression du terme A, les coefficients de dilatation thermique sont aussi supposés égaux ; la remarque du paragraphe C-2-b montre que cette approximation est souvent réalisée.

$$\alpha_{M_1} \simeq \alpha_{M_2} \simeq \alpha_M .$$

Lors du remplissage de la cavité, c'est le volume du mésogène dans l'état 1 (V_{M_1}) qui est connu. Comme $\Delta V \ll V_{M_1}$, V_{M_2} est remplacé par V_{M_1} dans le calcul de B.

En remarquant que

$$\frac{V_{M_1}}{m} = \frac{1}{\rho} \quad \text{où } \rho \text{ est la masse volumique du mésogène,}$$

il vient $A \simeq \chi_M - \frac{T \cdot \Delta V}{\Delta H} \alpha_M$ (9), et puisque χ_E est négligeable,

$$B \simeq \frac{\mu}{\rho \cdot \Delta V} \left[\frac{T \cdot \Delta V}{\Delta H} (\alpha_M - \alpha_E) - \chi_M \right]$$

d) Accroissement de pression au changement de phase.

L'intégration de la relation (8) conduit à

$$P(x) = \text{Log} |Ax + B| + P_0$$

et à l'expression de l'accroissement de pression

$$(\Delta P)_T = - \frac{1}{A} \text{Log} \left| 1 + \frac{A}{B} \right| \quad (10) .$$

Le coefficient α_M étant toujours grand devant α_E (voir remarque du paragraphe précédent) en première approximation $\frac{A}{B} \simeq -\frac{\rho \cdot \Delta V}{\mu}$. Pour les valeurs consignées dans les tableaux 1 et 2, ces rapports sont, pour les transitions mentionnées, toujours inférieurs à 0,07 et donc toujours faibles devant 1. L'utilisation du développement limité au premier ordre du logarithme conduit à l'expression

$$(\Delta P)_T \simeq \frac{\rho \cdot \Delta V}{\mu} \left[\chi_M - \frac{T \cdot \Delta V}{\Delta H} \alpha_M \right]^{-1} \quad (10')$$

En remarquant que, puisque $\alpha_E \ll \alpha_M$, $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT} \simeq \frac{\alpha_M}{\chi_M}$

$$(\Delta P)_T \simeq \frac{\rho \cdot \Delta V}{\mu \alpha_M} \left[\left(\frac{dT}{dP}\right)_{HT} - \left(\frac{dT}{dP}\right)_T \right]^{-1} \quad (10'')$$

Dans cette expression de l'accroissement de pression lors d'un changement de phase, les pentes à la transition $\left(\frac{dP}{dT}\right)_T$ et hors de la transition $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT}$ interviennent par leur différence. Or ces grandeurs sont du même ordre. Les tableaux I et IV montrent que si, en général $\left(\frac{dP}{dT}\right)_T > \left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT}$, ces grandeurs sont dans des rapports qui ne sont que de quelques unités. Il serait donc nécessaire de les connaître avec précision pour prévoir l'accroissement de pression au changement d'état d'un échantillon enfermé dans une cavité en acier. Mais, comme nous l'avons vu, les grandeurs qui permettent les calculs de ces quantités sont incertaines, notamment pour χ_M . La seule prévision possible est celle de l'ordre de grandeur de $(\Delta P)_T$. Afin de calculer ce dernier, la valeur numérique de la pente en dehors des transitions est prise égale à 10 bars $^{\circ}K^{-1}$ (valeur moyenne approchée). Pour de nombreuses transitions, il est possible de prendre comme valeur moyenne du coefficient de Clapeyron 30 bars $^{\circ}K^{-1}$.

L'ordre de grandeur des variations de volume peut être alors de 20 - 10 - 1 - 0,1 $cm^3 mole^{-1}$. Les variations de pression calculées à partir de ces valeurs sont respectivement de l'ordre de 2000 - 1000 - 100 - 10 bars.

Un accroissement de pression de 10 bars est déjà un phénomène facilement mesurable ; les changements d'état pourront donc être facilement observables. Nous montrons ultérieurement, lors de l'optimisation de la méthode, qu'il est possible d'éviter les très hautes pressions par un remplissage judicieux de la cavité.

e) Variation de température au changement de phase.

Afin de calculer le $(\Delta T)_T$ de la transition, il est possible d'éliminer, à l'aide du coefficient de Clapeyron, dP de la relation (7). Le calcul est en tout point identique à celui de $(\Delta P)_T$; en effectuant toujours les approximations des paragraphes c et d, l'ordre de grandeur de la variation de température au changement de phase est donné par la relation

$$(\Delta T)_T = \frac{\rho \cdot \Delta V}{\mu \cdot \chi_M} \left[\left(\frac{dP}{dT} \right)_T - \left(\frac{dP}{dT} \right)_{HT} \right]^{-1} \quad (11).$$

Les applications numériques effectuées à partir des données du paragraphe précédent conduisent, pour des valeurs de ΔV de 20 - 10 - 1 et 0,1 cm³ mole⁻¹ respectivement à la valeur de $(\Delta T)_T$ de 67 - 33 - 3,3 et 0,3 °K. Ces valeurs de la variation de température au changement de phase sont en accord avec celles de la variation de pression puisque les pentes $\left(\frac{\Delta P}{\Delta T} \right)_T$ sont de 30 bars °K⁻¹.

D. - CONCLUSION.

Bien que le coefficient de Clapeyron soit du même ordre de grandeur que la pente en dehors des transitions, l'accroissement de pression au changement de phase est, même pour de faibles variations de volume, suffisant pour que le phénomène soit observable. La méthode barométrique doit donc permettre l'enregistrement des transitions du premier ordre. Il faut maintenant effectuer des vérifications expérimentales et avant tout mettre au point l'appareillage.

CHAPITRE TROISIEME

APPAREILLAGE

Avant de donner la forme définitive à l'appareillage qui permettra l'enregistrement des transitions par mesure de pression, il est indispensable d'effectuer une première étude pour vérifier le bien-fondé du principe de la méthode barométrique. Le montage sera ultérieurement perfectionné pour pouvoir n'utiliser que de très petits échantillons de mésogène. Les fonctions que doit remplir l'appareil d'essais ainsi que sa réalisation, sont présentées dans ce chapitre.

A. - LE METABOLEMETRE

Les gaz étant très compressibles, il faut éviter leur présence dans l'enceinte métallique qui contient le mésogène. L'échantillon doit donc, d'une part être dégazé, et d'autre part occuper tout le volume.

Lorsque la température du système, relevée à l'aide d'un thermomètre, s'accroît, la variation de pression dans l'enceinte est enregistrée à l'aide d'un capteur.

Un tel dispositif permet de mesurer les températures des changements d'état de premier ordre, c'est pourquoi nous proposons de l'appeler un METABOLEMETRE (du grec μεταβολή : transformation et μετρον : mesure).

B. - LES COMPOSANTS DU METABOLEMETRE

1 - LE CAPTEUR DE PRESSION

Il existe des capteurs de pression industriels comportant une membrane métallique déformable, sensibles aux pressions hydrostatiques. Le déplacement de cette membrane (la respiration du capteur)

doit être aussi faible que possible. Le capteur XTME 2-190-2000 fourni par la Société Kulite International convient. Le volume de respiration est inférieur à $1,65 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$. La déformation de la membrane est suivie par des jauges de contrainte semi-conductrices au silicium présentant des effets piézo-résistifs. Sa grande sensibilité provient de la mise à profit des effets piézo-résistifs transversaux et de cisaillements [55]. Il peut être utilisé entre -50°C et 270°C et permet l'étude de nombreuses transitions (Tableau I). Sa gamme de mesure va de zéro à 135 bars ; la surcharge admissible est de 150 % de la pleine échelle. Ces valeurs conviennent comme il est montré au chapitre V. La tension de sortie (0,0806 m V/V/bar) est proportionnelle à la déformation et pratiquement indépendante de la température entre 20°C et 235°C . Elle est mesurée par un voltmètre *. La membrane sensible du capteur est affleurante, de diamètre inférieur à celui de la tête du capteur. Cette conception a été mise à profit dans la construction de la cellule de mesure.

2 - LA CELLULE DE MESURE.

La cellule de mesure (figure 1) comprend un CREUSET dans lequel est usinée une cavité. Le CAPTEUR DE PRESSION est utilisé comme couvercle. L'étanchéité est assurée par un joint placé entre la surface non sensible, en forme de couronne, de la tête du capteur et la face supérieure plane du creuset. Ce mode de construction détermine le diamètre de la cavité qui est de forme cylindrique pour faciliter l'usinage par électroérosion. Le volume de l'enceinte est de 30 mm^3 ; cette valeur, calculée au chapitre V, permet l'utilisation de petites quantités de mésogène dans le montage définitif.

Pour obtenir des déformations homogènes de la cavité, la matière du creuset est la même que celle du boîtier du capteur (acier inoxydable martensitique 17.4.PH : 16 % Cn, 4 % Ni, 4 % Cu **). Un traitement thermique de quatre heures à 496°C accroît considérablement la dureté du métal et sa résistance à la corrosion par des agents chimiques.

Afin d'obtenir des thermobarogrammes de mélanges, il est nécessaire de connaître avec précision les masses des composés en présence.

* Voltmètre MX 205 A, fourni par la Société METRIX.

** Acier fourni par la Société ARMCO.

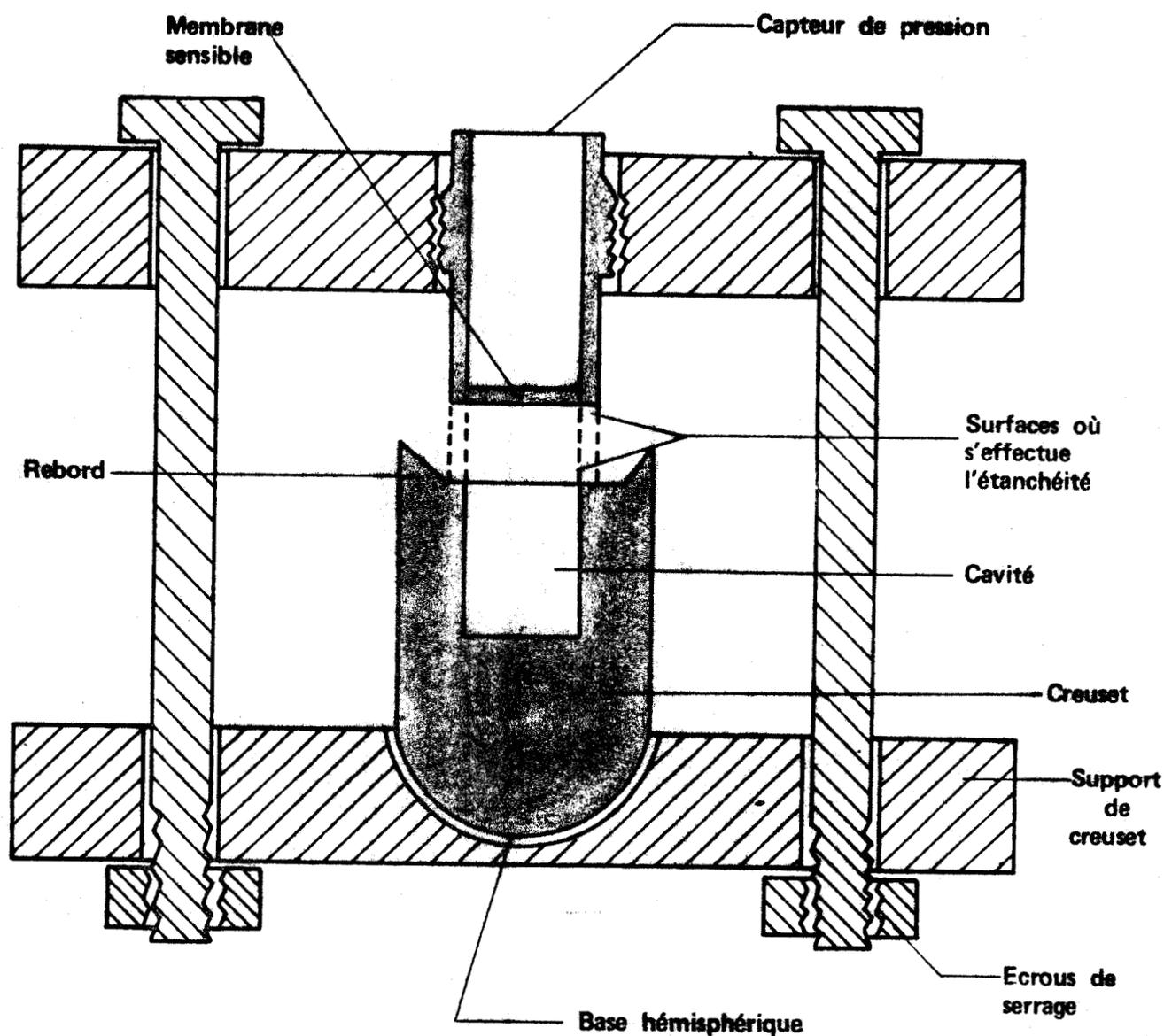


FIGURE 1 : Coupe schématique de la cellule de mesure .

Pour être précise, la pesée doit être effectuée lorsque les corps sont dans l'enceinte. Cela est rendu possible par l'emploi d'un creuset amovible.

De plus, lorsque les dimensions du creuset sont cinq fois supérieures à celles de la cavité, le poids de l'ensemble est tel que les pesées sur une balance précise sont possibles * ; la cavité devient alors quasiment incompressible : $\chi_E < 5,58 \cdot 10^{-14} \text{ m N}^{-1}$ (cf. Annexe).

Pour éviter l'hyperstativité du système et assurer le parallélisme des surfaces du capteur et du creuset en contact, le creuset est assujéti à son support par une surface hémisphérique. Enfin, le rebord que comporte le creuset évite les débordements lors du remplissage de la cavité.

3 - LE JOINT D'ETANCHEITE.

Afin d'obtenir une bonne étanchéité, le joint doit s'écraser facilement et, comme il sera vu au chapitre V, résister à la corrosion par le mercure. L'étain et le zinc en feuille conviennent [56 et 57].

Lors du serrage, la compression du fluide bomberait un joint en forme de disque. Pour éviter cette déformation permanente, le joint utilisé est en forme de couronne. Ces joints sont élaborés à l'aide d'un emporte-pièce (figure 2). Un rebord cylindrique est ménagé pour positionner et maintenir le joint sur le capteur.

4 - LE DISPOSITIF DE DEGAZAGE.

L'échantillon de mésogène est mis sous forme de poudre cristalline dans le creuset. Pour le fondre et le dégazer, ce dernier est chauffé dans une cloche à vide qui repose sur une table en aluminium. L'ensemble est relié à une pompe primaire **. La pression dans la ligne à vide, mesurée par une jauge de Pirany *** est de l'ordre de 10^{-1} mm de mercure.

* Balance SARTORIUS 2406 : étendue de mesure 20g, sensibilité 0,001 mg.

** Pompe primaire $4\text{m}^3 \cdot 11^{-1}$, type 2012A fournie par la Société C.I.T. Alcatel.

*** Tube de Jauge Autovac 3592 (4,5 Ω).

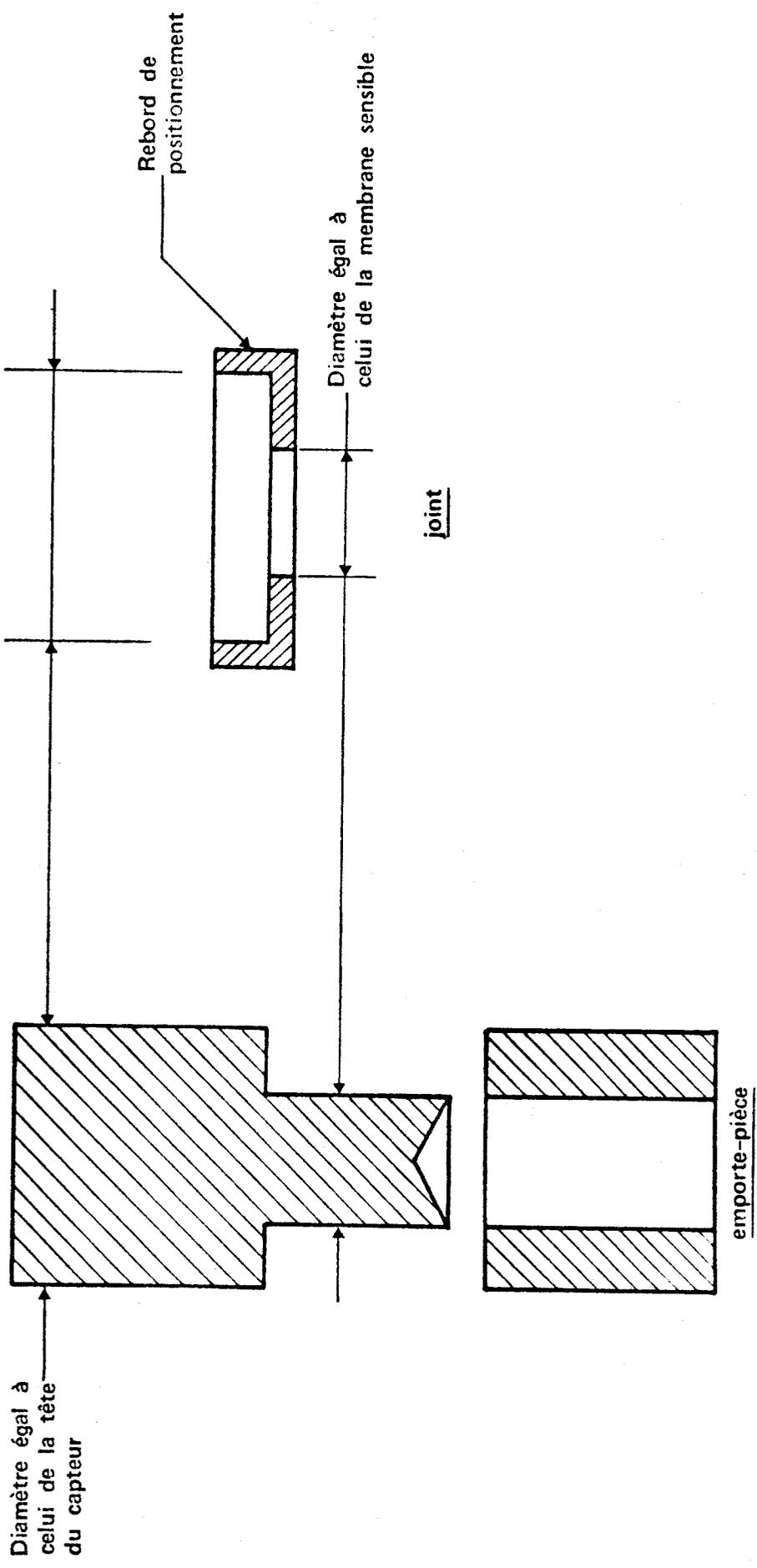


FIGURE 2 : Emporte-pièce pour élaborer les joints d'étanchéité.



