

# UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

## THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

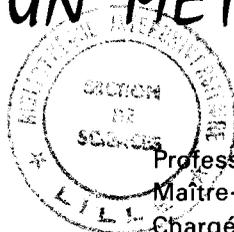
### DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Marc BUISINE

Soutenue le 4 mai 1984 devant la Commission d'Examen

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE  
DES TRANSITIONS DE PHASE  
A L'AIDE D'UN MÉTABOLÉMÈTRE.



Président  
Rapporteurs

M. R. FOURET  
M. B. DELOCHE  
M. J. DOUCET

Professeur, Université de Lille I  
Maître-Assistant, Université de Paris Sud  
Chargé de recherche au C.N.R.S.  
Université de Paris Sud

Examineurs

M. N. ISAERT  
M. J. BILLARD  
M. L. TERMINASSIAN

Maître-Assistant, Université de Lille I  
Professeur, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées  
Maître de recherche au C.N.R.S.  
Université P. et M. Curie

Mlle D. COUSTAUT  
M. P. LE BARNY

Professeur, Université de Lille II  
Ingénieur, Laboratoire Central de Recherche,  
Compagnie Thomson CSF



150 0406 7

PHYSIQUE FONDAMENTALE

*A Annie,*

*A notre fils Olivier.*

## 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 dirigé par Monsieur le Professeur *Jean Billard* jusqu'en Octobre 1982 et depuis lors par Monsieur *Noël Isaert*, Maître-Assistant à l'Université de Lille. Ce Laboratoire fait partie de l'Equipe de Dynamique des Cristaux Moléculaires (Equipe de recherche associée au Centre National de la Recherche Scientifique) que dirige Monsieur le Professeur *René Fourret*.

Monsieur le Professeur *J. Billard* est à l'origine de ce travail. Bien que, depuis le mois de septembre 1983 il n'assume plus officiellement la direction de mes recherches, son intérêt pour mon travail n'a jamais faibli. C'est grâce à ses conseils nombreux et éclairés qu'ont pu être menées à bien ces études. Je le prie de trouver ici un gage sincère de ma reconnaissance envers lui.

J'ai également bénéficié de nombreux conseils, suggestions et critiques de Monsieur *N. Isaert*, actuel Directeur de mes recherches. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Je tiens aussi à remercier Monsieur *Jean Doucet*, chargé de recherche au CNRS, qui a accepté de me parrainer lors de mon entrée au CNRS et qui a toujours manifesté un intérêt constant pour mon travail.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur *Bertrand Deloche de Noyelle*, Maître-Assistant à l'Université de Paris Sud qui a accepté d'être rapporteur de ce travail et avec lequel des discussions fructueuses ont été entreprises.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur *R. Fourret* en acceptant la présidence du jury ; qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

Je voudrais aussi remercier Monsieur *Pierre Le Barny*, Ingénieur au Laboratoire de Chimie du Laboratoire Central de Recherche de la Compagnie Thomson CSF, avec lequel une collaboration fructueuse a été entreprise ; je suis sincèrement honoré qu'il ait accepté de se joindre au jury.

Monsieur *Léon Terminassian*, Maître de Recherches au CNRS, Directeur du Laboratoire de Chimie Physique de l'Université Pierre et Marie Curie a bien voulu accepter de juger ce travail. Je lui en suis très reconnaissant.

Je remercie aussi Madame le Professeur *Denise Coustaut*, Directeur de Laboratoire de Biologie Cellulaire et Génétique de l'Université du Droit et de la Santé de Lille d'avoir bien voulu participer au jury ; qu'elle trouve ici le gage d'une amicale collaboration ultérieure.

J'adresse mes remerciements à Monsieur *Jean-Claude Dubois*, Chef du Laboratoire de Chimie du Laboratoire Central de Recherches de la Compagnie Thomson CSF et à Monsieur *Jean-Jacques Benattar*, chercheur au Commissariat à l'Énergie Atomique dont l'amicale collaboration a été un atout essentiel pour mener à bien plusieurs études.

Je voudrais témoigner ici de mon amitié envers les membres du Laboratoire et les remercier d'avoir accepté de supporter tous les bruits inhérents au travail sur le métabolémètre. J'ai trouvé en Monsieur *Bernard Soulestin* un collaborateur ingénieux et dévoué ; c'est un plaisir de lui dire merci pour l'aide efficace qu'il m'a fournie et qu'il continue à prodiguer dans le travail de valorisation du métabolémètre.

Certains des corps étudiés ont été synthétisés par Messieurs *Lionel Liebert* et *Claude Germain* du Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, par Monsieur *Jacques Malthête* et Madame *Martine Leclercq* du Laboratoire de Chimie des Interactions Moléculaires du Collège de France ; je les assure de toute ma gratitude.

Que tous les membres des services techniques de l'U.E.R. de Physique Fondamentale qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration du métabolémètre soient ici remerciés.

J'adresse à Madame *Catherine Parsy* mes vives félicitations pour son travail de dactylographie et mes remerciements pour sa gentillesse.

Mes remerciements vont aussi à Messieurs *Jean-Maxime Raffaud*, *Serge Fauquembergue*, *Raymond Carey* et *Roger Vilain* qui se sont chargés des dessins, de la polycopie et de la confection de ce mémoire.

Ce travail a bénéficié de l'aide du Centre National de la Recherche Scientifique. La mise au point d'un prototype industrialisable du métabolémètre est actuellement en cours d'étude avec l'aide de l'Agence Nationale pour la Valorisation de la Recherche. Que ces deux organismes soient ici remerciés.

# INTRODUCTION

La première observation d'une phase fluide et biréfringente concerne un mélange très complexe : la myéline (une graisse du tissu nerveux des mammifères). Elle est due à Rudolf WIRCHOW [1] (1821-1902) et date de 1854. Le même phénomène est décrit en 1888 [2] par un botaniste de Prague, Friedrich REINITZER, à partir d'observations faites sur des esters de cholestérol. Un microscopiste, Otto LEMMANN (1855-1912) étudie ces nouvelles phases et en 1900 [3], les appelle "Flüssige Kristalle" - en français cristaux liquides -. L'ambiguïté de cette appellation est levée en 1922 [4] par Georges FRIEDEL (1865-1933) qui propose d'appeler ces états intermédiaires entre les solides et les liquides "Les états mésomorphes de la matière". C'est dans cette catégorie de phases, appelées aujourd'hui MESOPHASES 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 obtenues à partir de molécules en forme de disques plats observées pour la première fois en 1977 par CHANDRASEKHAR [6] et que Jean BILLARD qualifie de DISCOTIQUES [7].

De nombreuses mésophases ont été mises en évidence à partir de plus de cinq mille composés presque tous organiques : les mésogènes. Les phases ainsi obtenues sont des états de la matière, qui, au même titre que les états solides, liquide et gazeux, méritent d'être connus. De plus, 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, ont lieu, si le corps est pur et si la pression est constante à une température fixe : la température de transition. Ce sont le plus souvent des transitions du premier ordre qui s'accompagnent alors d'un changement de volume et d'enthalpie molaire. Pour certains corps, certaines transitions entre mésophases sont du second ordre. Certains polymères mésogènes présentent une transition vitreuse entre une phase basse température vitreuse et une mésophase.

L'efficacité des méthodes classiques de détection de ces transitions n'est plus à démontrer ; il suffit de rappeler l'importance dans la mise en



évidence de nouvelles mésophases des diagrammes binaires de mélange [9 à 14] 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 méthode barométrique nouvelle permettant la détection sur de petits échantillons, des transitions du premier et du second ordre, de transitions vitreuses de composés purs ou en mélanges binaires.

L'appareillage et les procédures expérimentales mis en oeuvre pour cette méthode barométrique sont décrits au chapitre 3.

Les résultats expérimentaux permettant de vérifier la validité de la méthode et l'efficacité de l'appareillage dans la détection des transitions de phases des composés purs ou en mélanges binaires sont présentés au chapitre 4.



chapitre 1

# LES MESOPHASES



Le but de ce chapitre est de rappeler l'essentiel des connaissances actuelles, d'une part sur les structures des molécules mésogènes et sur les structures des mésophases et d'autre part, sur les transitions de phases des mésogènes, ce qui permettra de définir la terminologie qui est utilisée dans ce mémoire.