Afin d'éviter la distillation du composé, celui-ci n'est porté à sa température de liquéfaction qu'un temps très court. Il faut donc que le chauffage et le refroidissement aient lieu sous vide. Un piège à azote liquide, dont le rôle essentiel sera dégagé ultérieurement, est inséré dans la ligne à vide pour arrêter les éventuelles vapeurs de mésogènes.

5 - LE DISPOSITIF DE CHAUFFAGE.

La montée en température doit pouvoir être rapide lors du dégazage et lente lors de l'enregistrement des transitions. De plus, la température doit rester stationnaire quelques instants pour dégazer le composé à l'état liquide.

Le chauffage de l'appareil est assuré par des résistances chauffantes, commandées par une alimentation électronique qui assure la régulation et la programmation de la température. Celle-ci est relevée par un thermomètre à résistance de platine * placé dans le support du creuset.

Des connecteurs multibroches étanches ** permettent la traversée de la dalle qui supporte la cloche, par les conducteurs électriques qui alimentent le thermomètre et les éléments chauffants.

6 - LE DISPOSITIF DE REFROIDISSEMENT.

La connaissance des thermobarogrammes, lorsque la température décroît, nécessite le refroidissement de la cellule de mesure. Il est obtenu par une circulation d'air comprimé (entre 270 et 100°C), d'eau (entre 100 et 20°C), ou par une détente de gaz carbonique (entre 0 et 20°C).

Des traversées étanches de la dalle en aluminium rendent possible le refroidissement sous vide.

* Thermomètre fourni par la Société PROLABO.

** Connecteurs multibroches étanches fournis par la Société LEMO-JUPITER.

7 - LA FERMETURE

Le capteur, vissé dans un support, est rendu immobile par rapport à la dalle métallique. La fermeture de l'appareil est obtenue par déplacement vertical du creuset avec son support. Le mécanisme de commande de ce mouvement de l'extérieur est présenté plus loin.

Pour connaître la pression lorsque l'on ferme la cavité, les conducteurs électriques qui permettent la mesure de la tension de sortie du capteur sont reliés aux connecteurs multibranches étanches.

8 - LES ENREGISTREURS.

Les tensions provenant du capteur de pression et du thermomètre alimentent respectivement les entrées X et Y d'un enregistreur *. Les thermobarogrammes obtenus fournissent la température de la transition envisagée et les accroissements de pressions en dehors et au cours de la transformation.

Le tachymètre de l'enregistreur délivre une tension proportionnelle à la dérivée du signal d'entrée. L'enregistrement de ce nouveau signal en fonction du temps a la forme d'un pic. La température de la transition peut ainsi être connue avec une meilleure précision.

C. - LE FONCTIONNEMENT DU METABOLEMETRE.

1 - LA LIGNE A VIDE.

La ligne à vide (figure 3) comprend tout d'abord la cloche à vide qui repose sur la dalle en aluminium ; un joint torique placé dans une gorge usinée dans la dalle assure l'étanchéité avec le bord rodé de la cloche. Pour permettre l'accès aux traversées étanches, l'ensemble est surélevé par des pieds. Un mécanisme de relevage à contrepoids facilite le déplacement vertical de la cloche. La protection contre les risques d'implosion est obtenue par un fin grillage métallique qui englobe la cloche. Il faut noter que cette dernière comporte à hauteur du creuset des orifices fermés par des raccords à torion dont le rôle apparaîtra plus loin.

*Enregistreur (X,Y) type TRVACT fourni par la Société SEFRAM, temps d'indication 1,2 s.

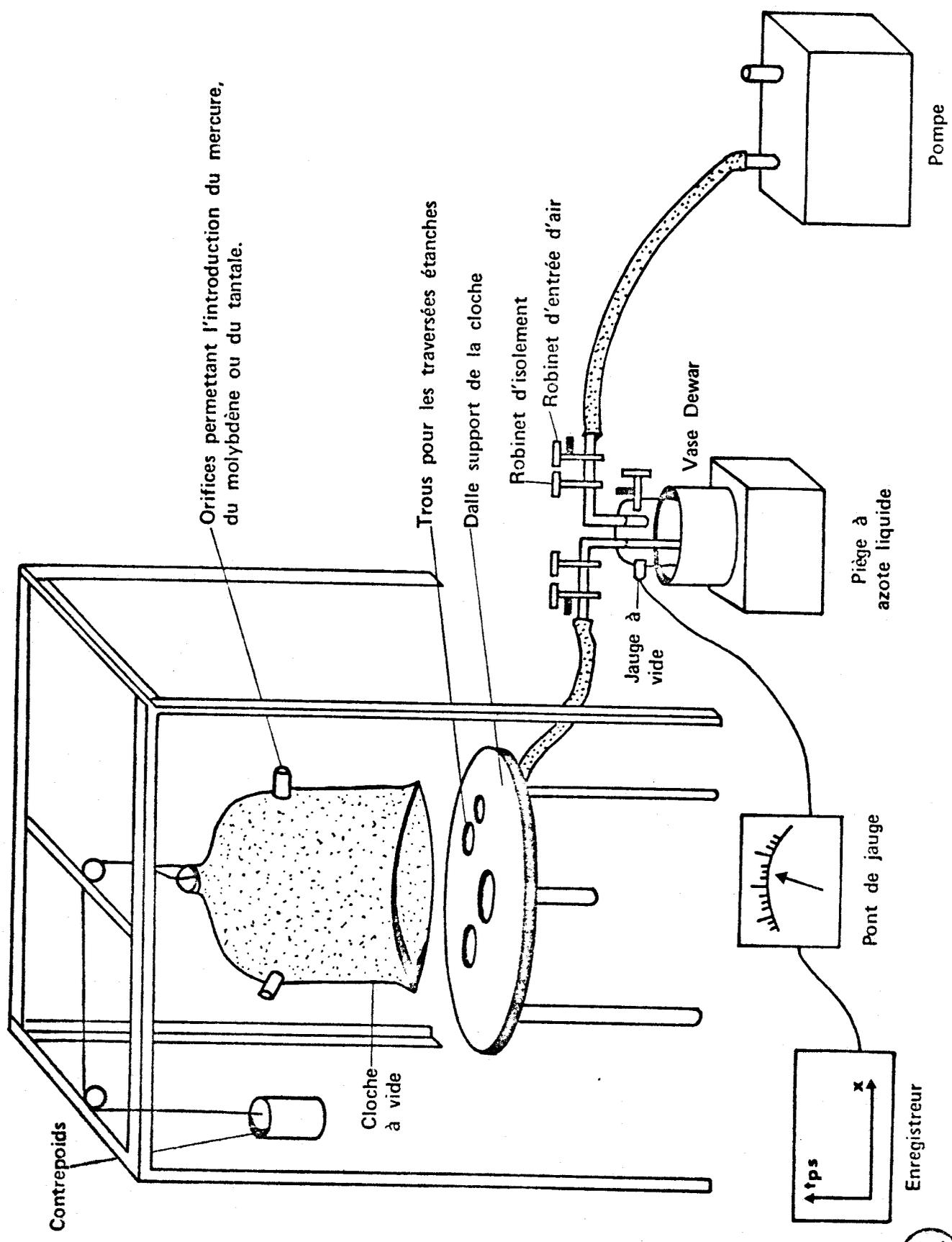


FIGURE 3 : Ligne à vide.

Vient ensuite le piège plongé dans un vase Dewar rempli d'azote liquide, puis enfin la pompe.

Un ensemble de robinetterie permet d'isoler chacune des trois parties de la ligne à vide et de les remettre séparément à la pression atmosphérique.

La jauge de Pirany relève la pression qu'un pont de jauge permet de mesurer *. Celui-ci délivre une tension continue proportionnelle à la pression. L'enregistrement de cette différence de potentiel en fonction du temps donne des renseignements sur les éventuelles fuites dans l'installation et sur les paliers de dégazage.

2 - FERMETURE ET VERROUILLAGE DE LA CAVITÉ (figure 4).

Le support 1 du capteur 2 est fixé aux extrémités de trois tiges de guidage 3 elles mêmes rendues solidaires de la dalle en aluminium 4 .

Une vis 5 , munie d'un volant 6 et logée dans la pièce 7 permet la translation du support 8 du creuset 9 . La lubrification est assurée par de la poudre de sulfure de molybdène. Des rondelles de Téflon 10 facilitent le mouvement de rotation. Des joints toriques 11 assurent l'étanchéité.

Lorsque la fermeture de la cavité est terminée, le vide est cassé, la cloche relevée et l'appareil est verrouillé à l'aide de trois boulons en acier 12 . Pour assurer la fermeture quand la pression est égale à deux fois la pression maximale que peut supporter le capteur (270 bars), chacun de ces boulons est prévu [58] pour résister à une force de traction de 140 newtons.

La pression dans la cavité est d'autant plus grande que sa température est plus élevée. Le chauffage entraîne un accroissement de la température des boulons 12 et par suite, leur dilatation. Pour pré-

* Pont de jauge Autovac type 3294 A fourni par la Société LKB Produkter.

** Enregistreur X = f(tps) type diamatic 190 D fourni par la Société CHAUVIN ARNOUX.

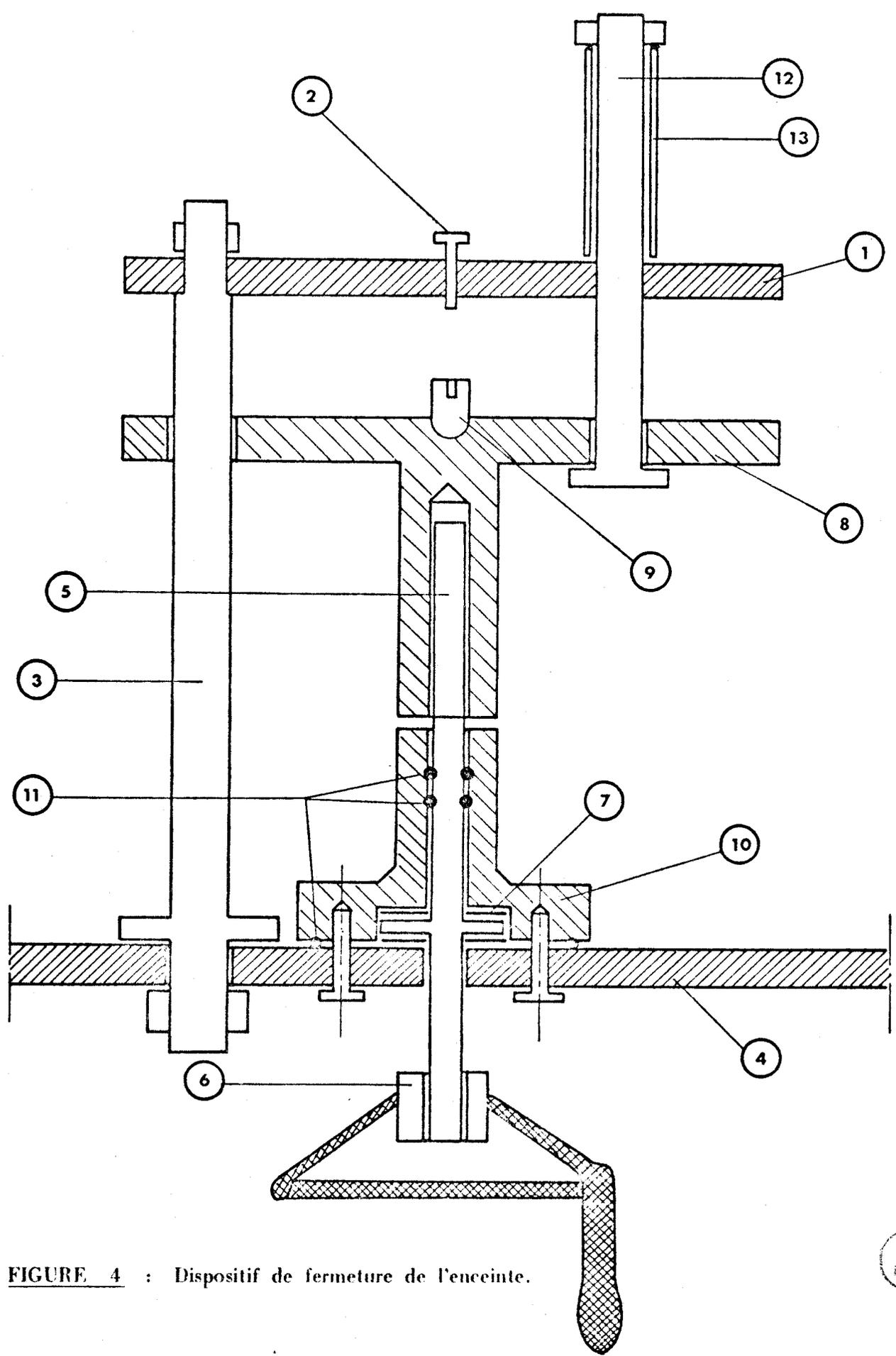


FIGURE 4 : Dispositif de fermeture de l'enceinte.

venir une diminution de la force exercée sur le couvercle de la cavité que cet effet peut entraîner, les boulons sont remplacés par un dispositif à dilatation globale négative.

Les boulons d'acier (dont le coefficient de dilatation linéaire moyen α vaut $10,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ *) sont allongés et des bagues 13 en matériau plus dilatable que l'acier (aluminium, $\alpha = 23,3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [56]) sont intercalées entre les écrous et le support du capteur. Lors d'une augmentation de la température de 10°C , nécessaire à l'enregistrement d'une transition, la diminution de longueur du dispositif sera, pour des bagues de 10 cm de long, de 13 micromètres. Le serrage sera donc efficace.

3 - CHAUFFAGE ET REFROIDISSEMENT.

a - Résistances chauffantes.

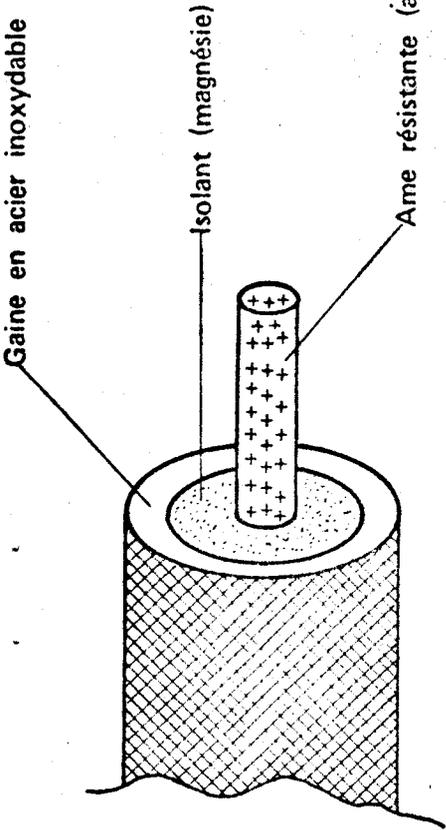
Le chauffage de la cellule de mesure est obtenu par des résistances chauffantes. Pour avoir une vitesse de chauffe rapide (supérieure à $10^\circ\text{C}/\text{mn}$) la puissance dissipée dans les résistances doit être de 2000 W.

Chacun des éléments chauffants est constitué d'un fil résistant de $12,5 \Omega$, isolé par une couche de magnésie d'une gaine en acier inoxydable ** de 2,5 mm de diamètre extérieur : figure 5.

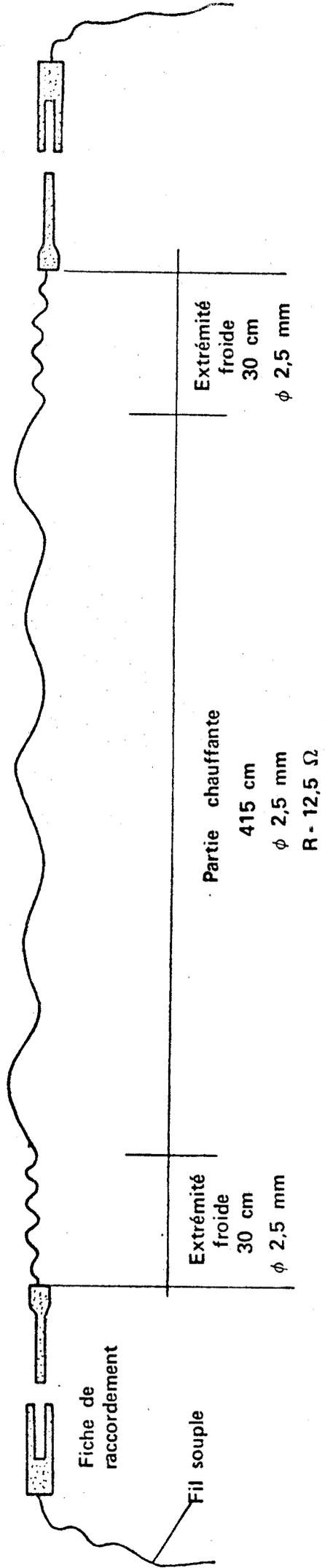
Afin de permettre le mouvement de translation du creuset, un élément chauffant est fixé sur chaque support. Ces deux éléments sont montés en série ; ainsi le capteur et le creuset sont à la même température lors de la fermeture de la cavité. L'uniformité du chauffage des deux faces de chaque support est obtenue en enroulant chaque élément chauffant en spirale. Les différentes connections électriques sont effectuées avec des conducteurs souples.

* Valeur fournie par le fournisseur.

** Eléments chauffants Thermocoax fournis par la Société Philips.



a. Structure des éléments chauffants



b. Élément chauffant complet.

FIGURE 5 : Elements chauffants •



b - Tubulure de refroidissement.

Elle est construite en tube de laiton recuit de 4 mm de diamètre extérieur et 3 mm de diamètre intérieur, enroulé en spirale.

Pour accroître le contact thermique entre les supports et la tubulure, la spirale est aplatie entre les mors d'une presse. Le débit du fluide n'est que très faiblement diminué. La surface plate qui apparaît est ensuite rodée jusqu'à ce que l'épaisseur de la spirale soit de 2,5 mm.