## I - CLASSIFICATION DES MESOPHASES

Les mésophases sont obtenues principalement à partir de molécules de forme globulaire, oblongue ou en forme de disques plats. On distingue les mésophases thermotropes, obtenues par variation de la température, des mésophases lyotropes qui apparaissent par mélange de certains corps avec un solvant. Si, en général les mésophases sont obtenues à partir de molécules de poids moléculaire moyen, certains polymères de poids moléculaire élevé conduisent à des mésophases thermotropes [15].

### A - MORPHOLOGIE DE LA MOLECULE ET CLASSE DE MESOPHASES

#### 1 - Molécules globulaires

Certaines molécules organiques ou minérales de structure globulaire conduisent par élévation de température de la phase cristalline à une phase non solide qui le plus souvent subit des déformations importantes sous de faibles contraintes ; mais la diffraction des rayons X révèle qu'il subsiste un ordre tridimensionnel [5,16,17]. Ces états sont appelés des cristaux plastiques.

#### 2 - Molécules calamitiques

De nombreuses molécules organiques linéaires, de forme allongée - qualifiées de calamitiques [7] - fournissent des mésophases qui, le plus souvent, sont fluides, diffusent les rayons X de façon spécifique et possèdent des propriétés optiques anisotropes. Ces molécules en bâtonnets sont constituées d'une partie centrale rigide, souvent prolongée à une ou aux deux extrémités par une chaîne flexible.

### 3 - Molécules discotiques

En 1977, la synthèse de molécules en forme de disques plats [6] - qualifiées de discotiques [7] - a conduit à de nouvelles mésophases thermotropes. Depuis, plus de 50 mésogènes discotiques différents ont été synthétisés [18]. Les molécules de ces corps sont toutes planes et comportent une partie centrale rigide entourée de quatre à huit chaînes latérales. Les mésophases obtenues sont biréfringentes et plus ou moins visqueuses ; elles peuvent être thermotropes ou lyotropes [15, 19].

## B - STRUCTURE DES MESOPHASES

### 1 - Cristaux plastiques

Dans un cristal plastique, les centres de masse des molécules sont, comme dans une phase cristalline, ordonnés de façon triplement périodique. Mais les molécules peuvent prendre différentes orientations ; chacune de ces orientations est, à chaque instant, peuplée au hasard [5, 16, 17].

### 2 - Mésophases calamitiques

Dans le cas des mésophases thermotropes obtenues à partir de molécules calamitiques, les études structurales ont montré l'existence de phases smectiques, nématique, cholestérique et de phases bleues.

#### - Phases smectiques

On dénombre à ce jour 16 phases smectiques (notées S et indicées de A à K, O et Q et trois phases de structure inconnue notées  $S_4$ ,  $S_5$  et  $S_X$ ). Hormis les phases  $S_D$  [20] et  $S_Q$  [21], les phases smectiques ont une structure stratifiée ; elles se distinguent les unes des autres par l'arrangement et le degré de liberté des molécules dans les strates, par l'orientation des molécules par rapport aux strates et par le degré de corrélation entre les strates. Généralement, lorsque les molécules sont chirales, les phases stratifiées inclinées sont torsadées [15].

- Phases nématique, cholestérique et phases bleues

La phase nématique correspond à un arrangement non stratifié de molécules statistiquement parallèles entre elles. Lorsque les molécules sont chirales, la phase nématique est spontanément torsadée : c'est la phase cholestérique. Pour certaines substances, il apparaît entre la phase cholestérique et la phase liquide une ou plusieurs phases appelées phases bleues (lors de leurs premières observations, ces phases sont apparues bleues au microscope). On distingue actuellement trois phases bleues différentes. Deux d'entre elles ont une symétrie cubique et possèderaient des torsions à courtes distances selon deux directions différentes [22].

3 - Mésophases discotiques

Les mésophases obtenues avec des molécules disquotiques sont de deux types : colonnaires et nématique [23].

- Phases colonnaires

Dans les mésophases colonnaires (notées D) les molécules sont empilées en colonnes régulièrement disposées aux noeuds d'un réseau plan de symétrie hexagonale ( $D_h$ ), rectangulaire ( $D_r$ ) ou oblique ( $D_{ob}$ ), l'empilement dans les colonnes pouvant donc être ordonné (comme dans la phase  $D_{ho}$ ) ou désordonné (comme dans les phases  $D_{hd}$ ,  $D_{rd}$  ou  $D_{ob.d}$ ) ; trois types différents de phase  $D_{rd}$  correspondant à des groupes de symétrie plans différents ont été identifiés.

- Phases nématique disquoïde et cholestérique disquoïde

Dans la phase nématique disquoïde (notée  $N_D$ ) l'arrangement des molécules est topologiquement identique à celui de la phase nématique classique : les molécules tendent à s'orienter parallèlement les unes aux autres, les centres de gravité restant distribués au hasard. La phase nématique disquoïde fait place à la phase cholestérique disquoïde ( $N_D^*$ ) lorsque le composé est chiral.

## C - QUELQUES PARTICULARITES

Des mésophases ont été obtenues à partir de macromolécules (homo ou copolymères) constituées d'assemblages de monomères calamitiques. Dans les polymères mésogènes à chaîne unique, les monomères sont assemblés bout à bout de façon rigide ou flexible ; dans les polymères mésogènes à chaînes pendantes, les monomères calamitiques sont fixés sur une chaîne principale et forment des chaînes pendantes [ 24 à 26 ]. Les molécules peuvent s'assembler pour donner des phases smectiques ou nématique. Dans le cas de polymères mésogènes à chaîne unique, des composés chiraux ont conduit à des phases cholestériques.

Enfin, les corps comportant une chaîne paraffinique hydrophobe fixée à un groupe hydrophile conduisent souvent à des mésophases lyotropes par mélange avec l'eau [27].

## II - TRANSITIONS DE PHASES

La connaissance des mésogènes passe nécessairement par la détermination des domaines de stabilité des phases et par l'étude des transitions de phases des composés purs ou en mélange ; dans le cas des mélanges binaires, les observations peuvent facilement être représentées sous la forme de diagrammes de phases qui se sont révélés très utiles dans l'identification des mésophases par la méthode des miscibilités totales [ 9 à 14, 28, 29 ].

Les transitions qui séparent les différentes phases des mésogènes sont le plus souvent du premier ordre (éventuellement faiblement du premier ordre) [30 p341]. On peut pour les décrire se limiter à leur température de transition, changement de volume et d'enthalpie molaires sous une pression donnée. Ces grandeurs satisfont à la relation de Clapeyron - Clausius (dépendance en pression de la température de transition) [31]. Parfois, pour certains corps, la transition entre la phase smectique A et la phase nématique [32] ou certaines transitions entre mésophases très organisées sont considérées comme étant du second ordre [33]. Dans ce cas, il apparaît au changement de phase une

discontinuité des coefficients de dilatation thermique et de compressibilité isotherme - et plus généralement des dérivées secondes des potentiels - ; la relation de Clapeyron - Clausius est alors remplacée par la relation d'Ehrenfest [34]. La connaissance pour un corps pur donné des températures de transition en fonction de la pression permet de définir le diagramme de phase pression-température.

Le plus souvent, lorsque la température croît, les phases smectiques -ou colonnaires- apparaissent avant la phase nématique -ou nématique disquoidé-. Cependant, certains corps présentent la particularité surprenante suivante : l'apparition par élévation de température d'une phase de plus haute symétrie que la phase qui existe à plus basse température ; cette dernière est appelée rentrante. Actuellement, les phases  $N$ ,  $S_A$ ,  $S_C$  et  $N_D$  rentrantes sont connues [35] ; elles ont été mises en évidence à partir de diagrammes de phases isobares ou de diagrammes de phase pression-température de composés purs ou en mélanges binaires.