Chaque face de chaque support est refroidie par deux de ces tubulures réparties de façon à uniformiser le refroidissement. Ces huit tubules sont branchées en parallèle sur l'arrivée de fluide. Des raccords souples en Téflon (qui supporte sans dommage des températures allant jusque 260°C) permettent le déplacement du creuset.

c - Performances du dispositif de chauffage et de refroidissement.

Le montage des éléments chauffants et des tubulures de refroidissement est résumé par la figure 6 ; ce dispositif est démontable.

La température est relevée à l'aide du thermomètre à résistance de platine (400 Ω à 0°C) placé au centre du support du creuset (figure 7).

Un ohmmètre à affichage numérique * permet la connaissance de la température avec une précision de 1°C. Il délivre une tension continue proportionnelle à la température. Cette différence de potentiel est appliquée à l'entrée X de l'enregistreur ainsi qu'à un galvanomètre à cadre mobile **. Le spot lumineux de ce dernier est suivi par un enregistreur *** en fonction du temps afin de connaître l'efficacité du dispositif de chauffage et de refroidissement. La vitesse de chauffe est de 12°C mm⁻¹. La vitesse moyenne de refroidissement est de 15°C mm⁻¹ entre 250 et 100°C, de 10°C mm⁻¹ entre 100 et 40°C et d'environ 1°C mm⁻¹ au voisinage de la température ambiante. Les contacts thermiques, bien qu'imparfaits, sont donc suffisants.

* Thermomètre numérique TN.2 fourni par la Société A.O.I.P.

** Galvanomètre type Vérispot 2099 fourni par la Société SEFRAM

*** Enregistreur galvanométrique type PH.2.D fourni par la Société SEFRAM.

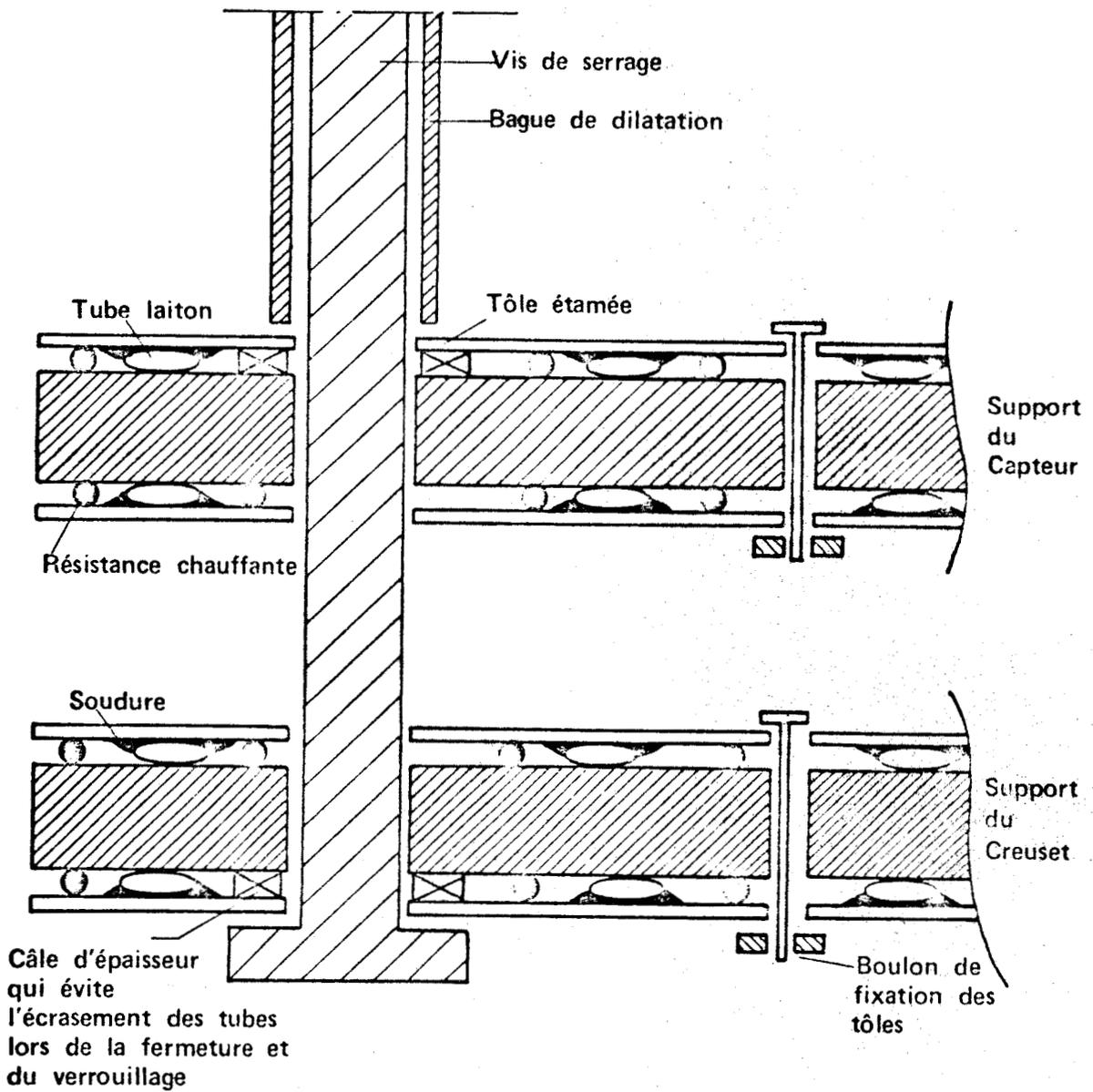


FIGURE 6 : Montage des éléments chauffants et des tubulures de refroidissement.

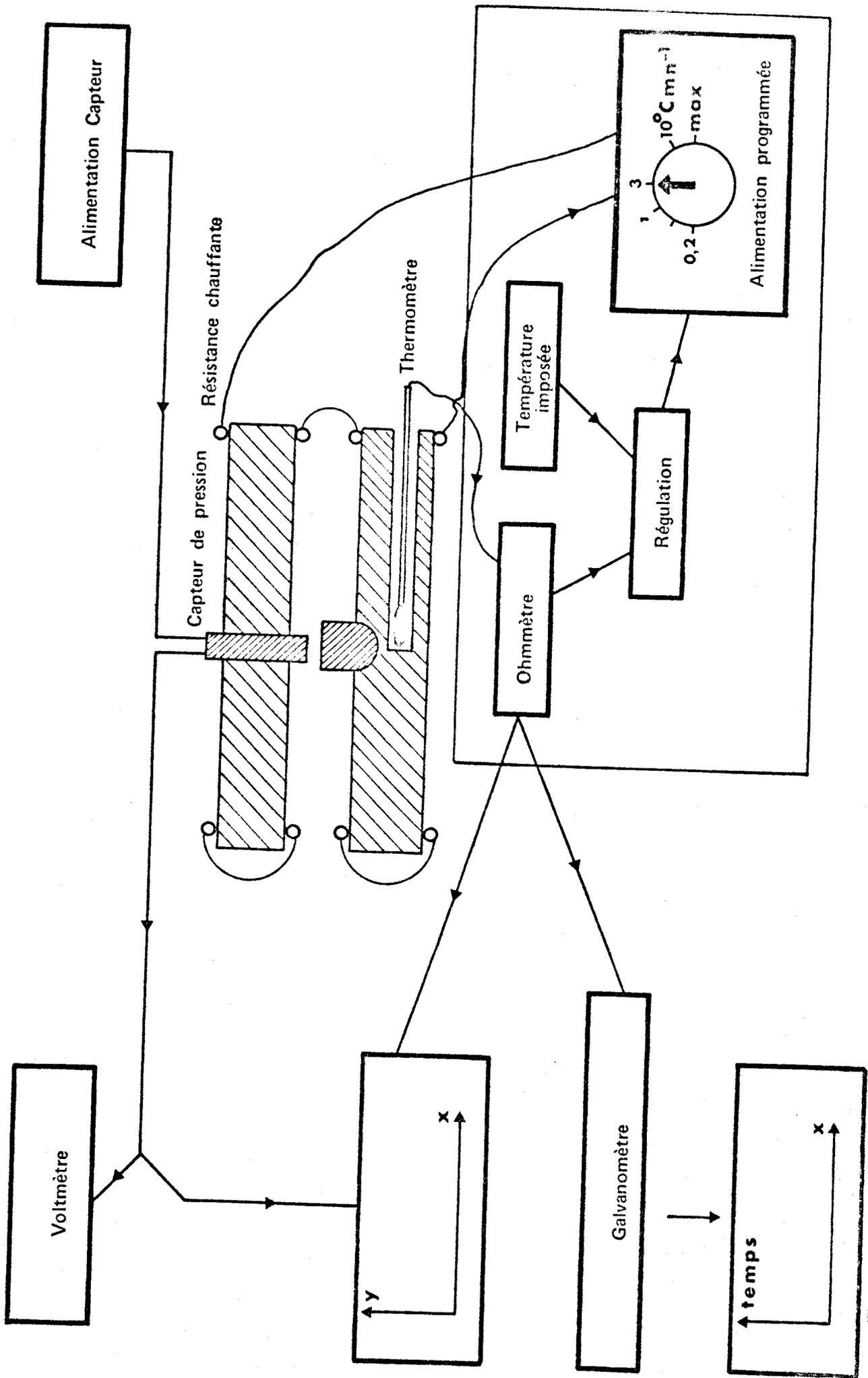


FIGURE 7 : Schéma de principe de l'installation électrique.

d - Régulation et programmation de température.

Pour assurer la régulation de la température, la tension délivrée par l'ohmmètre est comparée à une tension de référence proportionnelle à la température imposée. Lorsque celle-ci est supérieure à la température de l'installation, l'alimentation des résistances chauffantes est assurée ; elle est coupée dans le cas contraire. La température peut ainsi être réglée entre 0 et 250°C avec une précision meilleure que 0,5°C. L'alimentation des résistances chauffantes peut être programmée pour des vitesses de 0,2-1-3-10 et 12°C mm⁻¹.

D. - DEROULEMENT D'UNE MANIPULATION.

1 - PREPARATION.

L'ensemble de l'appareillage présenté ci-dessus est assemblé. Le joint d'étain ou de zinc est confectionné avec l'emporte-pièce puis mis en place sur la tête du capteur.

Pour être nettoyé, le creuset est placé, avec un solvant (benzène) dans une cuve à ultrasons ; il est ensuite séché avec de l'air comprimé.

2 - REMPLISSAGE.

Pour connaître la composition d'un mélange binaire, les masses de chacun des deux constituants sont mesurées par pesées. Le creuset est placé sur un support léger en fil de cuivre (figure 8), l'ensemble est déposé sur le plateau de la balance. Chacun des mésogènes est alors introduit dans la cavité à l'aide d'une spatule vibrante.

Lors des manipulations d'essais, seul est présent dans la cavité un mésogène pur (le remplissage avec d'autres matériaux apparaîtra au chapitre V). Pour que le volume soit complètement rempli, le composé y est introduit en léger excès.

3 - PRECHAUFFAGE.

Le creuset est alors placé sur son support dans le métabolé-
mètre. La cloche est abaissée. Le pompage et le préchauffage commencent. La température est ensuite réglée pendant une à deux minutes légèrement au-dessus de la température de clarification. L'ensemble est ensuite refroidi.

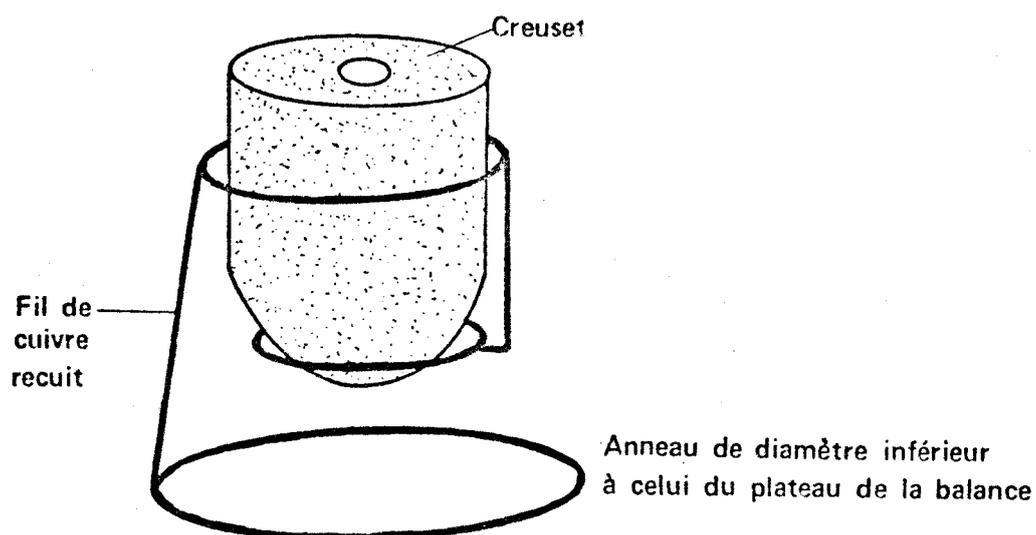


FIGURE 8 : Support permettant la pesée du mésogène dans le creuset.

4 - PRÉREFROIDISSEMENT ET FERMETURE.

Le capteur permet d'enregistrer les accroissements de pression, à condition que ceux-ci ne soient pas trop importants (risque de détérioration). Comme il ne peut y avoir de pression négative, les diminutions de pression ne peuvent être détectées que si le capteur a été préalablement soumis à un accroissement de pression. Il faut donc, pour mesurer les variations de pression, avant de procéder à la fermeture, effectuer un prérefroidissement jusqu'à une température inférieure à la température de la transition à étudier pour pouvoir ensuite enregistrer les thermobarogrammes au chauffage puis au refroidissement.

Si la cavité est fermée lorsque le mésogène est cristallisé, l'excès de ce dernier empêcherait l'étanchéité de la cellule de mesure. Il faut donc fermer l'appareil lorsque le mésogène est à l'état fluide.

Pour détecter les transitions entre une phase cristalline et une mésophase, la cavité est fermée lorsque le composé est à l'état mésomorphe. Lors du serrage, nécessaire à l'étanchéité, il y a déformation de la membrane et donc accroissement de pression. L'appareil est alors refroidi jusqu'à la température désirée ; le décalage de zéro de la pression permet de savoir si la cristallisation a eu lieu. Le verrouillage est effectué à la pression atmosphérique. Il faut, lors du serrage et du verrouillage, surveiller le signal de sortie du capteur et faire en sorte que l'accroissement de pression soit faible par rapport à l'étendue de mesure du capteur.

Le mode opératoire est plus simple lorsqu'il s'agit de l'enregistrement de transitions entre mésophases. Celles-ci étant fluides, la cellule de mesure peut être directement fermée à une température inférieure à la température de transition.

5 - THERMOBAROGRAMMES DE CHAUFFAGE ET DE REFROIDISSEMENT.

Le métabolemètre est alors prêt pour l'enregistrement d'un thermobarogramme de chauffage. La vitesse de chauffage est programmée. Plus celle-ci est faible, plus le temps de réponse de l'appareil est négligé.

geable et plus précise est la connaissance de la température de transition. Lorsque le changement de phase est observé, il est possible d'enregistrer le thermobarogramme de refroidissement.

Le temps d'une manipulation est au maximum de 1 heure 30 :
1 heure de la préparation à la fermeture et 1/2 heure d'enregistrements.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Pour vérifier le principe de la méthode, il a d'abord été procédé à des mesures préliminaires dans les conditions les plus simples possibles. Le but de ces mesures étant de vérifier si une variation de volume importante à la transition induit, comme le prévoient les calculs, un accroissement de pression décelable. D'autre part, il a été recherché si les complications de l'appareil entraînées par les opérations de dégazage sont indispensables. Ce sont ces contrôles préliminaires qui sont rapportés dans ce chapitre.

A. - CHOIX DU MÉSOGENE ET DE LA TRANSITION.

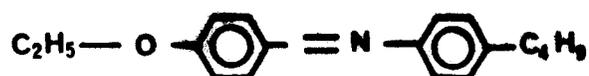
Il est intéressant de se placer dans le cas où les calculs prévoient un accroissement très grand de pression au changement de phase. S'il y a accord entre les valeurs expérimentales et calculées, il est prévisible que des fuites apparaîtront à pression élevée, mais le phénomène sera cependant observable. La variation de volume molaire au changement de phase, qui est directement liée à l'accroissement de pression (relation 10"), doit donc être importante. De plus, il faut que le coefficient de Clapeyron soit grand pour que les changements de pentes soient brusques. Les transitions entre phases cristallines et mésophases répondent à ces critères.

Pour éviter les importantes montées en température et accroître la rapidité des manipulations, la température de transition ne doit pas être trop élevée. Afin de vérifier que le changement de phase a effectivement lieu à la température de transition donnée dans la littérature, il faut que le composé choisi soit suffisamment pur. Une pureté technique semble être suffisante. Lors des essais préliminaires, seul le mésogène emplit la cavité ; le volume de celle-ci étant important, il faut, pour disposer d'une grande quantité de mésogène, utiliser un produit commercial.

Il arrive fréquemment que, lors du refroidissement d'une mésophase, il y ait surfusion ; cela n'est pas un handicap tant que la cristalli-

sation a lieu au-dessus de 0°C, puisque le refroidissement permet d'atteindre cette température.

Il faut donc un produit commercial dont les caractéristiques de transitions soient connues. Dans le cas de la transition CRISTAL-NEMATIQUE de la n(p ETHOXY BENZYLIDENE) p BUTYL ANILINE (n°21 du tableau I)* toutes les conditions sont satisfaites. La formule de ce composé est :



Les caractéristiques de la transition entre la phase cristalline stable et la mésophase sont [45 et 59]

$$T_{\text{K-N}} = 35,6^\circ\text{C}$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_T = 32,8 \text{ bars } \cdot \text{K}^{-1}$$

Les autres caractéristiques correspondent à l'existence d'une phase cristalline métastable [45 et 60].

B. - ENREGISTREMENTS

Les figures 9 et 10 correspondent aux enregistrements de la transition cristal-nématique de EBBA au chauffage (a) et au refroidissement (b). La vitesse de chauffage est de 1°C mm^{-1} , celle de refroidissement d'environ $1,5^\circ\text{C mm}^{-1}$.

Les thermobarogrammes de la figure 9 correspondent au cas de la cavité fermée dans l'air. Lors du chauffage de la phase cristalline (courbe a), un accroissement de pression de 19,4 bars apparaît à la température de 36°C ; la température de la transition cristal-nématique donnée par SPRATTE [45] est $35,6^\circ\text{C}$. Le refroidissement de la phase nématique (courbe b) montre l'existence d'une surfusion jusqu'à 20°C , température à laquelle a lieu la cristallisation ; celle-ci se manifeste par une diminution de pression de 11,9 bars. Le décalage du zéro de la pression, qui résulte de la fermeture de l'appareil est de l'ordre de 5 bars.

* "EBBA" fourni par la Société EASTMANN.

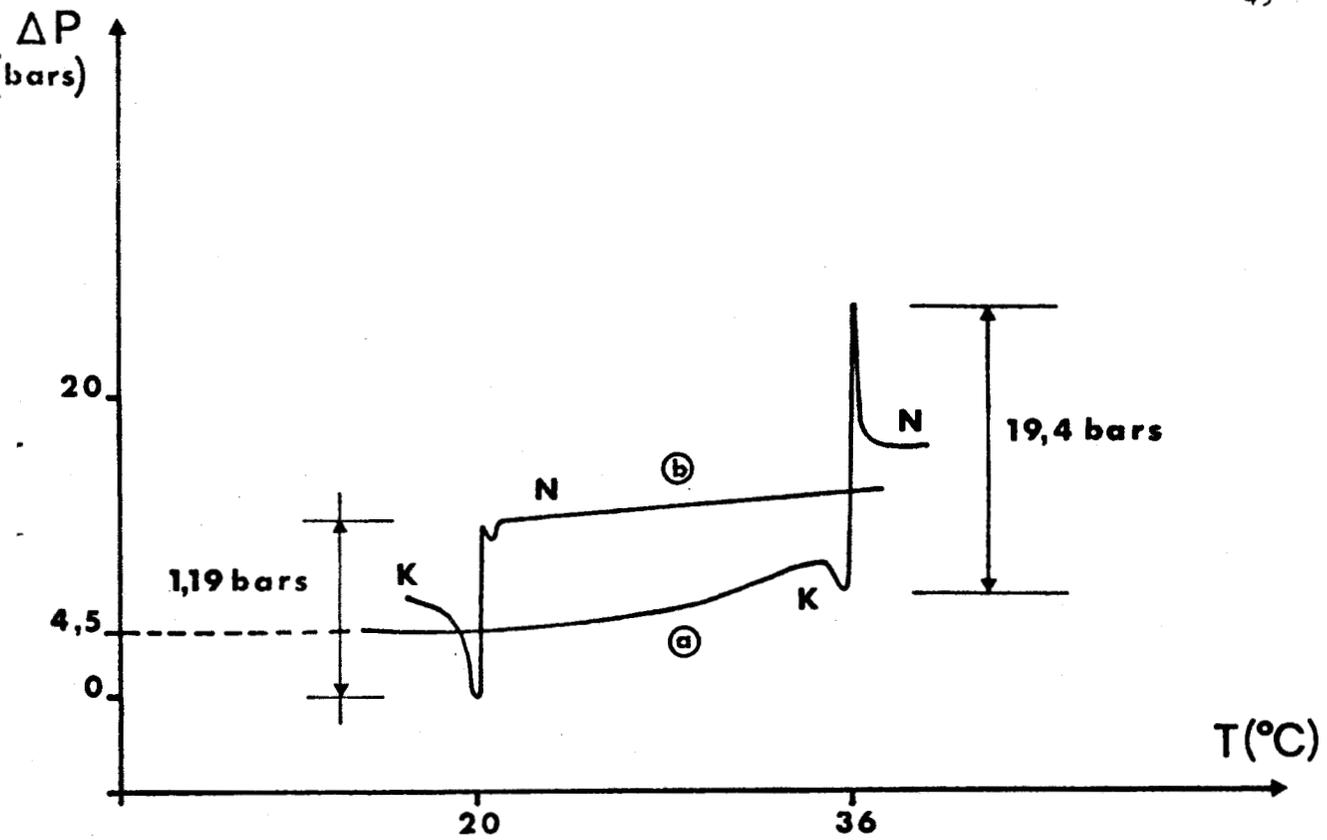


FIGURE 9 : Thermobarogramme donnant la transition cristal-nématique de EBBA a) au chauffage b) au refroidissement .
Fermeture de l'appareil à la pression atmosphérique.

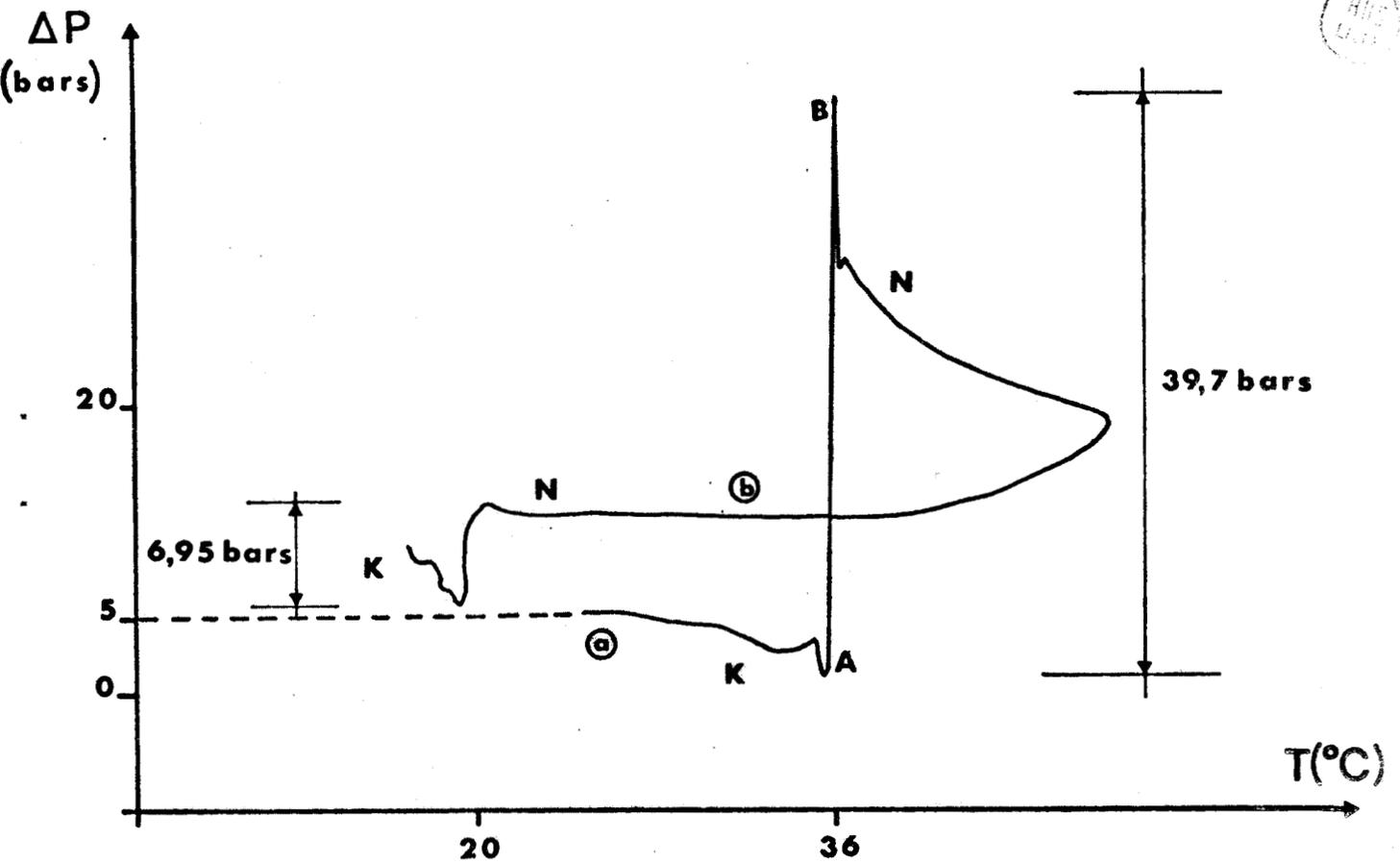


FIGURE 10 : Thermobarogramme donnant la transition cristal-nématique de EBBA a) au chauffage b) au refroidissement
Fermeture de l'appareil sous vide après dégazage de l'échantillon.

Dans le cas des thermobarogrammes de la figure 10, le mésogène a été dégazé, puis l'enceinte fermée sous vide à la pression de 10^{-1} mm de mercure. L'accroissement de pression à la température de 36°C lors du chauffage de la phase cristalline est doublé par rapport au cas précédent (39,7 bars). La valeur expérimentale de la pente à la transition a été mesurée sur la portion de courbe où n'apparaît aucune fluctuation, c'est-à-dire sur la partie qui correspond au brusque accroissement de pression (portion AB de la courbe de la figure 10) ; cette pente est voisine de $50 \text{ bars } ^{\circ}\text{K}^{-1}$. La pente en dehors de la transition de la courbe (a) est négative ; cela correspond à l'existence d'une légère fuite, qui devient plus importante après le changement de phase, lorsque la pression est plus élevée. Cette fuite n'affecte sensiblement que l'enregistrement du phénomène de cristallisation ; la variation de pression est dans ce cas de 6,95 bars.

Bien que le but ne soit pas ici d'expliquer en détail l'allure des thermobarogrammes, le dédoublement de ces derniers aux changements de phase peut être justifié ; en effet, SPRATTE [45] montre l'existence simultanée de deux phases cristallines qui se transforment en phase nématique à des températures très voisines : $T_{K_1-N} = 33,4^{\circ}\text{C}$, $T_{K_2-N} = 35,6^{\circ}\text{C}$.

C. - CONCLUSIONS.

Diverses conclusions peuvent être déduites de ces mesures préliminaires.

1 - UTILITE DU DEGAZAGE.

Comme il a déjà été remarqué, l'accroissement de pression à la fusion est nettement supérieur pour un échantillon préalablement dégazé. Pour les transitions s'accompagnant d'une faible variation de pression ou pour les corps dissolvant de grandes quantités des constituants de l'air, le dégazage sera donc utile.

Les manipulations ont justifié la nécessité de fermer quand le mésogène est dans un état fluide. En effet, lorsque le composé, en excès dans la cavité, a été cristallisé avant la fermeture de l'appareil, aucun signal n'est enregistré au changement de phase, ce qui montre que la cellule de mesure n'était pas hermétiquement close.

2 - NETTETÉ DU PHENOMENE.

Que l'échantillon ait été dégazé ou non, la fusion de la (p-éthoxybenzylidène)p-n butyl aniline se manifeste par un accroissement net de la pression dans la cavité. Les changements de pente des thermobarogrammes sont, eux aussi, nets.

3 - COMPARAISON DES VALEURS OBSERVÉES ET ATTENDUES.

Le bon accord de la température de fusion déduite des thermobarogrammes avec les valeurs de la littérature a déjà été noté.

Dans le cas où l'échantillon a été dégazé, il est possible de comparer les valeurs expérimentales et calculées des variations de pression et de température au changement de phase. Les valeurs numériques des coefficients α et χ n'étant pas connues pour la phase cristalline de EBBA, il n'est possible que de donner des valeurs calculées approchées. Les coefficients de dilatation et de compressibilité seront pris respectivement égaux à $4,4 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (valeur moyenne de α des phases cristallines du tableau II) et $8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ (seule valeur de χ de phases organisées connues). Dans ces conditions :

$$(\Delta P)_T^{\text{calc.}} = 1001,2 \text{ bars}$$

$$(\Delta T)_T^{\text{calc.}} = 30,53 \text{ }^\circ\text{K}$$

Les valeurs expérimentales sont, en moyenne

$$(\Delta P)_T^{\text{exp.}} \approx 40 \pm 0,8 \text{ bars}$$

$$(\Delta T)_T^{\text{exp.}} \approx 1,1 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{K}$$

En raison des fuites, les valeurs expérimentales sont très nettement inférieures aux valeurs calculées. Il y a cependant, aux incertitudes près, accord entre la valeur du coefficient de Clapeyron ($32,8 \text{ bar } ^\circ\text{K}^{-1}$) et la valeur de la pente à la transition du thermobarogramme ($36,4 \pm 4,1 \text{ bars } ^\circ\text{K}^{-1}$). En effet, tant que la cellule de mesure est hermétiquement fermée, à la transition, la variation de la pression en fonction de la température est donnée par le coefficient de Clapeyron. Lorsqu'une fuite apparaît, la pression devient constante ; la transformation a lieu alors à température fixe.

Les fuites, qui étaient prévisibles pour un tel accroissement de pression, ne perturbent pas l'observation du phénomène. Nous montrerons ultérieurement qu'il est possible de diminuer $(\Delta P)_T$ pour rester dans la plage de fonctionnement prévue pour l'appareil et ne pas augmenter l'incertitude sur la température de la transition.

Comme il était possible de le prévoir en observant les diagrammes P(T) [54], les accroissements de pression ne sont pas suffisants pour changer importante la température de changement de phase.

Le bon accord aux incertitudes près entre les valeurs espérées et mesurées de la température de transition, permet d'affirmer que le centre du creuset est à la même température que le thermomètre ; la vitesse de chauffe est donc suffisamment lente et les contacts thermiques suffisants.

* * *

*

L'efficacité de la méthode barométrique et du métabolémètre est donc prouvée. Il faut maintenant perfectionner la méthode afin de permettre l'enregistrement de toutes les transitions avec des accroissements de pression de 100 bars au maximum, d'améliorer l'allure des thermobarogrammes et de diminuer les quantités de produit nécessaires.

PROJET D'AMELIORATION DU METABOLEMETRE

Les expériences préliminaires ont montré que, par la méthode barométrique, une transition d'un mésogène placé seul dans la cavité peut s'accompagner d'une forte variation de pression. Un projet d'amélioration de la méthode, qui doit permettre l'obtention de thermobarogrammes exploitables quels que soient le mésogène et la transition et en utilisant peu de produit est présenté ci-dessous.

A. - OPTIMALISATION DES THERMOBAROGRAMMES.**1 - CONDITIONS.**

Il a été énoncé au chapitre II (§ B,2) que la transition est d'autant plus visible que la pente $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT}$ hors transition est faible. Cette condition est réalisée si

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT} \equiv 0 \quad (12) \quad ,$$

De plus, la valeur expérimentale de $\left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_T$ donne directement accès aux caractéristiques de la transition car, dans ce cas

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_T = \left(\frac{dP}{dT}\right)_T = \frac{\Delta V}{T \cdot \Delta H}$$

Les calculs du chapitre II montrent que les accroissements de pression aux transitions peuvent s'étaler entre 10 et 2000 bars. L'utilisation d'un capteur de pression fonctionnant jusqu'à 2000 bars ne permettrait de mesurer des faibles variations de pression qu'avec très peu de précision. De plus, l'étanchéité de ces cellules de mesure à haute pression serait très difficile à réaliser. Enfin, l'extrapolation de la température de transition à pression nulle compliquerait l'utilisation

de l'appareil. Il faut donc trouver une méthode qui permette de diminuer les forts accroissements de pression aux changements de phase, de minimiser les pentes en dehors des transitions tout en n'utilisant que très peu de produit

2 - REMPLISSAGE DE LA CAVITÉ.

Afin de diminuer les accroissements de pression aux transformations de phases, il suffit de placer, avec le mésogène, dans la cavité, un composé à fort coefficient de compressibilité qui ne possède pas de transition dans les plages de température et de pression étudiées.

Pour minimiser la pente en dehors des changements de phase, il est possible de placer avec le mésogène, un autre corps à coefficient de dilatation ad hoc, dans la cavité. La condition (12) est alors vérifiée si

$$\alpha_M V_M + \alpha_A V_A - \alpha_E V_E = 0 \quad (13)$$

où l'indice A est relatif au corps recherché.

La proportion X de ce dernier dans le volume satisfait la relation

$$0 < X = \frac{V_A}{V_E} < 1 ;$$

de plus, pour que l'expression (13) soit vérifiée

$$X = \frac{\alpha_E - \alpha_A}{\alpha_M - \alpha_A} .$$

La condition est donc

$$\alpha_A < \alpha_E \quad \text{si} \quad \alpha_A < \alpha_M .$$

Pour faciliter le remplissage de la cavité, le composé doit être fluide dans les gammes de pression et température envisagées. Sur ces étendues de mesures, il ne doit pas exister de transitions de phases. Aucun corps pur non miscible avec les corps organiques étudiés, ne répond à ces critères.

La solution consiste alors à introduire dans la cavité, deux corps dont les coefficients de dilatations sont, pour l'un, plus petit, pour

l'autre plus grand que celui de l'acier du creuset, dans des proportions à déterminer. Outre la minimalisation de $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT}$, le choix judicieux de ces proportions permettra d'optimiser $(\Delta P)_T$. Le remplissage est résumé par la figure 11.

3 - NATURE DES MATÉRIAUX.

Le MERCURE, dont les caractéristiques sont :

$$\alpha_{Hg} = 1,817 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ à } 20^\circ\text{C} \quad [61]$$

$$\chi_{Hg} = 4,17 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{N}^{-1} \text{ à } 40^\circ\text{C} \quad [53]$$

convient comme matériau à fort coefficient de dilatation et compressibilité et permet de remplir complètement et sans difficulté la cavité.

Le second matériau, appelé matériau compensateur, doit d'une part se dilater faiblement et d'autre part résister à la corrosion par le mercure jusqu'à 270°C. De plus, s'il est à l'état solide, il faut qu'il puisse s'usiner sans trop de difficultés.

Le MOLYBDENE

$$\alpha_C = 1,63 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\chi_C = 3,83 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$$

et le TANTALE

$$\alpha'_C = 1,98 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\chi'_C = 4,84 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$$

conviennent [56 et 57].

4 - CONCLUSION.

Du nouveau remplissage de la cavité découle l'introduction, dans les équations, de trois paramètres : les volumes V_M de mésogène, V_{Hg} de mercure et V_C de matériau compensateur. Outre la possibilité de rendre $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT}$ faible (ou nulle), le choix de ces paramètres permet d'optimiser $(\Delta P)_T$.