Dans le cas des polymères mésogènes, les différentes phases sont généralement séparées par des transitions du premier ordre. De même que dans les polymères classiques, dans certains cas, il se peut qu'une partie - ou que l'ensemble - du polymère mésogène ne cristallise pas. A basse température, la portion non cristallisée - ou l'ensemble - du polymère est alors en phase vitreuse, séparée de la mésophase par une transition vitreuse [25].



chapitre 2

NOUVELLE METHODE BAROMETRIQUE

DE DETECTION

DES TRANSITIONS DE PHASES



Plusieurs méthodes sont employées pour détecter les transitions de phases des mésogènes ; mais elles sont parfois inopérantes, ce qui nécessite la recherche d'une nouvelle méthode de détection des changements d'état.

## I - LIMITES DES METHODES EXISTANTES DE DETECTION DES TRANSITIONS DE PHASES

La détection des transitions de phases des mésogènes est effectuée en utilisant des méthodes calorimétriques (mesures de capacité calorifique ou de chaleur de transformation) [30, p. 354] dilatométriques (mesures de variation de volume molaire) [30, p. 366] ou en étudiant les spectres de diffraction des rayons X [30, p. 221], de résonance magnétique nucléaire [30, p. 427], de résonance paramagnétique électronique [30, p. 495] ou de diffusion Raman [30, p. 287], ou encore par des mesures de constantes diélectriques [30, p. 174] ou d'annihilation des protons [30, p. 246].

Si en général de faibles quantités de produit suffisent à l'observation des phénomènes (3 mg pour les analyses thermiques différentielles), des échantillons plus importants sont souvent nécessaires (50 mg pour les mesures de constantes diélectriques [36], 1 g pour les mesures de volumes molaires [37 et 38], 10 g pour les mesures de capacités calorifiques [39]), notamment pour l'étude des transitions faiblement énergétiques (25 mg pour la détection de la transition smectique G - smectique F par analyse thermique différentielle [40]). De façon générale, dans toutes les méthodes précédentes, le signal détecté est proportionnel à la quantité de matière utilisée.

Les procédures rapides d'élaboration et de purification des composés organiques ne fournissent que de très faibles quantités de produit : souvent moins de 10 mg sont seulement disponibles pour les études physiques. Or, le simple tracé point par point d'un diagramme de phase isobare, utile pour l'identification des phases, nécessite l'utilisation d'une dizaine de mélanges. Il est donc intéressant d'adapter les méthodes physiques de détection des transitions de phases à ces exigences.

Tel est le cas pour les méthodes microscopiques [30, p. 1]. Celles-ci consistent à relever, à l'aide d'un microscope polarisant à platine chauffante et réfrigérante, les températures auxquelles se produisent les changements de textures (changements d'aspect) des mésophases. Les grandeurs mises en jeu

sont ici intensives et l'utilisation de très petites quantités de produit est donc possible (typiquement de l'ordre de 1/20 de mg). Cet avantage a été mis à profit dans la méthode de contact [41] pour le tracé des diagrammes de phases isobares. Mais parfois, une texture dépend de celle qui la précède, et, si la structure change effectivement à la transition, la texture évolue peu. L'observation des transitions est alors délicate et parfois impossible même pour un observateur entraîné. Tel est le cas de certaines transitions entre phases très organisées telles que phases cristallines, smectiques E, H ou G et encore entre mésophases colonnaires de composés discoïdes [42].

Certaines des méthodes rappelées ci-dessus (mesures volumétriques, analyse thermique différentielle, spectre de R.M.N. et spectre Raman, observations microscopiques) sont utilisées pour détecter le polymorphisme sous pression [30, p. 370 et 43]. Elles permettent le tracé point par point des courbes d'équilibre de deux phases d'un corps pur : diagramme de phase pression-température (diagramme de Clapeyron). Les inconvénients des méthodes de détection des transitions vues précédemment pour des études sous la pression atmosphérique subsistent bien entendu pour des études sous des pressions plus élevées.

La recherche d'une nouvelle méthode de détection des changements d'état, efficace pour l'étude des transitions entre mésophases très organisées et nécessitant peu de produit a donc été entreprise.

## II - NOUVELLE METHODE BAROMETRIQUE DE DETECTION DES TRANSITIONS DE PHASES

### A - PRINCIPE DE LA METHODE BAROMETRIQUE

Afin de détecter sur de très petites quantités de produit les transitions de phases du premier et du second ordre, il ne fallait mettre en jeu que des grandeurs intensives, dont la température. A volume constant la pression varie beaucoup en fonction de la température. Les transitions pourront donc être détectées en enregistrant en fonction de la température la variation de pression d'un échantillon enfermé dans une enceinte rigide. En fait, il est plus simple de placer l'échantillon dans une enceinte fermée faiblement dilatable. L'enre-

gissement de la pression en fonction de la température fournit le THERMOBAROGRAMME.

Remarque : Il est possible en toute rigueur d'étudier la variation de la température de l'échantillon en fonction de la pression, mais, pratiquement il est plus facile de faire varier continûment la température que la pression.

## B - PREVISIONS DES THERMOBAROGRAMMES DE CORPS PURS

L'objet de cette étude est de déterminer, pour un corps enfermé dans une enceinte métallique (donc dilatable) l'allure des thermobarogrammes dans le cas des transitions du premier et du second ordre et dans le cas de la transition vitreuse. Sont aussi examinés les cas où il existe du polymorphisme. Le but est de déterminer les ordres de grandeur des phénomènes observables.

### 1 - Cas des transitions du premier ordre

#### a) Pentas des thermobarogrammes

$\alpha$  - Pente de la courbe de coexistence de deux phases

Dans le cas des transitions du premier ordre, lorsque deux phases d'un constituant pur sont à l'équilibre, la dépendance en pression de la température de la transition est donnée par la relation de Clapeyron

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_e = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V} \quad [31] \quad (1)$$

où  $\Delta H$  et  $\Delta V$  sont respectivement les variations d'enthalpie et de volume molaires sous la pression  $P$  et à la température  $T$ .

$\beta$  - Pente en dehors d'une transition

A volume constant, seuls interviennent dans l'expression de la pente de la courbe  $P(T)$  les coefficients de dilatation thermique  $\alpha_M$  et de compressibilité

isotherme  $\chi_M$  de la phase considérée [ 44 ]

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_V = \frac{\alpha_M}{\chi_M}$$

Pour un corps enfermé dans une enceinte dilatable , la pente en dehors d'une transition est [ 45 ]

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_{HT} = \frac{\alpha_M - \alpha_C}{\chi_M + \chi_C}$$

où  $\alpha_C$  est le coefficient de dilatation thermique du matériau constituant l'enceinte et  $\chi_C$  le coefficient caractérisant l'augmentation du volume de la cavité sous l'effet d'un accroissement de pression à l'intérieur de cette cavité. Une expression approchée de  $\chi_C$  peut facilement être obtenue pour une cavité sphérique de volume  $V_E$  creusée dans une sphère concentrique de volume  $V_S$  très supérieur à  $V_E$  [45] :

$$\chi_C = \frac{3(1 - 2\nu)}{E} \cdot \frac{V_E}{V_S} = \chi_A \frac{V_E}{V_S}$$

avec  $\nu$  : coefficient de Poisson,  $E$  : module de Young et  $\chi_A$  coefficient de compressibilité du matériau de l'enceinte\*

$\gamma$  - Valeurs numériques des pentes

Des données thermodynamiques relatives aux phases (coefficients de dilatation thermique, de compressibilité isotherme et adiabatique, masse volumique) et aux transitions (variation d'enthalpie et de volume molaire, variations relatives de volume et coefficients de Clapeyron) de mésogènes, très dispersées dans la littérature, ont été collectées [46].

Les résultats suivants peuvent être déduits :

- dans les quelques cas où les coefficients  $\alpha_M$  et  $\chi_M$  sont connus, très souvent

$$2.10^{-4} < \alpha_M < 10.10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

$$2.10^{-10} < \chi_M < 9.10^{-10} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$$

---

\*  $\chi_C$  étant proportionnel à  $\chi_A$ , nous l'appellerons coefficient de compressibilité d'une cavité.

et le rapport  $\alpha_M/\chi_M$  est tel que

$$2 < \alpha_M/\chi_M < 14 \text{ bars K}^{-1}$$

- dans la plupart des cas, la valeur du coefficient de Clapeyron est telle que :

$$20 < \left( \frac{dP}{dT} \right)_e < 50 \text{ bars K}^{-1}$$

Le choix du matériau dans lequel est usinée la cavité (un acier inoxydable) est explicité ultérieurement ; pour ce matériau, le coefficient  $\alpha_C$  est inférieur à  $0,33 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  de 20 à 200°C, valeur nettement inférieure à celle du coefficient  $\alpha_M$  ; le coefficient  $\chi_C$  est, pour un rapport  $V_S/V_E$  supérieur à 125, inférieur à  $5,6 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$  [45] et donc négligeable devant  $\chi_M$ . En première approximation, la pente du thermobarogramme en dehors d'une transition est donnée par la relation

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_{HT} \approx \left( \frac{dP}{dT} \right)_V = \frac{\alpha_M}{\chi_M} < 14 \text{ bars K}^{-1} ; \quad (2)$$

elle est donc généralement plus faible que la pente à la transition. A priori, il est donc possible de détecter ces changements d'état par la méthode barométrique.