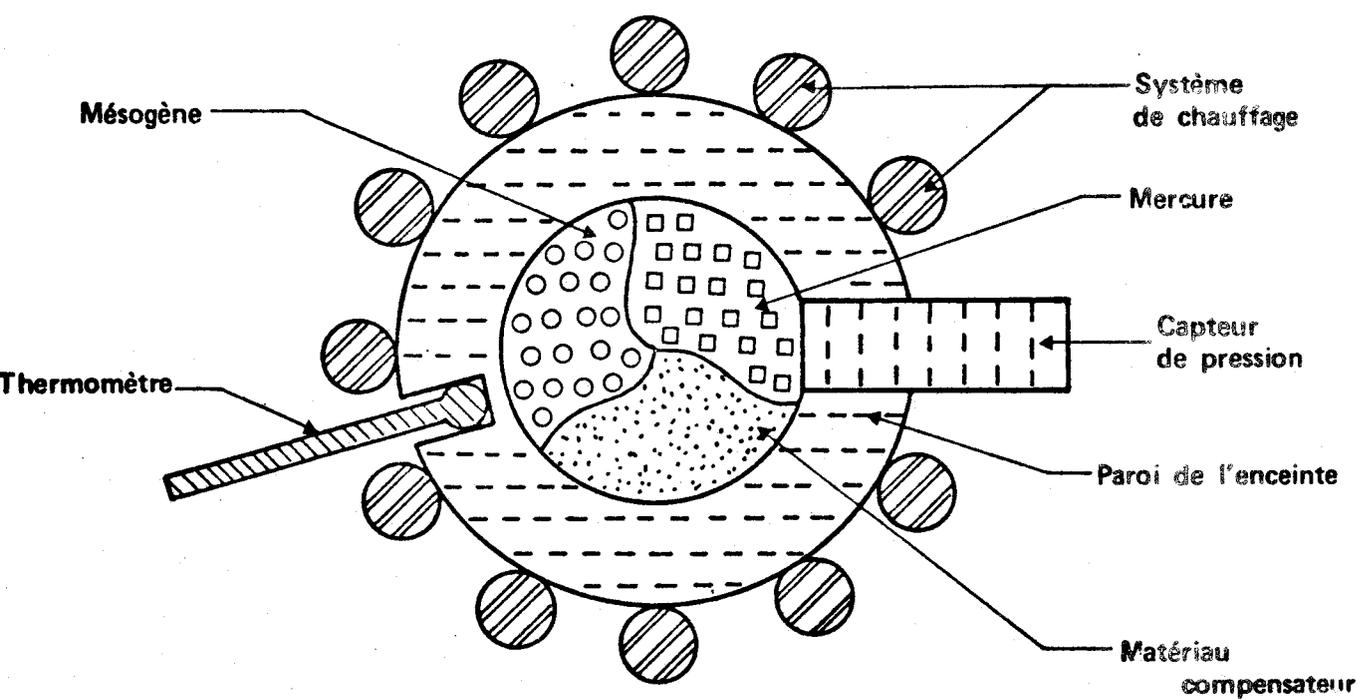


FIGURE 11 : Schéma de principe de la cavité.

B - ETUDE QUANTITATIVE.

L'étude ci-dessous est en tous points comparable à celle du paragraphe C du chapitre II ; mais ici la cavité est emplie de mésogène, de mercure et de matériau compensateur. De plus, il sera ici tenu compte de l'influence de la respiration du capteur.

1 - CONSERVATION DES VOLUMES.

La relation (2) entre les volumes des matériaux en présence s'écrit maintenant

$$V_E = V_M + V_{Hg} + V_C \quad VT, VP \quad (2')$$

de même l'expression des variations de volume (3) devient

$$dV_E = dV_M + dV_{Hg} + dV_C \quad (3')$$

Le premier membre de cette égalité peut être décomposé en deux termes, l'un dV_A , relatif à la variation de volume de l'acier (indice A), l'autre dV_{Cp} , relatif à l'accroissement de volume de l'enceinte dû à l'incurvation de la membrane du capteur (indice Cp) sous l'effet d'un accroissement de pression (respiration du capteur), comme l'indique la figure 12.

La variation de volume dV_{Cp} (respiration du capteur) est proportionnelle à l'accroissement de pression dans le cas du capteur utilisé (chap. III, § B,1).

$$\text{Dans ces conditions, } dV_{Cp} = \frac{(V_{Cp})_{\max}}{(\Delta P)_{\max}} \cdot dP$$

où $(\Delta P)_{\max}$ est la pression maximale que peut supporter le capteur (135 bars) et $(V_{Cp})_{\max}$ le volume de respiration maximale ($1,65 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$).

Ces deux grandeurs sont fournies par le constructeur.

En posant $\left(\frac{1}{\Delta P}\right)_{\max} = \chi_{Cp}$ il vient

$$dV_{Cp} = \chi_{Cp} \cdot V_{Cp} \cdot dP$$

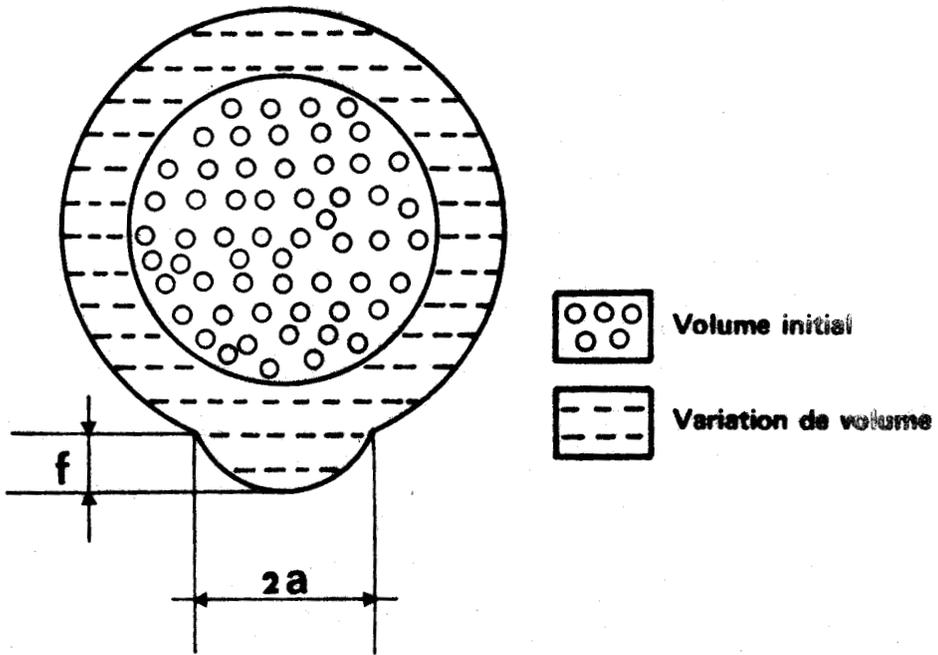


FIGURE 12 : Schéma montrant la variation de volume de la cavité, où a est le rayon du capteur et f le déplacement maximal du centre du capteur.

En explicitant chaque terme de la relation (3')

$$dV_{Hg} = \alpha_{Hg} \cdot V_{Hg} \cdot dT - \chi_{Hg} \cdot V_{Hg} \cdot dP \quad (14)$$

$$dV_M = \alpha_M \cdot V_M \cdot dT - \chi_M \cdot V_M \cdot dP \quad (5)$$

$$dV_C = \alpha_C \cdot V_C \cdot dT - \chi_C \cdot V_C \cdot dP \quad (15)$$

$$dV_E = \alpha_E \cdot V_E \cdot dt + \chi_E \cdot V_E \cdot dP + \chi_{Cp} V_{Cp} dP \quad (16).$$

2 - PENTE HORS TRANSITION DU THERMOBAROGRAMME.

Le remplacement dans l'équation (3') des variations de volume par les expressions (14), (5), (15) et (16) conduit à la relation

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT} = \frac{\alpha_{Hg} \cdot V_{Hg} + \alpha_M \cdot V_M + \alpha_C \cdot V_C - \alpha_E \cdot V_E}{\chi_{Hg} \cdot V_{Hg} + \chi_M \cdot V_M + \chi_C \cdot V_C + \chi_E \cdot V_E + \chi_{Cp} \cdot V_{Cp}} \quad (17).$$

La condition de nullité de la pente hors transition (12) est

$$\alpha_{Hg} \cdot V_{Hg} + \alpha_M \cdot V_M + \alpha_C \cdot V_C - \alpha_E \cdot V_E = 0 \quad (18).$$

Cette relation montre qu'il est possible, en ajustant les volumes des différents matériaux, d'obtenir des pentes en dehors des transitions nulles ou très faibles.

3 - PENTE A LA TRANSITION DU THERMOBAROGRAMME.

Il est tenu compte, dans la suite des approximations concernant les coefficients de compressibilité, de dilatation et les volumes molaires (chap.II, § C,3,c).

L'accroissement de pression est encore donné par la relation (10)

$$(\Delta P)_T = -\frac{1}{A} \text{Log} \left| 1 + \frac{A}{B} \right|$$

où le coefficient A est toujours (relation 9)

$$A = \chi_M - \frac{T \Delta V}{\Delta H} \alpha_M ;$$

seule l'expression de B est changée

$$B \simeq \frac{\mu}{m} \left\{ \left[\frac{\alpha_{Hg}^T}{\Delta H} - \frac{\chi_{Hg}}{\Delta V} \right] V_{Hg} + \left[\frac{\alpha_C^T}{\Delta H} - \frac{\chi_C}{\Delta V} \right] V_C - \frac{\chi_{Cp}}{\Delta V} V_{Cp} - \left[\frac{\alpha_E^T}{\Delta H} + \frac{\chi_E}{\Delta V} \right] V_E + \left[\frac{\alpha_M^T}{\Delta H} - \frac{\chi_M}{\Delta V} \right] V_M \right\}$$

Dans l'expression de B, chaque terme entre crochet est pondéré par un terme de volume ; il n'y a donc pas ici de prédominance d'un terme par rapport à l'autre. L'ordre de grandeur de $(\Delta P)_T$ dépend donc des proportions des différents matériaux contenus dans le volume.

La pression - grandeur intensive - dépend, non pas des masses, mais des proportions $Y = \frac{V_M}{V_E}$ de mésogène et $Z = \frac{V_C}{V_E}$ de matériau compensateur.

Compte tenu de

$$\frac{V_E}{m} = \frac{1}{Y\rho} \text{ où } \rho \text{ est la masse volumique du mésogène,}$$

il vient

$$B = \frac{\mu}{Y \cdot \rho \cdot \Delta V} \left\{ \left[\frac{T \Delta V}{\Delta H} (\alpha_C - \alpha_{Hg}) - (\chi_C - \chi_{Hg}) \right] Z + \left[\frac{T \Delta V}{\Delta H} (\alpha_M - \alpha_{Hg}) - \left(\frac{\chi_M - \chi_{Hg}}{\Delta V} \right) \right] Y - \left[\frac{T \Delta V}{\Delta H} (\alpha_E - \alpha_{Hg}) + \left(\frac{\chi_E + \chi_{Hg}}{\Delta V} \right) \right] - \frac{\chi_{Cp}}{\Delta V} \frac{V_{Cp}}{V_E} \right\}$$

L'expression (18) fournit une relation entre les proportions Y et Z d'où une expression de $(\Delta P)_T$ en fonction de la variable V_E et du paramètre Y :

$$(\Delta P)_T = f(V_E, Y).$$

C - VOLUME DE LA CAVITE.

1 - CARACTERE HOMOTHETIQUE DU METABOLEMETRE.

L'examen de l'expression de $(\Delta P)_T$ fonction de V_E et Y , montre qu'une homothétie ne modifie pas cette grandeur lorsque la respiration du capteur est négligée.

La seule donnée absolue est le volume de respiration du capteur qui devient négligeable si l'enceinte est suffisamment grande. C'est donc cette respiration qui détermine le volume minimum V_E de la cavité.

2 - DETERMINATION DU VOLUME DE LA CAVITE.

Les accroissements de pression à la transition en fonction du volume de l'enceinte V_E pour différentes proportions Y de mésogène, lorsque la pente du thermobarogramme est nulle en dehors de la transition, sont donnés par la figure 13.

Ces courbes ont été tracées dans le cas du changement de phase $S_{B_L} - S_F$ du constituant 15 (cas de mésophases très organisées) dont les caractéristiques de transitions et de phases sont données respectivement dans les tableaux I et II. Le matériau compensateur est ici du molybdène.

Quels que soient le composé et la transition envisagés, les courbes sont toujours comparables à celles de la figure 13. La valeur asymptotique de la pression est, dans tous les cas, pratiquement atteinte pour un volume de la cavité de 30 mm^3 . Les résultats sont en tous points équivalents lorsque le tantale est pris comme matériau compensateur.

D - REMPLISSAGE DE LA CAVITE.

Les différents remplissages rendus nécessaires pour que les thermobarogrammes soient exploitables sont déterminés par l'étude des proportions de matériau compensateur.

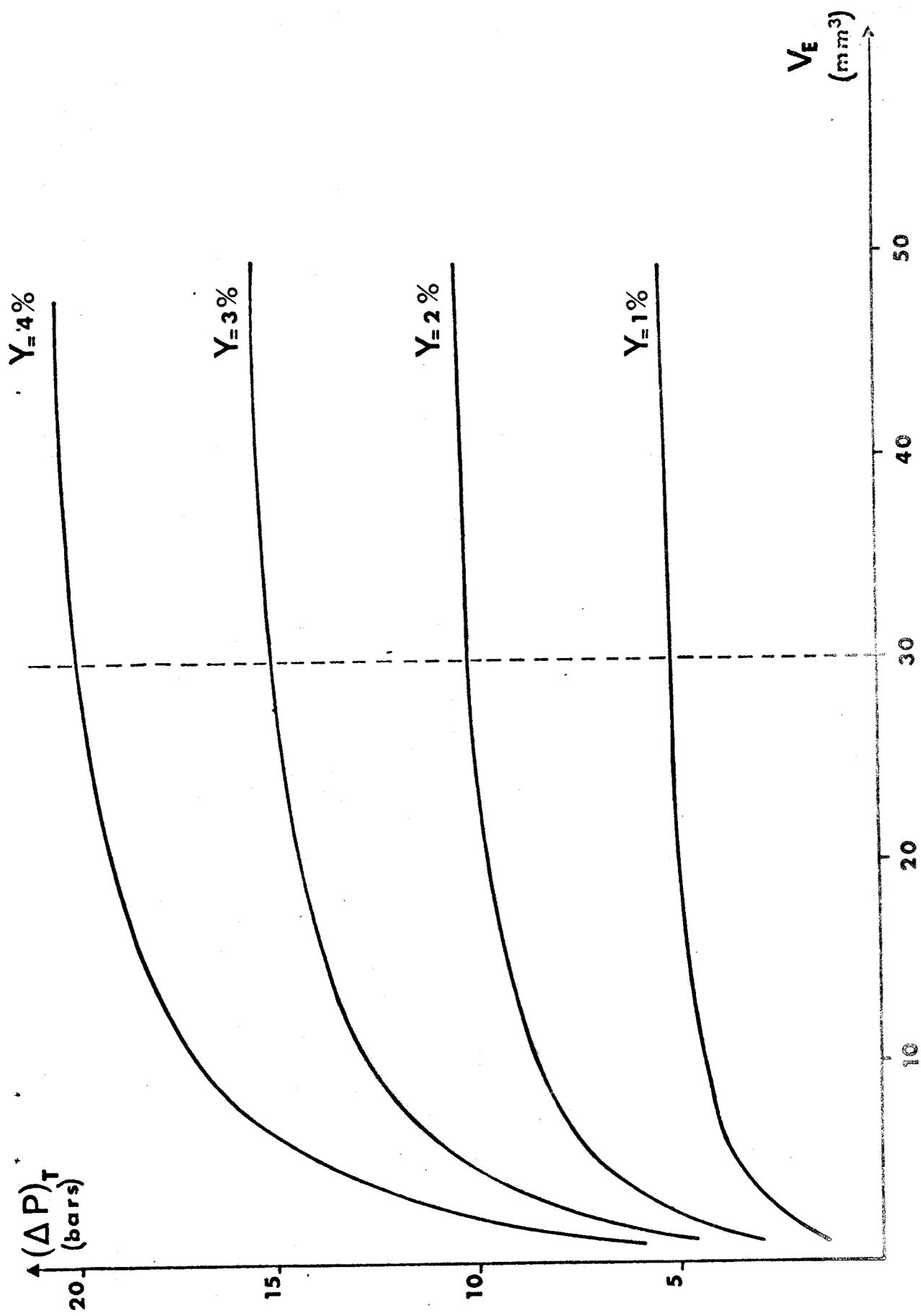


FIGURE 13: Accroissement de pression à la transition $(\Delta P)_T$, en fonction du volume V_E de l'enceinte pour différentes proportions Y de mésogène, lorsque la pente du thermobarogramme est nulle en dehors de la transition.

1 - PROPORTIONS DE MATERIAU COMPENSATEUR.

Le volume de la cavité est maintenant déterminé ; en supposant la pente $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT}$ nulle (relation 18), il est possible d'exprimer $(\Delta P)_T$ uniquement en fonction de la proportion Z de matériau compensateur. L'optimisation de celle-ci permet d'accroître les valeurs de $(\Delta P)_T$.

Les courbes d'équations $\Delta P = g(Z)$ de la figure 14 sont tracées en prenant comme matériau compensateur le molybdène et pour trois transitions donnant des phénomènes d'importances différentes : transitions $S_B - S_C$ et $S_C - S_A$ du composé 8 et $S_B - S_A$ du composé 7.

La proportion X de mercure est toujours positive, ce qui entraîne la relation

$$Y + Z < 1 .$$

Pour un choix convenable du volume de matériau compensateur (paramètre Z), il est possible soit

- a) d'obtenir un signal important à la transition,
- b) de diminuer ce signal lorsqu'il y a risque de détérioration du capteur.

Toutefois, il faut veiller à laisser un volume libre suffisant pour que l'introduction du matériau dans la cavité soit possible sans trop de difficultés.

En examinant la figure 14, on voit qu'il est possible de satisfaire à ces critères en ne retenant que les proportions

$$Z_1 = 0,97 \quad \text{et} \quad Z_2 = 0,94 .$$

Elles vérifient respectivement les conditions a et b.

Lorsque le molybdène est remplacé par le tantale, l'allure des courbes $\Delta P = g(Z)$ est identique ; les deux mêmes valeurs de Z conviennent aussi.