#### b) Variation de volume et de pression à la transition

$\alpha$  - Variation de volume du corps étudié à la transition

Au changement de phase, le volume  $V_M$  du corps étudié est donné par la relation

$$V_M = \frac{m}{M} [ x V_{M1} + (1 - x) V_{M2} ]$$

où  $x$  est la proportion de composé dans l'état stable à basse température,  $V_{M_1}$  et  $V_{M_2}$  les volumes molaires des deux phases en équilibre, stables respectivement à basse et haute températures,  $m$  la masse de l'échantillon et  $M$  la masse molaire du composé.

Soit, pour une variation de température  $dT$ ,  $dP$  et  $dx$  les variations de pression et de la proportion  $x$ . Posons  $\Delta V = V_{M_2} - V_{M_1}$  la variation de volume molaire. La variation de volume du corps considéré est donnée par

$$\begin{aligned}
 dV_M = \frac{m}{M} \left\{ - \Delta V dx \right. \\
 + [ x \alpha_{M_1} V_{M_1} + (1-x) \alpha_{M_2} V_{M_2} ] dT \\
 \left. - [ x \chi_{M_1} V_{M_1} + (1-x) \chi_{M_2} V_{M_2} ] dP \right\} \quad (3)
 \end{aligned}$$

### $\beta$ - Accroissement de pression à la transition

A toute température  $T$  et pression  $P$ , le corps est supposé remplir totalement l'enceinte de volume  $V_C$  ; la variation de volume  $dV_M$  est donc égale à la variation  $dV_C$  du volume de la cavité donnée par la relation

$$dV_C = \alpha_C V_C dT + \chi_C V_C dP \quad [45] \quad (4)$$

En utilisant la relation de Clapeyron, il vient alors

$$\begin{aligned}
 0 = - \frac{m}{M} \Delta V dx \\
 + \left\{ \frac{m}{M} [ x \alpha_{M_1} V_{M_1} + (1-x) \alpha_{M_2} V_{M_2} ] - \alpha_C V_C \right\} \frac{T \cdot \Delta V}{\Delta H} dP \\
 - \left\{ \frac{m}{M} [ x \chi_{M_1} V_{M_1} + (1-x) \chi_{M_2} V_{M_2} ] + \chi_C V_C \right\} dP
 \end{aligned}$$

En première approximation, les coefficients de dilatation thermique de deux phases condensées successives sont égaux ; il en est de même pour les coefficients de compressibilité isotherme [46] ; de plus,  $\Delta V \ll V_{M1}$  et donc  $\frac{\Delta V}{V_{M1}} \approx \frac{\Delta V}{V_{M2}}$ . Enfin, en négligeant comme précédemment la dilatation de la cavité (cf. § II, B,1,a, $\gamma$ )

$$-\frac{\Delta V}{V_{M1}} dx \left[ \alpha_{M1} \frac{T \cdot \Delta V}{\Delta H} - \chi_{M1} \right] dP = 0$$

Toutes les quantités qui interviennent dans cette relation sont des fonctions de la pression et de la température. Seules quelques valeurs expérimentales de la variation avec la pression de la variation relative de volume  $\frac{\Delta V}{V}$  [47 à 51] et du coefficient de Clapeyron  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_e$  [52 à 55] sont connus. En dehors des phénomènes de rentrance, [56,57] généralement pour des pressions inférieures à 1,5 kbars, la diminution relative de la variation relative de volume  $\frac{\Delta V}{V}$  est inférieure à 20 % et l'augmentation relative de la pente  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_e$  est inférieure à 25 %. Afin de calculer un ordre de grandeur du changement de pression aux transitions de phases, ces effets sont en première approximation négligés. Il est alors possible d'intégrer la dernière relation. D'où pour  $\chi$  variant de 1 à 0 :

$$(\Delta P)_T = \frac{1}{\alpha_{M1}} \cdot \frac{\Delta V}{V_{M1}} \frac{1}{\left(\frac{\chi_{M1}}{\alpha_{M1}} - \frac{T \cdot \Delta V}{\Delta H}\right)} \quad (5)$$

qui peut se mettre sous la forme

$$(\Delta P)_T = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\Delta V}{V} \left[ \left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT}^{-1} - \left(\frac{dP}{dT}\right)_e^{-1} \right]^{-1} \quad (5')$$

$\gamma$  - Ordre de grandeur des accroissements de pression

Typiquement pour une valeur moyenne du coefficient de Clapeyron (30 bars  $K^{-1}$ ), de la pente en dehors d'une transition (8 bars  $K^{-1}$ ) et du coefficient

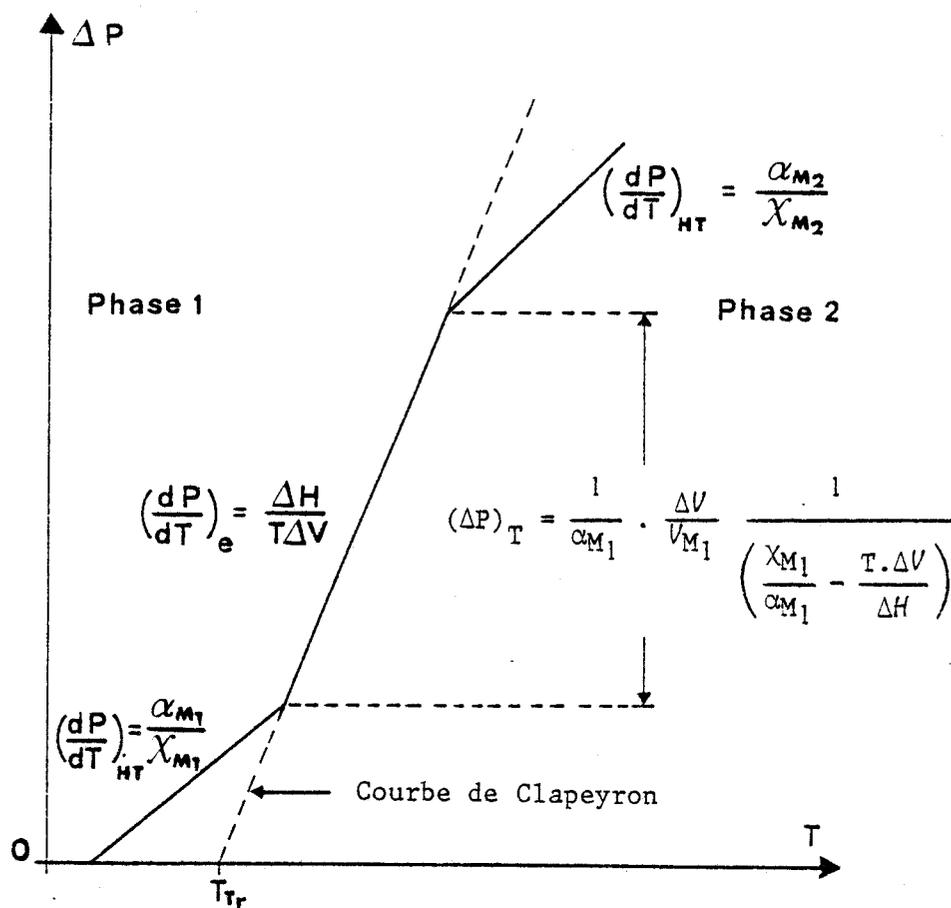
de dilatation thermique ( $4.10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ) et pour des variations relatives de volume à pression constante de 6 % (transitions cristal-mésophase par exemple) ou 0,6 % (transition nématique-liquide par exemple) ou enfin 0,06 % (transition nématique-smectique A par exemple), les variations de pressions correspondantes sont de 1636 bars, 163 bars et 16 bars. Si l'on tient compte pour la dépendance en pression et en température de  $\frac{\Delta V}{V}$  et  $(\frac{dP}{dT})_e$  respectivement d'une diminution de 20 % et d'une augmentation de 25 %, les accroissements de pression sont 1220 bars, 122 bars, 12 bars. Un accroissement de pression de 10 bars est déjà un phénomène facilement mesurable ; ces résultats montrent que la méthode doit être sensible.

### c) Conclusion

Généralement, dans le cas des transitions du premier ordre, le coefficient de Clapeyron est nettement supérieur à la pente hors transition et l'accroissement de pression au changement de phase est suffisamment important pour être facilement détectable. La figure 2.1 donne une représentation de l'allure des thermobarogrammes pour une transition du premier ordre ; elle résume les résultats précédents. La méthode barométrique permet de détecter les changements d'états. Contrairement aux méthodes habituelles de détection des transitions de phases sous pression qui conduisent au tracé point par point des courbes de Clapeyron (cf. § I), la méthode barométrique permet un tracé continu des courbes d'équilibre.

De plus, si pour une phase donnée, la valeur de l'un des deux coefficients thermodynamiques  $\alpha$  et  $\chi$  est connue, il est possible de déduire de la valeur de la pente hors équilibre, un ordre de grandeur de l'autre coefficient. De même, à partir de la valeur de l'accroissement de pression  $(\Delta P)_T$  à la transition, il est possible de déduire l'ordre de grandeur de la variation relative de volume à pression atmosphérique

$$\frac{\Delta V}{V} = (\Delta P)_T \alpha \left[ \left( \frac{dP}{dT} \right)_{HT}^{-1} - \left( \frac{dP}{dT} \right)_e^{-1} \right] \quad (6)$$



Température de transition  
sous la pression atmosphérique

Figure 2.1 : Allure générale du thermobarogramme pour une transition du premier ordre ; les pentes en dehors d'une transition  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT}$  et à l'équilibre entre deux phases  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_e$  sont telles que :

$$2 < \left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT} < 14 \text{ bars K}^{-1}$$

$$20 < \left(\frac{dP}{dT}\right)_e < 60 \text{ bars K}^{-1} ;$$

l'accroissement de pression à la transition  $(\Delta P)_T$  est tel que

$$10 < (\Delta P)_T < 1600 \text{ bars}$$

Lorsque la densité de la phase basse température est connue, l'ordre de grandeur de la variation d'enthalpie molaire à pression atmosphérique peut être déduit :

$$\Delta H = (\Delta P)_T \cdot T \cdot \alpha \cdot V \left[ \frac{\left(\frac{dP}{dT}\right)_e}{\left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT}} - 1 \right] \quad (7)$$

## 2 - Cas des transitions faiblement du premier ordre ou du second ordre

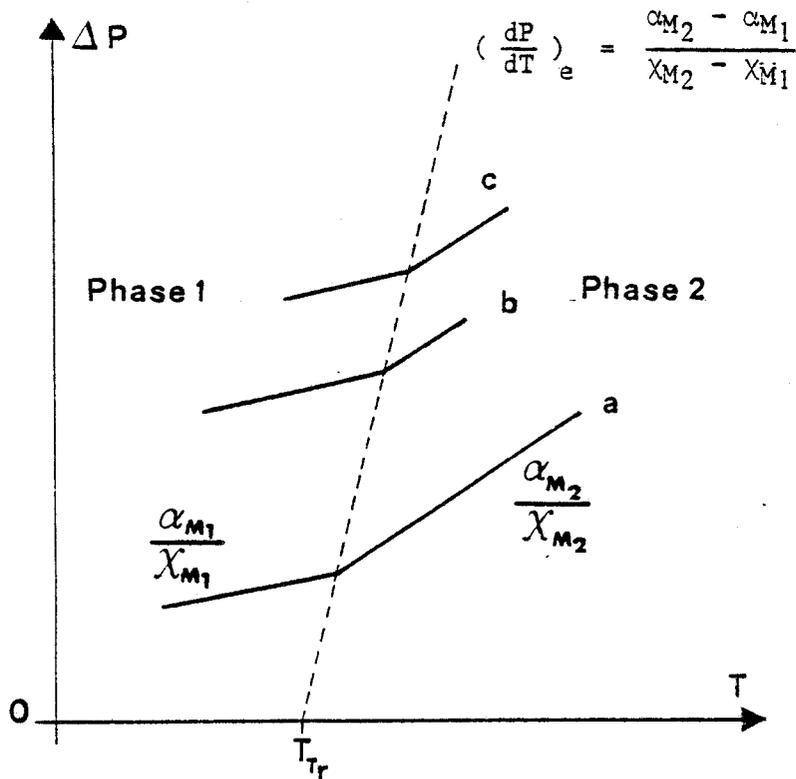
A pression constante, aux transitions du second ordre, les coefficients de dilatation thermique  $\alpha$  et de compressibilité isotherme  $\chi$  subissent une discontinuité sans qu'apparaissent de variations de volume et d'enthalpie molaires. Pour un composé enfermé dans une enceinte faiblement dilatable, la pente du thermobarogramme correspondant à la dilatation des phases est, comme dans le cas des transitions du premier ordre, donnée par la relation approchée (2) soit  $\frac{\alpha_{M1}}{\chi_{M1}}$  et  $\frac{\alpha_{M2}}{\chi_{M2}}$  respectivement pour les phases basse et haute température. Or, les coefficients  $\alpha$  et  $\chi$  sont reliés au coefficient de compressibilité à volume constant  $\beta$  par la relation

$$\alpha = \beta P \chi$$

Dans la mesure où les coefficients  $\beta$  de deux phases successives sont suffisamment différents, il sera possible de détecter les transitions du second ordre par la mesure, sur le thermobarogramme, de la température et de la pression pour lesquelles apparaît le changement de pente. La variation avec la pression de la température de transition définit la courbe d'équilibre des phases dont la pente est donnée par la relation de Ehrenfest [34]

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_e = \frac{\alpha_{M2} - \alpha_{M1}}{\chi_{M2} - \chi_{M1}} \quad (8)$$

Dans le cas des transitions s'accompagnant d'une variation d'enthalpie ou de volume molaire trop faible pour être détectée (transitions faiblement



Température de transition  
sous la pression atmosphérique

Figure 2.2 : Allure générale des thermobarogrammes pour une transition faiblement du premier ordre ou du second ordre. Les courbes a, b et c correspondent à trois enregistrements effectués dans des conditions initiales de pression et de température différentes. La pente de la courbe de séparation de phases (courbe en pointillés) est égale à  $\frac{\Delta H}{T\Delta V}$  pour les transitions faiblement du premier ordre et à  $\frac{\alpha_{M_2} - \alpha_{M_1}}{X_{M_2} - X_{M_1}}$  dans le cas des transitions du second ordre.

du premier ordre) aucune variation de pression ne sera observable au changement de phase sur le thermobarogramme ; celui-ci aura l'allure des enregistrements prévus pour les transitions du second ordre.