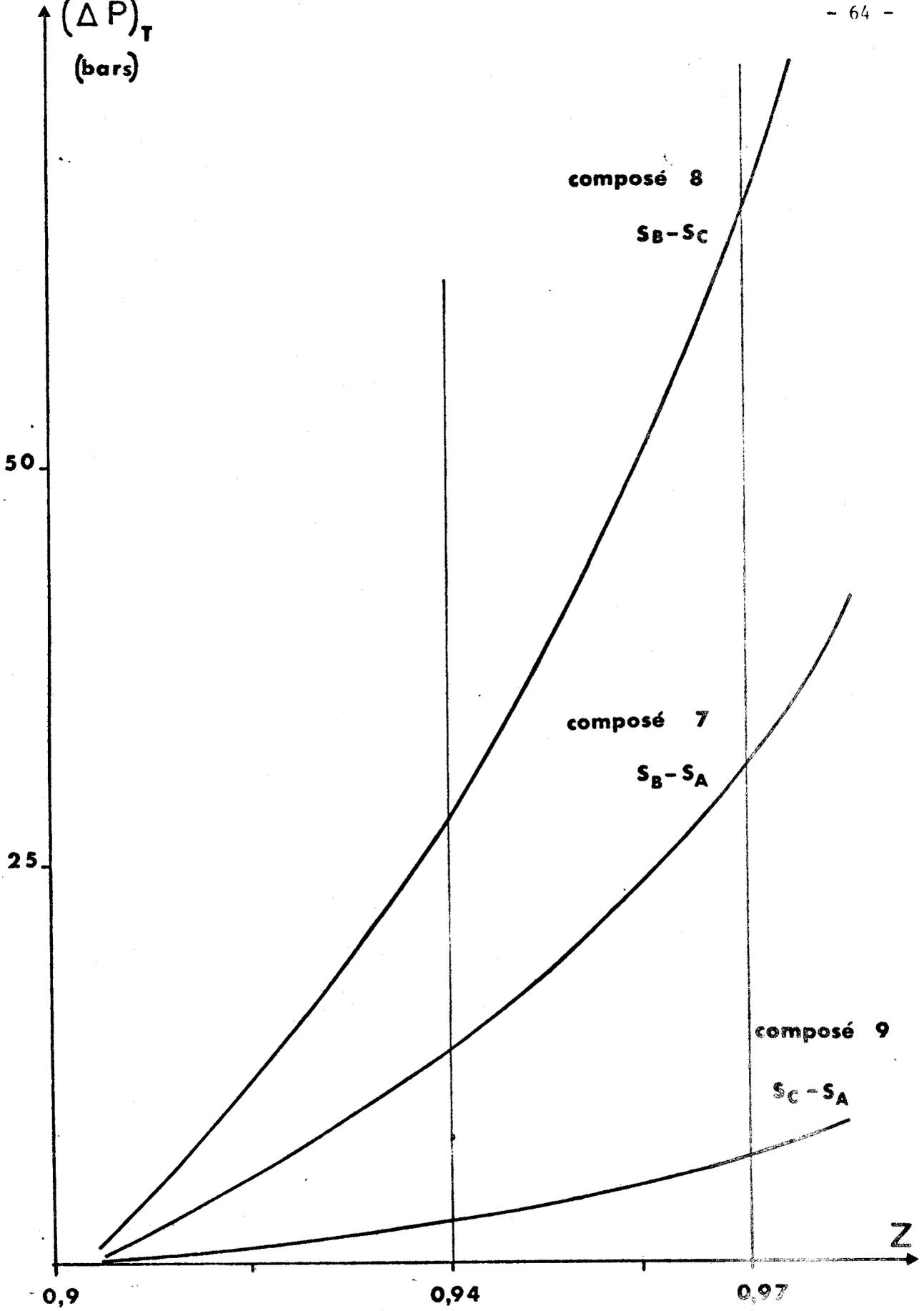


FIGURE 14 : Accroissements de pression $(\Delta P)_T$ en fonction de la proportion Z de molybdène, pour trois transitions différentes.



2 - ORDRE DE GRANDEUR DE L'ACCROISSEMENT DE PRESSION.

Si aucune condition n'est imposée sur la pente hors transition, l'accroissement de pression $(\Delta P)_T$ s'exprime en fonction des proportions Y de mésogène (choisies comme variables) et Z de matériau compensateur (choisies comme paramètre).

La figure 15 représente, lorsque le molybdène est choisi comme matériau compensateur, les courbes d'équations $(\Delta P)_T = h_Z(Y)$, tracées pour les trois transitions étudiées au paragraphe précédent. Le remplacement du molybdène par le tantale conduit aux mêmes valeurs de $(\Delta P)_T$. Les valeurs des accroissements de pression obtenus justifient le choix

a) du molybdène et du tantale comme matériaux compensateurs dans les proportions Z_1 et Z_2 , le signal étant suffisamment important (compris entre 10 et 100 bars), même pour de faibles quantités de mésogène ;

b) du capteur qui peut supporter des pressions de 135 bars sans risques de détérioration.

3 - ORDRE DE GRANDEUR DES PENTES HORS TRANSITION.

La relation (17) qui donne l'expression de la pente hors transition, peut être exprimée en fonction du paramètre Z et de la variable Y

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT} = \frac{(\alpha_M - \alpha_{Hg})Y + (\alpha_C - \alpha_{Hg})Z - (\alpha_E - \alpha_{Hg})}{(\chi_M - \chi_{Hg})Y + (\chi_M - \chi_{Hg})Z + (\chi_E + \chi_{Hg}) + \chi_{Cp} \frac{V_{Cp}}{V_E}}$$

La figure 16 représente les courbes d'équations

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT} = k_Z(Y)$$

toujours tracées pour les trois transitions déjà étudiées.

L'observation de ces courbes montre que, par un choix judicieux des proportions et de la nature du matériau compensateur, la pente hors transition peut toujours être rendue faible, de l'ordre de quelques bars °C⁻¹ (chap.II, § B,2).

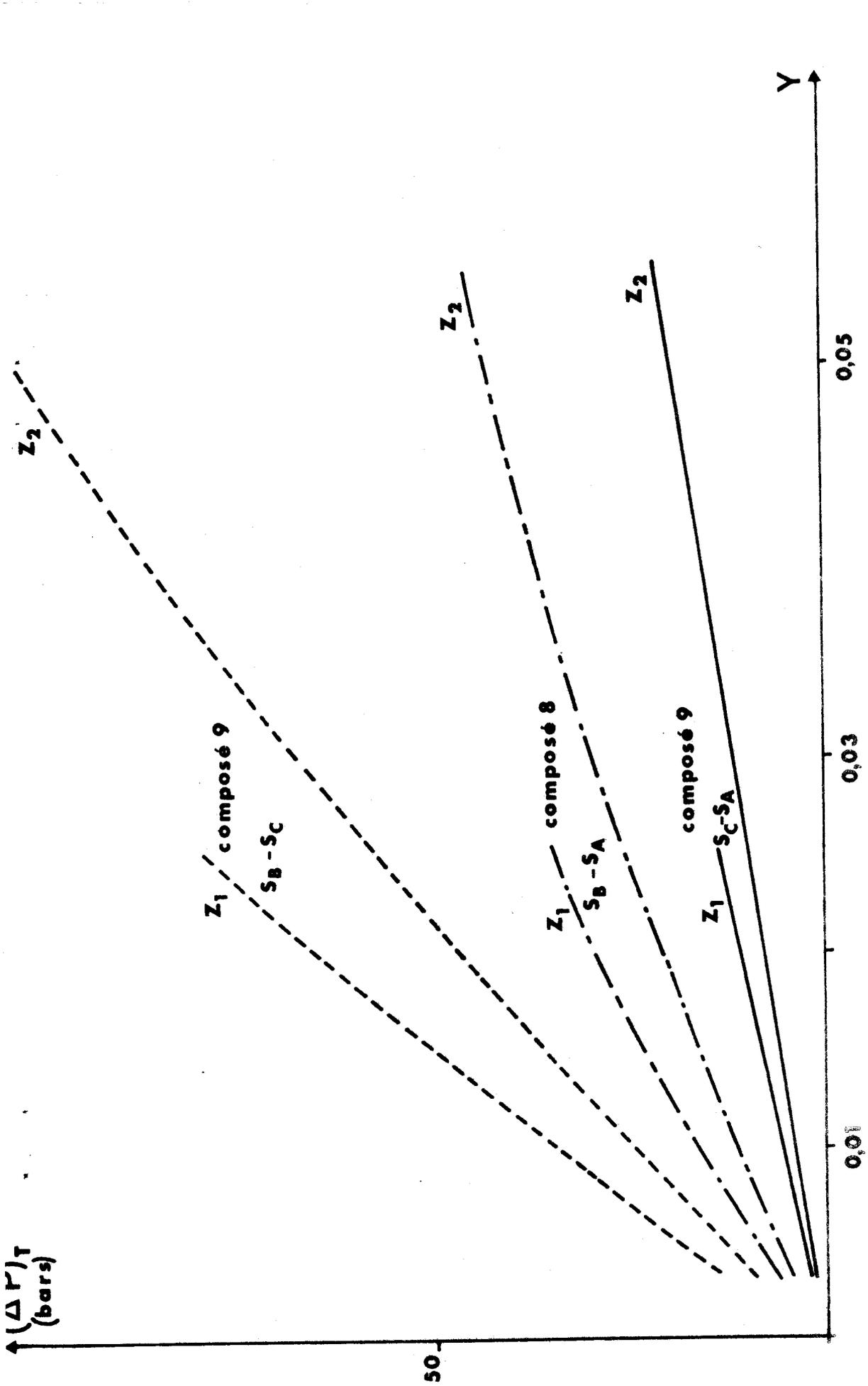


FIGURE 15 : Accroissement de pression $(\Delta P)_T$ à la transition en fonction de la proportion Y de mésogène, tracés pour deux proportions (Z_1 et Z_2) de molybdène, dans le cas de trois transitions différentes.

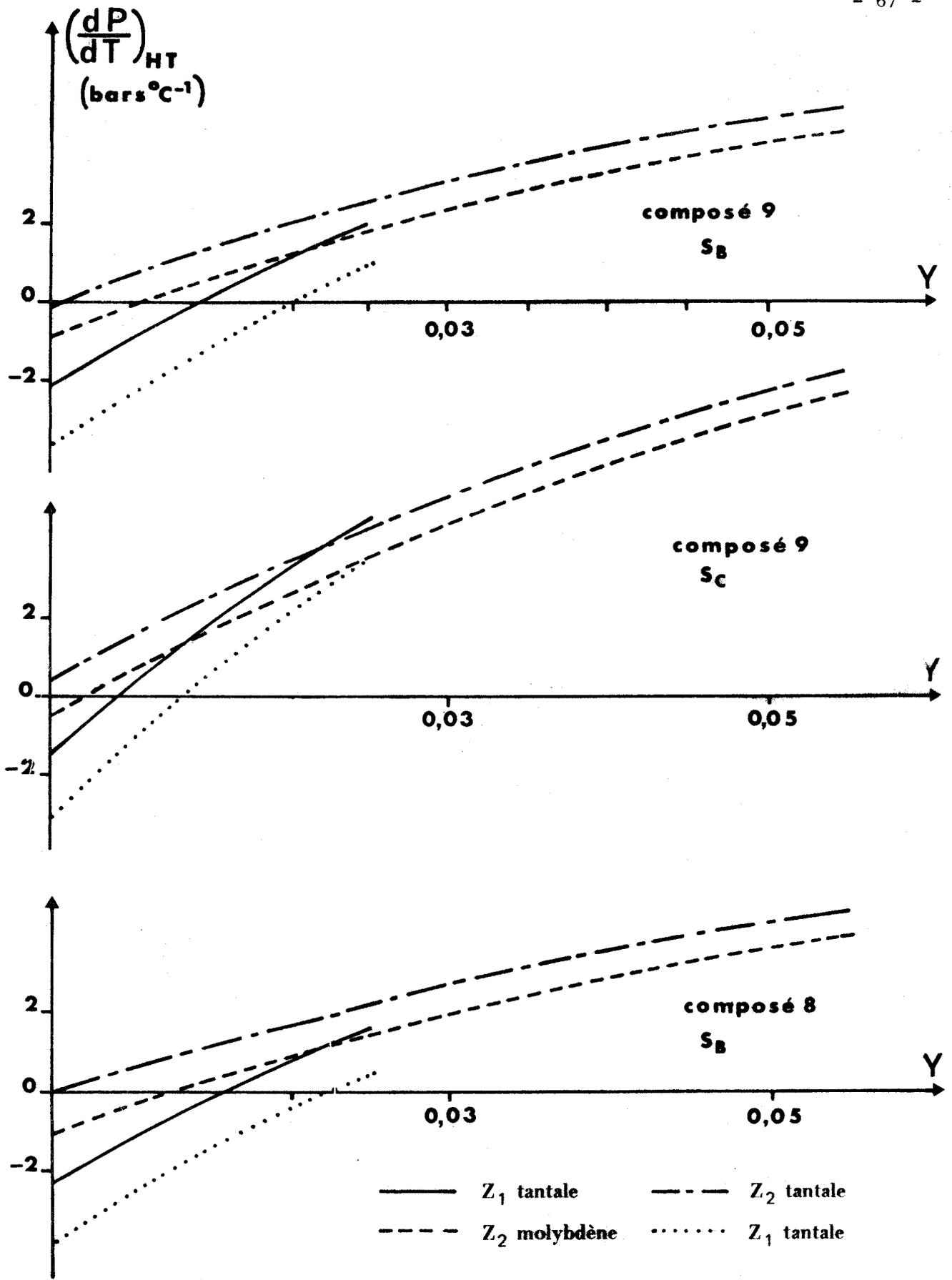


FIGURE 16 : Pentes en dehors des transitions $(\frac{dP}{dT})_{HT}$ en fonction de la proportion Y de mésogène, tracées, pour des proportions Z₁ et Z₂ de molybdène et de tantale dans le cas de trois phases smectiques.

4 - REMPLISSAGE.

De l'observation des figures 15 et 16 est déduit le contenu de la cavité qui conduit à la constitution d'un thermobarogramme optimal (chap.II, § B,2).

Pratiquement, pour connaître les ordres de grandeurs des variations de pression, un premier enregistrement est effectué pour un remplissage de la cavité de 0,5 % de mésogène et 94 % de tantale. La quantité de produit utilisée est faible ; on prévoit une pente en dehors de la transition peu importante et un accroissement de pression à la transition pas trop grand.

Si l'accroissement de pression n'est pas suffisant, il est possible de l'augmenter, lors d'une seconde manipulation,

- en remplaçant la proportion Z_2 de tantale par Z_1 (le gain est faible)
- en augmentant la quantité de mésogène (gain souvent plus important).

Ces changements n'affectent que peu la pente hors transition.

Si cette dernière est fortement positive, il faut remplacer le tantale par le molybdène, ou la proportion Z_2 par Z_1 , ou encore les deux à la fois (cela ne fait qu'accroître $(\Delta P)_T$). Le capteur ne peut mesurer que de très faibles dépressions (cf.III, § D,4). Il faut donc éviter les pentes négatives en accroissant la proportion de mésogène.

La marche à suivre pour obtenir un thermobarogramme optimal est résumée dans le tableau V.

5 - CONCLUSION.

Par un choix judicieux des proportions des matériaux contenus dans le volume, il est toujours possible d'obtenir un thermobarogramme où la transition sera nettement visible sans que l'accroissement de pression au changement de phase soit trop important.

La figure 17 donne le thermobarogramme de la transition $S_B - S_C$ du composé 8 (4-(4-n dodécyloxybenzalamino) cinnamate de n-pentyle), calculé pour une proportion de molybdène dans la cavité de 94 % et une masse de mésogène de 0,6 mg. La quantité de produit utilisée est faible et l'accroissement de pression important.

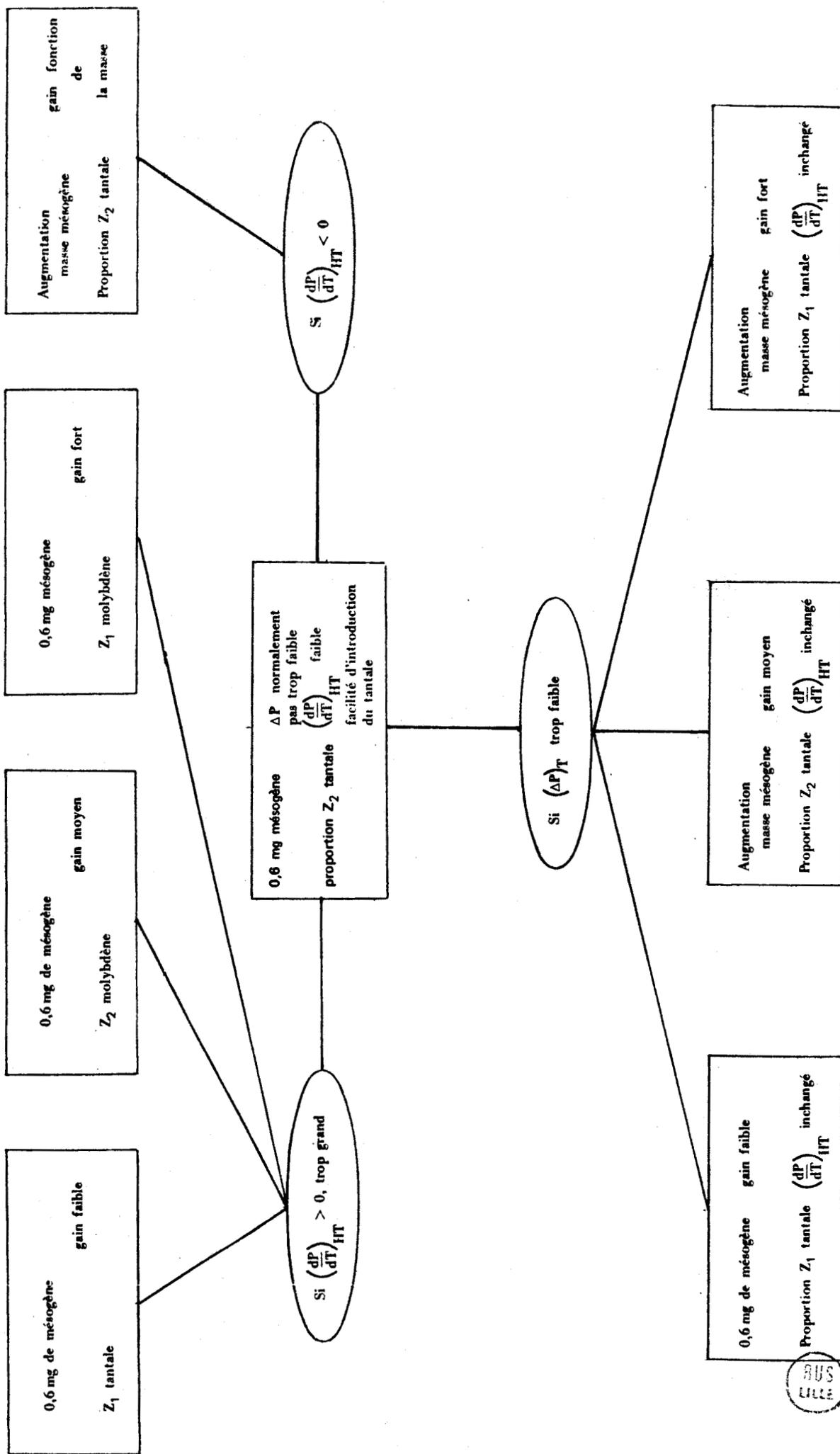


TABLEAU V : Marche à suivre pour l'obtention d'un thermobarogramme optimal.