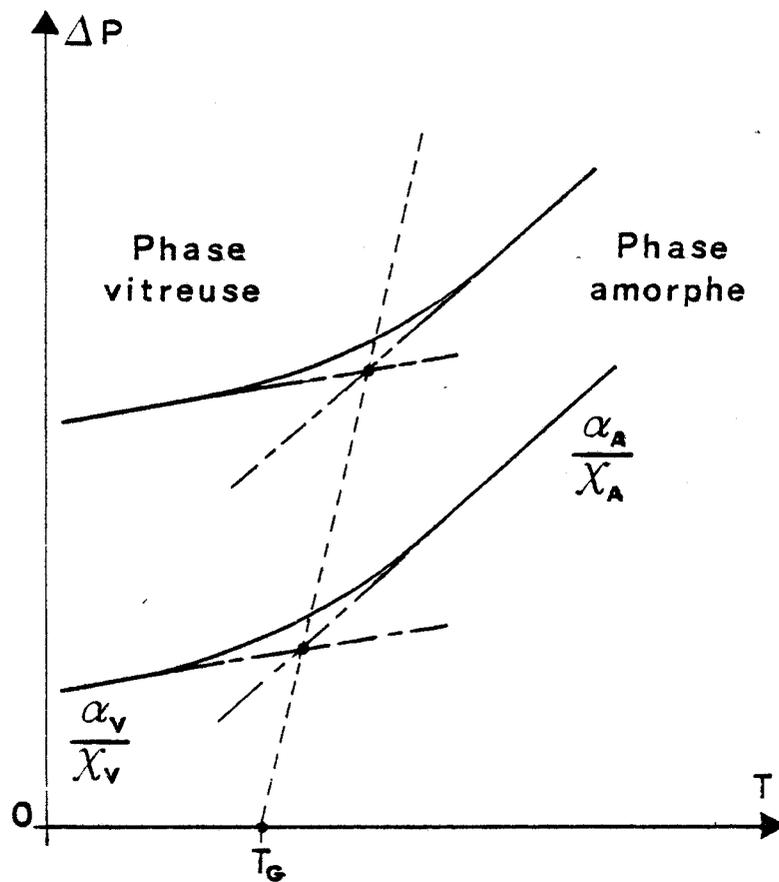
Aucune donnée expérimentale relative aux coefficients  $\alpha$  et  $\chi$  de deux phases de mésogène séparées par une transition faiblement du premier ordre ou du second ordre n'est disponible. Toutefois, pour les transitions du premier ordre, le rapport  $\frac{\alpha_M}{\chi_M}$  varie souvent de 2 à 7 % entre deux phases successives [46]. Si cette différence est du même ordre de grandeur dans le cas des transitions faiblement du premier ordre ou du second ordre, elle sera suffisante pour être détectée par la méthode barométrique.

Pour ces deux types de transitions, l'allure générale des thermobarogrammes est donnée par la courbe (a) de la figure 2.2. La courbe d'équilibre des phases peut être tracée à partir de plusieurs enregistrements (courbes a, b et c) correspondant à différents remplissages d'une cavité, effectués dans des conditions initiales de pression et de température différentes. Dans le cas de transitions faiblement du premier ordre, la pente de cette courbe est donnée par la relation de Clapeyron, ce qui permet, si l'une des deux grandeurs  $\Delta H$  ou  $\Delta V$  est connue, de déterminer celle qui est inconnue.

Dans le cas des transitions du second ordre, il est possible, si l'un des quatre coefficients thermodynamiques  $\alpha_{M_1}$ ,  $\alpha_{M_2}$ ,  $\chi_{M_1}$  et  $\chi_{M_2}$  est connu, de déterminer les trois autres à partir des valeurs des pentes hors transition  $\frac{\alpha_{M_1}}{\chi_{M_1}}$  et  $\frac{\alpha_{M_2}}{\chi_{M_2}}$  et de la pente de la courbe d'équilibre des phases  $\frac{\alpha_{M_2} - \alpha_{M_1}}{\chi_{M_2} - \chi_{M_1}}$ .

### 3 - Cas des transitions vitreuses

Les études de dilatométrie à pression constante et de compressibilité isotherme de polymère montrent que le passage d'une phase vitreuse (basse



Température de transition  
sous la pression atmosphérique

Figure 2.3 : Allure générale des thermobarogrammes pour une transition vitreuse. Les deux courbes correspondent à deux enregistrements effectués dans des conditions initiales de pression et de température différentes. La courbe d'équilibre des phases est tracée en pointillés.

température) à une autre phase amorphe (haute température) a lieu sans discontinuité, de façon progressive sur quelques degrés : transition vitreuse. Les coefficients  $\alpha$  et  $\chi$  en phase vitreuse sont inférieurs à ceux de la phase amorphe [ 58 à 63 ]. La température de transition est définie par l'intersection du prolongement des courbes de dilatation des deux phases. Pour un composé présentant un tel comportement, enfermé dans une enceinte peu dilatable, les pentes du thermobarogramme correspondant à la dilatation des phases vitreuse et amorphe sont comme précédemment données par la relation (2), soit  $\alpha_V/\chi_V$  pour la phase vitreuse et  $\alpha_A/\chi_A$  pour la phase amorphe ; lors du changement d'état la pente varie continûment de  $\alpha_V/\chi_V$  à  $\alpha_A/\chi_A$ . De même que dans le cas des transitions du second ordre, les transitions vitreuses ne seront détectables que si les coefficients  $\beta_V$  et  $\beta_A$  sont suffisamment différents.

Dans le cas des polymères mésogènes, la phase amorphe est remplacée par une mésophase. Aucune donnée n'est actuellement disponible pour déterminer les coefficients thermodynamiques des phases de polymères mésogènes. Quelques unes sont connues pour quelques polymères usuels ; le rapport  $\alpha/\chi$  s'accroît généralement de plus de 20 % [59] lors du passage de la phase vitreuse à la phase amorphe. Ici encore, il semble être possible de détecter ces transitions. La figure 2.3 donne l'allure générale de deux thermobarogrammes obtenus pour deux remplissages d'une cavité effectués dans des conditions initiales de pression et de température différentes. La température  $T_G$  de la transition vitreuse sous pression est ici définie par l'intersection des prolongements des courbes de variation, à volume constant, de la température des deux phases en fonction de la pression. La courbe d'équilibre des phases est tracée en pointillés. Bien que la transition vitreuse ne puisse être considérée comme une transition du second ordre [64] (la phase vitreuse n'est pas un état d'équilibre), les expériences montrent qu'un bon ordre de grandeur de la pente  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_e$  de la courbe d'équilibre peut être donné par la relation d'Ehrenfest (8) [59]. De même que dans le cas des transitions du premier ordre ou du second ordre, si, pour une phase donnée, la valeur de l'un des deux coefficients  $\alpha$  et  $\chi$  est connue, il est possible de déduire, de la valeur de la pente en dehors de la transition, un ordre de grandeur de l'autre coefficient.

#### 4 - Représentation des états thermodynamiques d'un mésogène

Diverses études de deux des trois grandeurs  $P, V$  et  $T$  ont été entreprises pour certains mésogènes : dilatation thermique isobare (soit à pression atmosphérique, soit sous des pressions plus élevées) ou de compressibilité isotherme [30, 43, 65]. Elles conduisent à l'établissement des diagrammes  $T-V$ ,  $P-T$  et  $P-V$  qui sont des représentations planes des états thermodynamiques d'un mésogène.

Les allures générales des représentations dans l'espace  $P-V-T$  des états condensés d'un mésogène comportant une ou plusieurs mésophases pouvant ou non apparaître ou disparaître sous pression sont présentées dans ce paragraphe. De ces diagrammes, peuvent être déduites les diverses allures possibles des thermobarogrammes.

##### a) Cas d'une seule mésophase

###### $\alpha$ - Diagramme pression-volume-température

L'extension de la représentation dans l'espace  $P-V-T$  des états condensés d'un composé ne présentant pas de mésophase [66] au cas où il existe une mésophase, conduit au diagramme de la figure 2.4.a. Les surfaces d'existence des phases condensées stables - cristal, mésophase et liquide - sont notées respectivement  $K, M$  et  $L$ . Pour chaque phase, la forme de la surface est déterminée par les coefficients de dilatation thermique  $\alpha(P, T)$ , de compressibilité isotherme  $\chi(P, T)$  et de compressibilité à volume constant  $\beta$ . Les surfaces d'équilibre (notées  $K+M$  et  $M+L$ ) correspondent aux transitions (respectivement cristal-mésophase et mésophase-liquide). Ce sont des cylindres de génératrices parallèles à l'axe  $V$ . Les longueurs de ces génératrices représentent les variations de volume molaire :  $\Delta V(P, T)$ . L'ensemble de ces surfaces constitue la surface  $S_M$  d'état du mésogène. L'état dans lequel se trouve le mésogène est représenté par un point sur l'une de ces surfaces. Les variations de volume du mésogène sont données sur les surfaces d'équilibre par la relation (3), sur la surface d'existence des phases stables par la relation