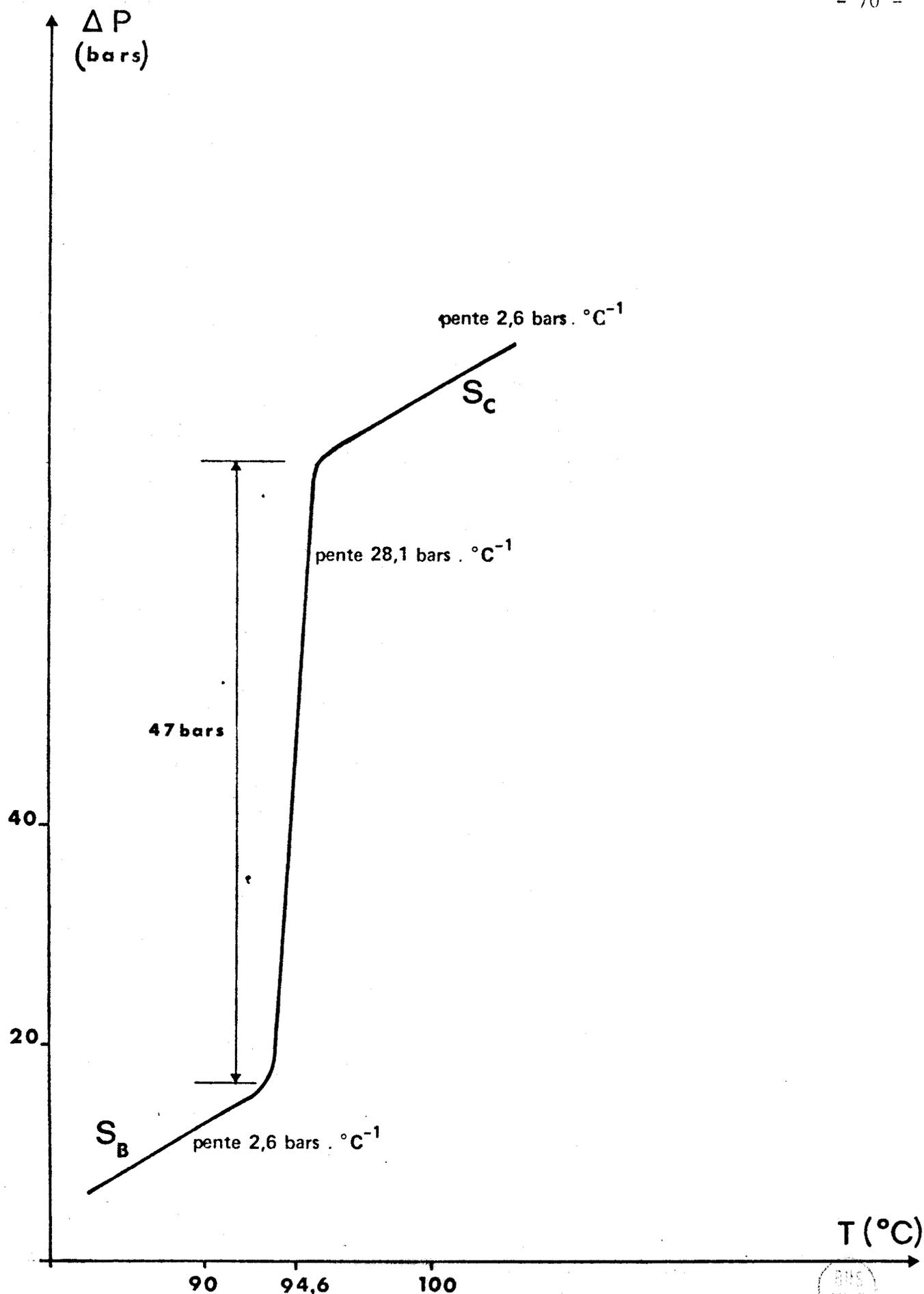


FIGURE 17 : Thermobarogramme montrant la transition S_B-S_C du composé 8 du Tableau I, calculé pour une masse de mésogène de 0,6 mg, dans le cas où la proportion de molybdène dans la cavité est de 94 % .

E. - CONSEQUENCES, SUR L'APPAREILLAGE, DE LA PRESENCE DU MERCURE, DU MOLYBDENE ET DU TANTALE.

Pour introduire sous vide le mercure, le molybdène ou le tantale, deux dispositifs sont prévus :

1 - DISPOSITIF D'INTRODUCTION DU MERCURE.

Le mercure de bonne pureté (monodistillé), est introduit par un entonnoir dans une tubulure en verre munie de sas (figure 18). Le premier sert de réserve à l'abri de l'air, le second d'un volume très faible (quelques millimètres cube) permet l'écoulement d'une quantité aisément contrôlable de liquide.

L'étanchéité avec la cloche à vide est obtenue par un raccord à torion (cf. chap. III, § C, 1), ce dernier laisse possible la translation du tube pour amener l'extrémité de la tubulure au-dessus de la cavité.

2 - DISPOSITIF D'INTRODUCTION DU MATERIAU COMPENSATEUR.

Pour faciliter l'introduction du matériau compensateur dans la cavité, celui-ci est de forme cylindrique. Le tableau VI fournit les dimensions des barreaux de molybdène et de tantale pour les proportions Z_1 et Z_2 calculées précédemment (§ D, 1).

Ces barreaux sont introduits, sous vide, dans la cavité au moyen d'une pince (figure 19).

Cette pince comporte une tige de verre fermée à une extrémité, par un bouchon en caoutchouc et, à l'autre extrémité par une pièce en laiton dont la forme s'adapte à celle du creuset. Cette adaptation permet le positionnement du matériau compensateur au-dessus de la cavité. Un fil de cuivre coincé dans le bouchon maintient le barreau à l'intérieur de la pièce en laiton. Il suffit de tirer sur la partie du fil qui est à l'extérieur du tube pour faire tomber le barreau dans la cavité.

L'étanchéité entre la tige de verre et la cloche à vide est, ici aussi, obtenue par un raccord à torion qui permet la translation de la pince.

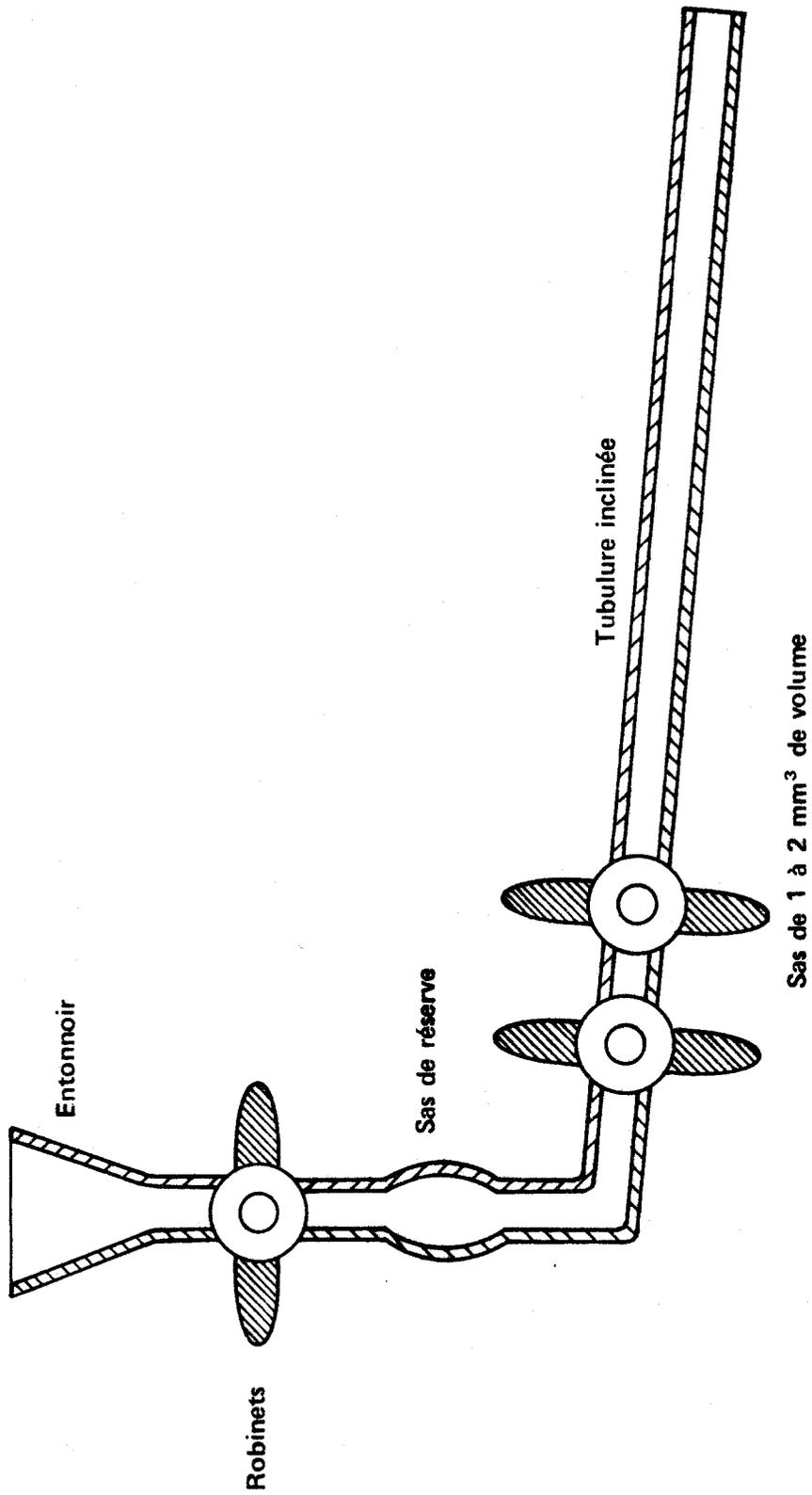


FIGURE 18 : Dispositif d'introduction du mercure.



Nature	Proportion	D(mm) \pm 5 μ m	h(mm) \pm 5 μ m
Molybdène	Z ₁ = 0,97	2,503	5,914
Tantale	Z ₂ = 0,94	2,465	5,909

TABLEAU VI : Caractéristiques des barreaux cylindriques, de diamètre D et hauteur h, de matériau compensateur, pour les proportions Z₁ et Z₂ de molybdène et de tantale.



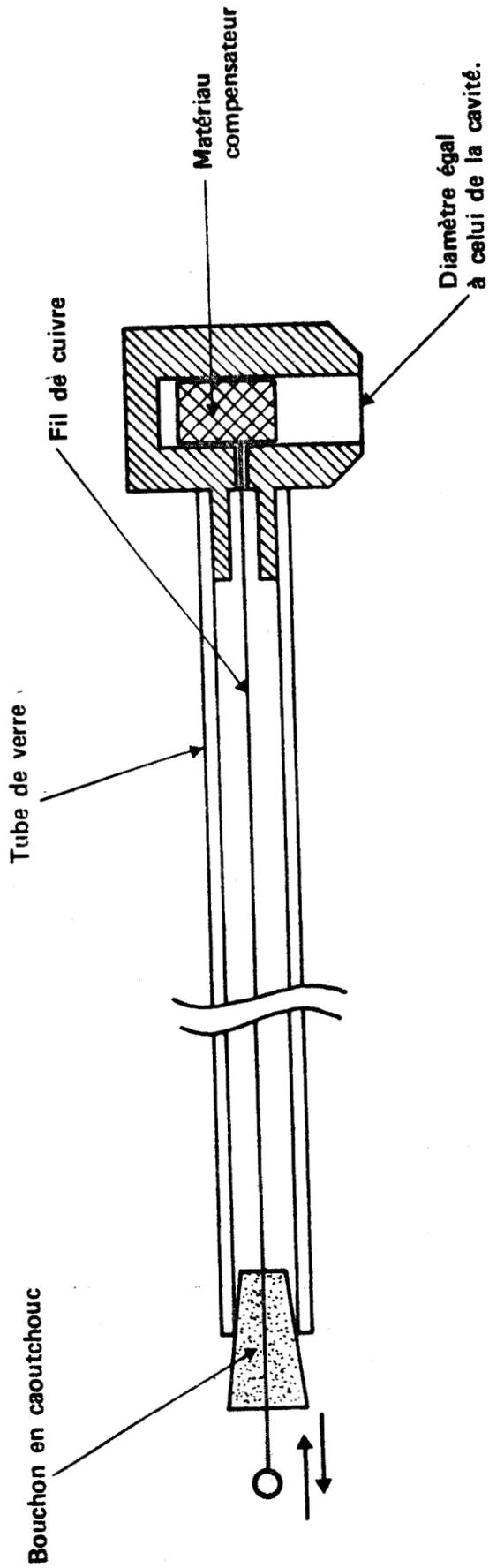


FIGURE 19 : Pince pour mettre le matériau compensateur dans la cavité.



3 - REMPLISSAGE.

Pour faciliter l'introduction du barreau de molybdène ou de tantale dans la cavité, le remplissage de celle-ci a lieu lorsque le mésogène, dégazé, est à l'état fluide ; une goutte de mercure est alors versée (en cas d'échec une nouvelle goutte peut être prélevée dans le sas de réserve).

Les autres aspects du déroulement des manipulations ont été présentés au paragraphe D du chapitre III.

F. - PERSPECTIVES D'UTILISATION DU METABOLEMETRE.

Le métabolémètre est destiné à améliorer la connaissance des mésogènes.

Le problème de la miscibilité des phases S_{B_L} et S_{B_1} a été à nouveau soulevé lors du dernier congrès international sur les cristaux liquides (Bordeaux, Juillet 1978). Pour répondre à cette question des diagrammes binaires de mélange obtenus à partir des composés 7, 14 et 15 du tableau I et 37 à 42 du tableau VII seront réétudiés (diagrammes entre les composés n° 14 et 40, 14 et 42, 40 et 41, 38 et 42 [62], 14 et 7, 14 et 37 [63] et 15 et 39 [64]).

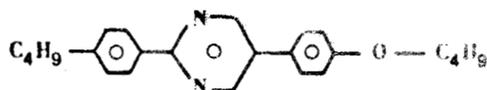
D'autre part, après étalonnage de l'appareil, il sera possible, lorsque les coefficients α_M de dilatation sont connus, de déterminer les ordres de grandeurs des coefficients de compressibilité à partir des valeurs des pentes $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT}$ hors transition (relation 17).

Le métabolémètre sera utilisé pour détecter les transitions entre les phases cholestérique et isotrope bleue, isotrope bleue et liquide ainsi qu'entre les mésophases disquatiques à très faible variation d'enthalpie molaire.

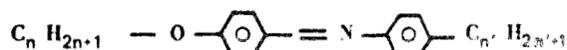
Il pourra être tenté d'obtenir les diagrammes de mélanges des composés n° 25 à 32 [41] (Tableau II) avec des corps de références : il n'a pas été possible de les dresser d'après les observations microscopiques.

Corps mentionnés.

37 2-(4-n Butylphényl)-5-(4-n butoxyphényl) pyrimidine



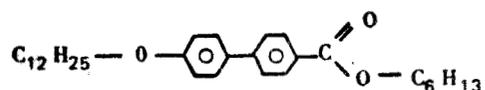
38 et 39 n. (p. Alkoxybenzylidène) - p - n. alkylaniline



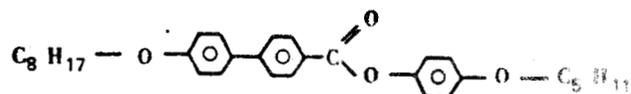
38 n = 7, n' = 5

39 n = 7, n' = 7

40 4-n. Dodécyloxybiphényl 4' carboxylate de n hexyle



41 4-n. Octyloxy biphényl 4' carboxylate de 4'' n. pentyloxyphényle



42 4-n Octylbiphényl 4' carboxylate de 4'' n. octylphényle

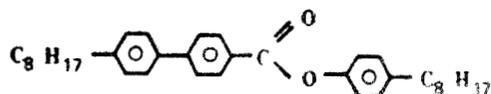


TABLEAU VII : Composés à utiliser dans les diagrammes binaires de mélanges.

Le volume étant clos, les composés à forte tension de vapeur tels que les cristaux plastiques, pourront être étudiés. De plus, il n'y a pas de risque d'évolution de la composition pendant les mesures ; cela permet l'étude des mélanges où l'un des constituants est volatil (cas des mélanges de composés lyotropes et d'eau et des mélanges de cristaux plastiques). Il sera ainsi possible de constituer des diagrammes binaires de mélanges afin d'identifier les cristaux plastiques par la méthode des miscibilités totales.

CONCLUSION

Les quantités de mésogène élaborées par les chimistes étant en général faibles (quelques dizaines de milligrammes), les méthodes de détection des transitions de phases qui utilisent la variation d'une grandeur extensive en fonction de la température sont inadéquates. De plus, l'observation au microscope polarisant des changements de texture lors des transitions de phase sont très délicates lorsque les phases sont très organisées.

Cependant, il est possible d'enregistrer, en fonction de la température, la variation d'une grandeur intensive : la pression d'un échantillon enfermé dans une enceinte métallique.

La mise au point de cette méthode barométrique conduit à la réalisation d'un métabolémètre. L'échantillon de mésogène est introduit dans une cavité, puis dégazé sous une cloche à vide ; un capteur de pression est utilisé comme couvercle. La fermeture, le chauffage et le refroidissement sont effectués sous vide. Le vide est ensuite cassé et l'appareil verrouillé.

Le principe de cette nouvelle méthode a été vérifié sur le cas de la transition cristal-nématique de EBBA. Le thermobarogramme obtenu montre un brusque changement de pente à la transition ; lorsque l'échantillon de mésogène est dégazé et l'appareil fermé sous vide, les enregistrements montrent des accroissement de pression au changement de phase de l'ordre de 40 bars. La pente de la courbe de la pression en fonction de la température a la valeur attendue.

La méthode se révèle donc efficace.

Il est possible d'optimiser la méthode barométrique. Pour autoriser l'emploi de petits échantillons tout en obtenant des thermobarogrammes exploitables, le remplissage de la cavité est complété avec du

mercure. L'importante dilatation de ce dernier est compensée par l'introduction dans le volume d'un barreau de molybdène ou de tantale. Le volume minimal de la cavité compatible avec la respiration du capteur a été déterminée : 30 mm^3 . Un ajustement des proportions des différents matériaux contenus dans l'enceinte permet d'obtenir de brusques changements de pentes des thermobarogrammes même avec un très petit échantillon.

De nombreuses utilisations de la méthode barométrique et du métabolémètre sont prévues. Elles concernent, d'une part, la constitution de diagrammes binaires de mélanges utiles pour l'identification des méso-phases par la méthode des miscibilités totales, d'autre part, la détermination des ordres de grandeurs des coefficients de compressibilité des phases.

ANNEXE

COEFFICIENT DE COMPRESSIBILITÉ D'UNE CAVITÉ

L'ordre de grandeur du coefficient de compressibilité de l'enceinte est calculé dans le cas où le problème est résolu analytiquement. Le modèle simple d'une courbe sphérique de rayon R_E , soumise à une pression P , creusée dans une sphère métallique concentrique de rayon R_B et placée à pression atmosphérique [48] a été choisi (figure a).

La dilatation relative $\frac{\Delta V_E}{V_E}$ est donnée par la trace du tenseur de déformation $\left(\frac{\Delta V_E}{V_E}\right) = U_{\ell\ell}$

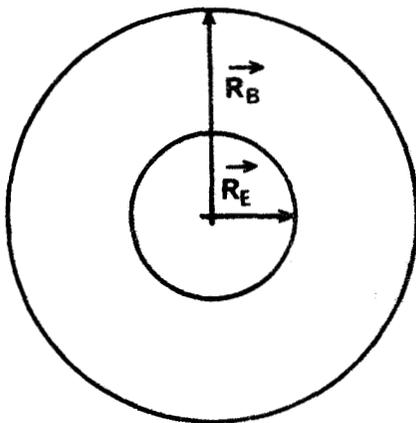


Figure a : Schéma de l'enceinte.

Compte tenu de la symétrie du système, prenons des coordonnées sphériques (r, θ, φ) (figure b). Dans ce cas, les éléments diagonaux du tenseur de déformation sont :

$$U_{rr} = a - \frac{2b}{r^3} \quad \text{déformation radiale,}$$

$$U_{\theta\theta} = U_{\varphi\varphi} = a + \frac{b}{r^3} \quad \text{déformation tangentielle,}$$

où \vec{r} est un rayon vecteur quelconque, a et b , des constantes à déterminer.

La dilatation relative est donc :

$$\frac{\Delta V_E}{V_E} = 3a.$$

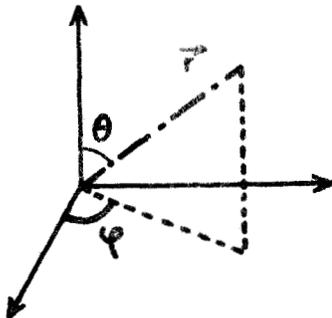


Figure b : Coordonnées sphériques.

Les éléments du tenseur de contrainte sont donnés par la relation

$$\sigma_{ik} = \frac{E}{1+\sigma} \left(U_{ik} + \frac{\sigma}{1-2\sigma} \cdot U_{\alpha\alpha} \cdot \delta_{ik} \right)$$

où E est le module de Young du métal,
 σ est le coefficient de Poisson,
 δ_{ik} est le symbole de Kronecker .

Le remplacement dans l'expression de la contrainte radiale σ_{rr} des déformations U_{rr} et $U_{\theta\theta}$ conduit à la relation

$$\sigma_{rr} = \frac{E}{1-2\sigma} a - \frac{2E}{1+\sigma} \frac{b}{r^3} .$$

L'étude des conditions aux limites :

$$\sigma_{rr} = -P_A \quad \text{si } r = R_B$$

$$\sigma_{rr} = -P \quad \text{si } r = R_E$$

permet d'obtenir la constante a

$$a = \frac{(PR_E^3 - P_A R_B^3)}{E (R_B^3 - R_E^3)} \cdot (1 - 2\sigma)$$

et par suite la dilation relative :

$$\frac{\Delta V_E}{V_E} = \frac{3(1-2\sigma)}{E} \cdot \frac{PR_E^3 - P_A R_B^3}{R_B^3 - R_E^3}$$

En considérant le rayon R_B de la sphère métallique, grand devant celui de la cavité sphérique R_E , l'expression précédente se simplifie et s'écrit :

$$\frac{\Delta V_E}{V_E} = \frac{3(1-2\sigma)}{E} \left[P \cdot \left(\frac{R_E}{R_B} \right)^3 - P_A \right] .$$

Pour une variation dP de pression à l'intérieur de la cavité, la variation de volume dV_E est :

$$dV_E = \frac{3(1-2\sigma)}{E} \cdot \left(\frac{R_E}{R_B}\right)^3 \cdot V_E \cdot dP$$

La quantité $\frac{3(1-2\sigma)}{E}$ est le coefficient de compressibilité du métal qui constitue la sphère métallique. En remarquant que $\left(\frac{R_E}{R_B}\right)^3 = \frac{V_E}{V_B}$, la variation de volume s'écrit

$$dV_E = \chi_E \cdot V_E \cdot dP ,$$

avec $\chi_E = \chi \cdot \left(\frac{V_E}{V_B}\right)$.

Dans le cas du métabolémètre, les volumes ne sont pas, a priori, sphériques ; mais le calcul précédent constitue une bonne approximation lorsque les dimensions de la cavité sont petites devant celles du bloc métallique.

Dans le cas de l'acier 17-4-PH

$$E = 1,96 \cdot 10^{11} \text{ Nm}^{-2} \text{ à } 20^\circ\text{C}$$

$$\sigma = 0,272$$

d'où $\chi = 6,98 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$.

Si le rapport des volumes est supérieur à 5, le coefficient de compressibilité de l'enceinte est inférieur à $5,58 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$; la cavité est alors pratiquement incompressible par rapport à un mésogène.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] VIRCHOW R.
Virchows Archiv 6 (1854) 571.
- [2] REINITZER F.
Monatsh. Chem. 9 (1888) 421.
- [3] LEHMANN O.
Ann. der Phys. 2 (1900) 649.
- [4] FRIEDEL G.
Ann. de Phys. 18 (1922) 273.
- [5] TIMMERMANN S J.
Bull. Soc. Chim. belge 44 (1935) 17.
- [6] CHANDRASEKHAR S, SADASHIVA B.K., SURESH K.A.
Pramāna 9 (1977) 471.
- [7] BILLARD J., DUBOIS J.C., NGUYEN HUU TINH, ZANN A.
Nouv. J. de Chi. 2 (1978) 535.
- [8] MEIER G., SACKMANN E., GRADMAIER J.G.
Applications of Liquid Crystals ;
Springer Verlag, BERLIN (1975).
- [9] DEMUS D., DIELE S., KLAPPERSTÜCK M, LINK V., ZASCHKE H.
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 15 (1971) 161.
- [10] SACKMANN H., DEMUS D.
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 21 (1973) 239.
- [11] DEMUS D., KÖLZ K.H., SACKMANN H.
Z. Phys. Chemie 252 (1973) 93.
- [12] BILLARD J.
C.R. Acad. Sc. Paris, 280 B (1975) 573.
- [13] RICHTER L., DEMUS D., SACKMANN H.
J. de Phy. C.3 (1976) 41.
- [14] FOX D., LABES M.M., WEISSBERGER A.
Physics and Chemistry of the Organic Solid State ;
Vol. 1 ; J. Wiley, New York (1963).
- [15] GRAY G.W., WINSOR P.A.
Liquid Crystals and Plastic Crystals ;
Ellis Horwood, New York (1974).
- [16] BROWN G.M.
Advances in Liquid Crystals ;
Academic Press, New York (1975).
- [17] BILLARD J.
Cours D.E.A. Physique des Matériaux (1975).

- [18] DE GENNES P.G.
The Physics of Liquid Crystals ;
Clarendon Press, Oxford (1974).
- [19] NGUYEN HUU TINH, DUBOIS J.C., MALTHETE J., DESTRADE C.
C.R. Acad. Sc. Paris 286.C (1978) 463.
- [20] DUBOIS J.C.
Ann. de Phys. 3 (1978)
- [21] DESTRADE C., MONDON-BERNAUD M.C., NGUYEN HUU TINH
Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. 49 (1979) 169.
- [22] BEGUIN A., BILLARD J., DUBOIS J.C., NGUYEN HUU TINH, ZANN A.
J. de Phys. C.3 (1979) 15.
- [23] DESTRADE C., MONDON M.C., MALTHETE J.
J. de Phys. C.3 (1979) 17.
- [24] LEVELUT A.M.
J. de Phys. Lett. 40 (1979) 81.
- [25] CHANDRASEKHAR S.
J. de Phys. C.3 (1979) 120.
- [26] SACKMANN H., DEMUS D.
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2 (1966) 81.
- [27] TARDIEU A., BILLARD J.
J. de Phys. 37 C.3 (1976) 79.
- [28] BILLARD J.
Bul. Soc. Fr. Minéral. Cryst. 95 (1972) 206.
- [29] BILLARD J.
Sciences 73 (1973) 3.
- [30] BILLARD J.
Rev. Palais Découverte 7 (1979) 19.
- [31] WATSON E.S., O'NEILL M.J., JUSTIN J., BRENNER
Anal. Chem. 36 (1964) 1233.
- [32] KOFLER L., KOFLER A.
Thermomikromethoden zur Kennzeichnung organische Stoffe und
Stoffgemische ; Verlag Chemie, Weinheim (1954).
- [33] BEKKEDAHL N.
J. Res. Nat. Bur. Stand. 45 (1949) 145.
- [34] KOVACS A.J.
Thèse, Paris (1954).
- [35] GUILLON D., SKOULIOS A.
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 39 (1977) 139 .

- [36] ARMITAGE D., PRICE F.P.
J. of Chem. Phys. 66 (1977) 3414.
- [37] ARMITAGE D., PRICE F.P.
J. Polym. Sciences, Polymer Symposium 63 (1978) 95.
- [38] CLAPEYRON E.
J. Ec. Polytechn. 14 (1834) 153.
- [39] DEMUS D., RURAISKI R.
Z. Phys. Chem. 253 (1973) 53.
- [40] URBACH Z.W., BILLARD J.
C.R. Acad. Sc. Paris 274.B (1972) 1287.
- [41] GUILLON D.
Thèse, Strasbourg (1976).
- [42] GUILLON D., SKOULIOS A.
J. de Phys. 38 (1977) 79.
- [43] TORZA S., CLADIS P.F.
Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 1406.
- [44] BIRENDA BAHADUR
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 35 (1976) 83.
- [45] SPRATTE W., SCHNEIDER G.W.
Ber. Bunsen. Ges. 80 (1976) 886.
- [46] LEADBETTER A.J., DURRANT J.L.A., RUGMAN M.
Mol. Cryst. Lett. 34 (1977) 231.
- [47] URBACH W.
Thèse, Paris (1973).
- [48] LANDAU L., LIFCHITZ E.
Théorie de l'élasticité ;
Mir, Moscou (1967).
- [49] LACROIX R.
Techniques de l'Ingénieur.
ISTRA, Strasbourg, A.305 (1967).
- [50] DUNMUR A.D., MILLER W.H.
J. de Phys. C.3 (1979) 141.
- [51] CHIN J.C., NEFF V.D.
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 31 (1975) 69.
- [52] KUSS E.
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 47 (1978) 71.
- [53] WEAST R.C.
Handbook of Chemistry and Physics ;
The Chemical Rubber C.O. Cleveland (1962).

- [54] Voir, par exemple :
ROBBERECHT J.
J. Soc. Chim. Belge 47 (1938) 597.
LIEBERT L., DANIELS W.B.
J. de Phys. Lett. 38 (1972) 333.
- [55] KURTZ A.
Conférence G.A.M.A.C.
Ecole Phys. Chim. Paris (1967).
- [56] Metal Data
Catalogue Searle Chimie Instruments (1974).
- [57] LE ROY R., KELMAN R.
Liquid Metals Handbook ;
Office of Naval Research Publication.
- [58] BOULET C.
Techniques de l'Ingénieur ;
ISTRA, Strasbourg, B.604 (1956) 1.
- [59] BARRALL E.M., BREDFELTK E., VOGEL M.J.
Fourth International Liquid Crystal Conference
Kent State University
Kent Ohio August 21 (1972) (paper 158).
- [60] CAVATORTA F., FONTANA M.P., KIROV N.
Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. 34 (1977) 241.
- [61] GRAY D.E.
American Institute of Physics Handbook ;
Mc Gray Hill, New York (1972).
- [62] GOODBY J.W., GRAY G.W.
J. de Phys. C.3 (1979) 27.
- [63] BILLARD J.
C.R. Acad. Sc. Paris 280.B (1975) 573.
- [64] RICHTER L., DEMUS D., SACKMANN H.
J. de Phys. C.3 (1976) 41.

REMERCIEMENTS.

INTRODUCTION	1
CHAPITRE PREMIER : CLASSIFICATION DES MESOPHASES	3
A. - MORPHOLOGIE DE LA MOLECULE ET MESOPHASES	3
1 - MOLECULES GLOBULAIRES	3
2 - MOLECULES CALAMITIQUES	3
3 - MOLECULES DISQUOTIQUES	3
B. - MESOPHASES CALAMITIQUES	4
1 - PHASES NEMATIQUES ET CHOLESTERIQUES	4
2 - PHASES SMECTIQUES	4
3 - ORDRE DE SUCCESSION DES PHASES	5
C. - CRISTAUX PLASTIQUES ET MESOPHASES DISQUOTIQUES	5
1 - CRISTAUX PLASTIQUES	5
2 - MESOPHASES DISQUOTIQUES	5
CHAPITRE SECOND : DETERMINATION DES TRANSITIONS DU PREMIER ORDRE	6
A. - LES METHODES EXISTANTES	6
1 - LES METHODES CALORIMETRIQUES	6
2 - LES METHODES MICROSCOPIQUES	6
3 - LES METHODES DILATOMETRIQUES	7
4 - LES AUTRES METHODES	7
5 - CONCLUSION	8
B. - LA METHODE BAROMETRIQUE OU QUASI-ISOCHERE	8
1 - PRINCIPE	8
2 - THERMOBAROGRAMMES	9
3 - RELATION DE CLAPEYRON	9
4 - PENTES AUX TRANSITIONS DU DIAGRAMME PRESSION-TEMPERATURE	15
C. - ETUDE QUANTITATIVE DE LA METHODE BAROMETRIQUE	16
1 - CONSERVATION DES VOLUMES	16
2 - PRESSION EN DEHORS D'UN CHANGEMENT DE PHASE	16
a) Effet d'une variation de pression et de température	16
b) Valeurs numériques des coefficients de dilatation et de compressibilité	17
c) Pentes hors transition du thermobarogramme	22
3 - VARIATION DE PRESSION A LA TRANSITION DE PHASE	22
a) Variation de volume du mésogène à la transition	22
b) Equation différentielle	24
c) Formes approchées des coefficients A et B	25
d) Accroissement de pression au changement de phase	25
e) Variation de température au changement de phase	27
D. - CONCLUSION	27
CHAPITRE TROISIEME : APPAREILLAGE	28
A. - LE METABOLEMETRE	28
B. - LES COMPOSANTS DU METABOLEMETRE	28
1 - LE CAPTEUR DE PRESSION	28
2 - LA CELLULE DE MESURE	29
3 - LE JOINT D'ETANCHEITE	31
4 - LE DISPOSITIF DE DEGAZAGE	31
5 - LE DISPOSITIF DE CHAUFFAGE	33
6 - LE DISPOSITIF DE REFROIDISSEMENT	33
7 - LA FERMETURE	34
8 - LES ENREGISTREURS	34

CHAPITRE TROISIEME : APPAREILLAGE (suite)

C. - LE FONCTIONNEMENT DU METABOLEMETRE	34
1 - LA LIGNE A VIDE	34
2 - FERMETURE ET VERROUILLAGE DE LA CAVITE	36
3 - CHAUFFAGE ET REFROIDISSEMENT	38
a) Résistances chauffantes	38
b) Tubulures de refroidissement	40
c) Performance du dispositif de chauffage et de refroidissement	40
d) Régulation et programmation de température	43
D. - DEROULEMENT D'UNE MANIPULATION	43
1 - PREPARATION	43
2 - REMPLISSAGE	43
3 - PRECHAUFFAGE	43
4 - PREREFROIDISSEMENT ET FERMETURE	45
5 - THERMOBAROGRAMME DE CHAUFFAGE ET DE REFROIDISSEMENT	45

CHAPITRE QUATRIEME : RESULTATS EXPERIMENTAUX 47

A. - CHOIX DU MESOGENE ET DE LA TRANSITION	47
B. - ENREGISTREMENTS	48
C. - CONCLUSION	50
1 - UTILITE DU DEGAZAGE	50
2 - NETTETE DU PHENOMENE	51
3 - COMPARAISON DES VALEURS OBSERVEES ET ATTENDUES	51

CHAPITRE CINQUIEME : PROJET D'AMELIORATION DU METABOLEMETRE 53

A. - OPTIMALISATION DES THERMOBAROGRAMMES	53
1 - CONDITION	53
2 - REMPLISSAGE DE LA CAVITE	54
3 - NATURE DES MATERIAUX	55
4 - CONCLUSION	55
B. - ETUDE QUANTITATIVE	57
1 - CONSERVATION DES VOLUMES	57
2 - PENTE HORS TRANSITION DU THERMOBAROGRAMME	59
3 - PENTE A LA TRANSITION DU THERMOBAROGRAMME	59
C. - VOLUME DE LA CAVITE	61
1 - CARACTERE HOMOTHETIQUE DU METABOLEMETRE	61
2 - DETERMINATION DU VOLUME DE LA CAVITE	61
D. - REMPLISSAGE DE LA CAVITE	61
1 - PROPORTIONS DE MATERIAU COMPENSATEUR	63
2 - ORDRE DE GRANDEUR DE L'ACCROISSEMENT DE PRESSION	65
3 - ORDRE DE GRANDEUR DES PENTES HORS TRANSITION	65
4 - REMPLISSAGE	68
5 - CONCLUSION	68
E. - CONSEQUENCE, SUR L'APPAREILLAGE, DE LA PRESENCE DU MERCURE, DU MOLYBDENE ET DU TANTALE	71
1 - DISPOSITIF D'INTRODUCTION DU MERCURE	71
2 - DISPOSITIF D'INTRODUCTION DU MATERIAU COMPENSATEUR	71
3 - REMPLISSAGE	75
F. - PERSPECTIVE D'UTILISATION DU METABOLEMETRE	75

CONCLUSION 78

ANNEXE : COEFFICIENT DE COMPRESSIBILITE D'UNE CAVITE 80

BIBLIOGRAPHIE 83