$$dV_M = \alpha_M V_M dT - \chi_M V_M dP \quad [67].$$

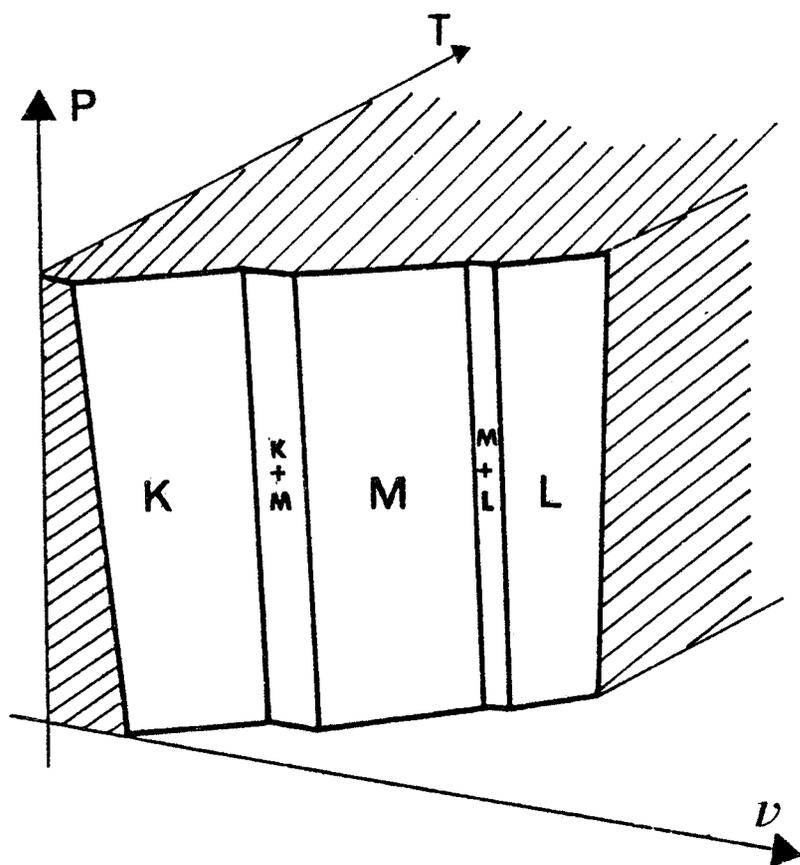


Figure 2.4.a : Représentation dans l'espace P-V-T des états condensés d'un mésogène présentant successivement une phase cristalline (K) une mésophase (M) et une phase liquide (L).

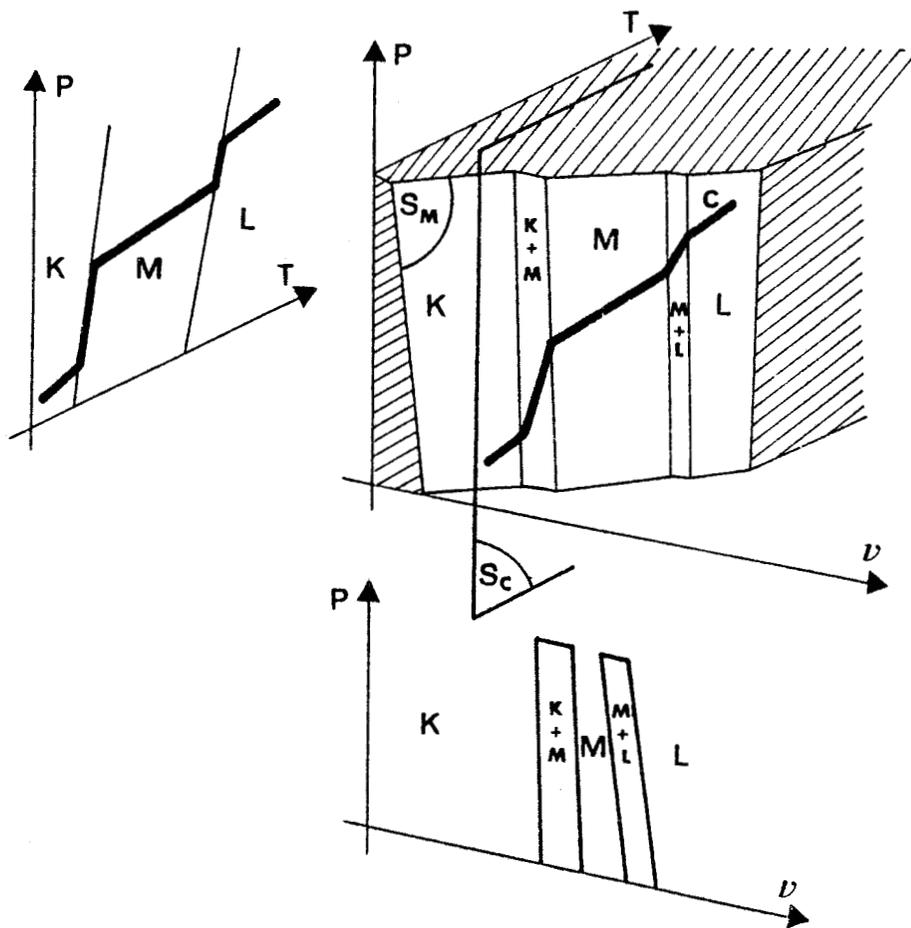


Figure 2.4.b : Représentation dans l'espace P-V-T des états condensés d'un mésogène (surface  $S_M$ ) présentant une mésophase et projection sur les plans P-V et P-T des surfaces d'état. Pour un mésogène enfermé dans une enceinte faiblement dilatable (surface  $S_C$ ), la projection sur le plan P-T de la courbe C - intersection de  $S_M$  et de  $S_C$  - fournit le thermobarogramme .

Dans le cas de la méthode barométrique, le mésogène est enfermé dans une cavité faiblement dilatable. La surface  $S_C$  de la figure 2.4.b constitue la surface d'état de la cavité ; en tout point de cette surface, la variation de volume de la cavité est donnée par la relation (4). Lorsque la température varie, le point représentatif du mésogène se déplace sur la courbe  $C$  (figure 2.4.b), intersection de la surface d'état du mésogène  $S_M$  et de la surface d'état de la cavité  $S_C$ . En tout point de  $C$  les égalités des volumes  $V_M$  et  $V_C$  d'une part et des variations de volume  $dV_M$  et  $dV_C$  d'autre part sont réalisées et conduisent à l'expression de la pente en dehors d'une transition et à l'accroissement de pression aux changements de phases (calculs effectués respectivement § II.B.1.a.β et II.B.1.b.β).

β - Projection sur le plan (P-T)

La projection des surfaces d'équilibre de deux phases sur le plan (P-T) fournit les courbes d'équilibre dont l'ensemble constitue le diagramme de Clapeyron. La projection sur ce plan de la courbe  $C$  est le thermobarogramme (figure 2.4.b).

γ - Projection sur le plan (P-V)

La projection sur le plan (P-V) d'une surface d'équilibre de deux phases est une surface délimitée par les projections des arêtes de la surface d'état. Les pentes  $\frac{dP}{dV}$  sont données par la relation

$$\frac{dP}{dV} = - \frac{1}{\alpha V \left[ \frac{\chi}{\alpha} - \frac{T \cdot \Delta V}{\Delta H} \right]}$$

Or, comme vu au paragraphe II.B.1.a.γ, pour les mésogènes  $\frac{\alpha}{\chi} < \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}$  ; les pentes  $\frac{dP}{dV}$  sont donc négatives (figure 2.5). Dans le cas simple où, pour deux phases successives, les coefficients  $\alpha$  d'une part, et  $\chi$  d'autre part, sont égaux et constants, et où le coefficient de Clapeyron  $\left( \frac{dP}{dT} \right)_e$  est indépendant de la pression, les deux courbes de la figure 2.5 sont des droites

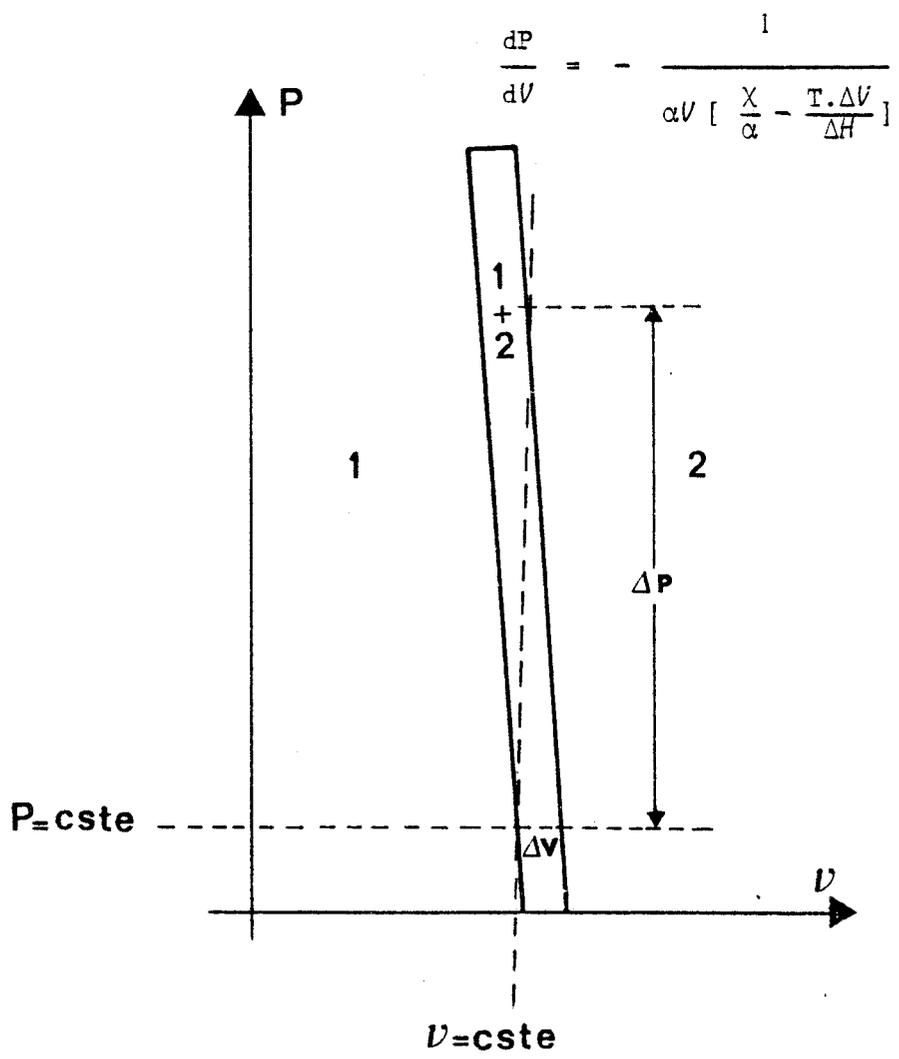


Figure 2.5 : Projection sur le plan P-V des surfaces d'état d'un corps présentant deux phases condensées 1 et 2. A pression constante, la transition entre les phases 1 et 2 s'accompagne d'une variation de volume  $\Delta V$  ; à volume constant la transition s'accompagne d'un accroissement de pression  $\Delta P$ . La pente des courbes limitant la surface d'équilibre est donnée par la relation

$$\frac{dP}{dV} = - \frac{1}{\alpha V \left[ \frac{X}{\alpha} - \frac{T \cdot \Delta V}{\Delta H} \right]}$$

parallèles. Les résultats du paragraphe II.B.1.β sont ainsi retrouvés : une transition qui, à pression constante, s'accompagne d'une variation de volume, a lieu, à volume constant (cas d'une cavité non dilatable) avec un accroissement de pression donné par la relation (5).

#### b) Cas du polymorphisme mésomorphe

La figure 2.6 donne un exemple de diagramme d'états d'un mésogène présentant deux mésophases  $M_1$  et  $M_2$ . Les deux courbes (A) et (B) (dont les projections sur le plan P-T (a) et (b) sont les thermobarogrammes) correspondent à deux enregistrements obtenus à partir de deux remplissages d'une cavité effectués dans des conditions initiales de pression et de température différentes. Outre le cas où il existe un riche polymorphisme (diagrammes comparables à celui de la figure 2.6), des diagrammes plus complexes sont obtenus si une mésophase disparaît (figure 2.7) ou apparaît (figure 2.8) sous pression - présence sur le diagramme (P-T) d'un point triple - ou encore si les deux phénomènes coexistent (figure 2.9) - présence sur le diagramme P-T de plusieurs points triples -. Des diagrammes de Clapeyron correspondant aux divers types de diagrammes P-V-T présentés ci-dessus sont connus [30 p. 370, 54, 68]. Les courbes A-B et C de la figure 2.9 (ainsi que les thermobarogrammes a-b et c) montrent qu'il est possible, à partir de plusieurs enregistrements d'explorer l'ensemble du diagramme de Clapeyron, même dans des cas complexes.

La figure 2.10 correspond à l'existence d'un point tricritique ; en un tel point, les variations de volume et d'enthalpie molaire sont nulles et les dérivées  $\frac{dP}{dT}$  et  $\frac{d^2P}{dT^2}$  sont finies. Pour les mésogènes, des diagrammes de Clapeyron présentant un tel comportement sont connus [ 69 à 71 ]. Dans ce cas, les thermobarogrammes présenteront, pour des pressions de plus en plus élevées des variations de pression à la transition de plus en plus petite (courbes A-B et C ou projection a-b et c) jusqu'à l'annulation (courbe D et d). La variation de volume à la transition ne peut plus être considérée comme constante ; les calculs du paragraphe II.B.1 ne sont plus valables. Les coordonnées du point tricritique pourront être déterminées par extrapolation des

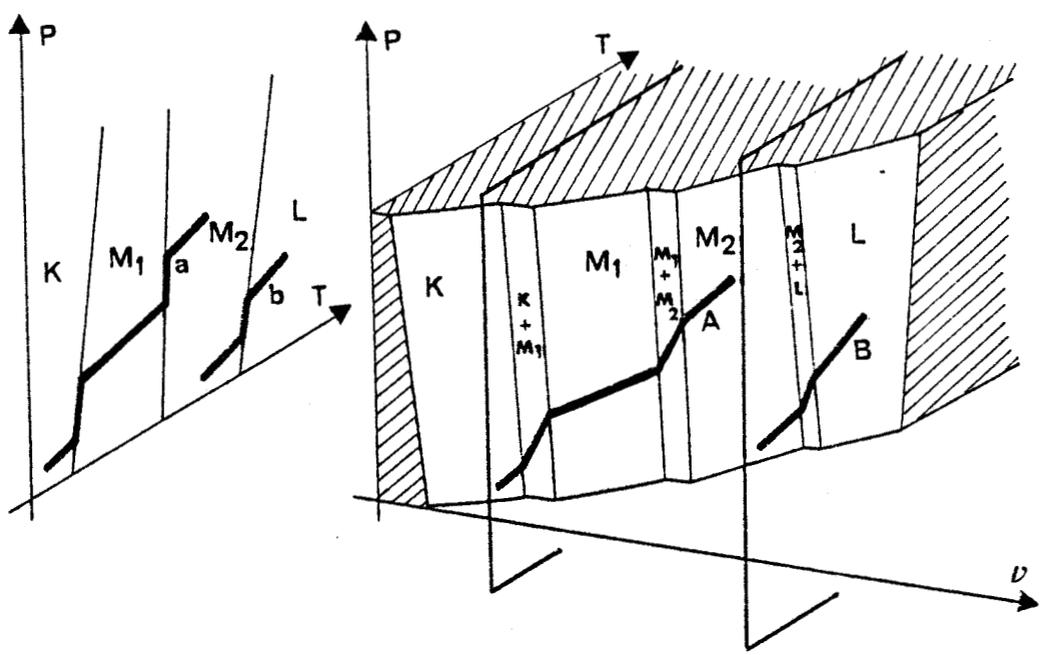


Figure 2.6 : Représentation dans l'espace P-V-T des états condensés d'un mésogène présentant successivement une phase cristalline (K), deux mésophases ( $M_1$  et  $M_2$ ) et une phase liquide (L). Pour un tel mésogène enfermé dans une enceinte faiblement dilatable, les courbes A et B et les thermobarogrammes a et b correspondent à deux enregistrements effectués dans des conditions initiales de pression et de température différentes.

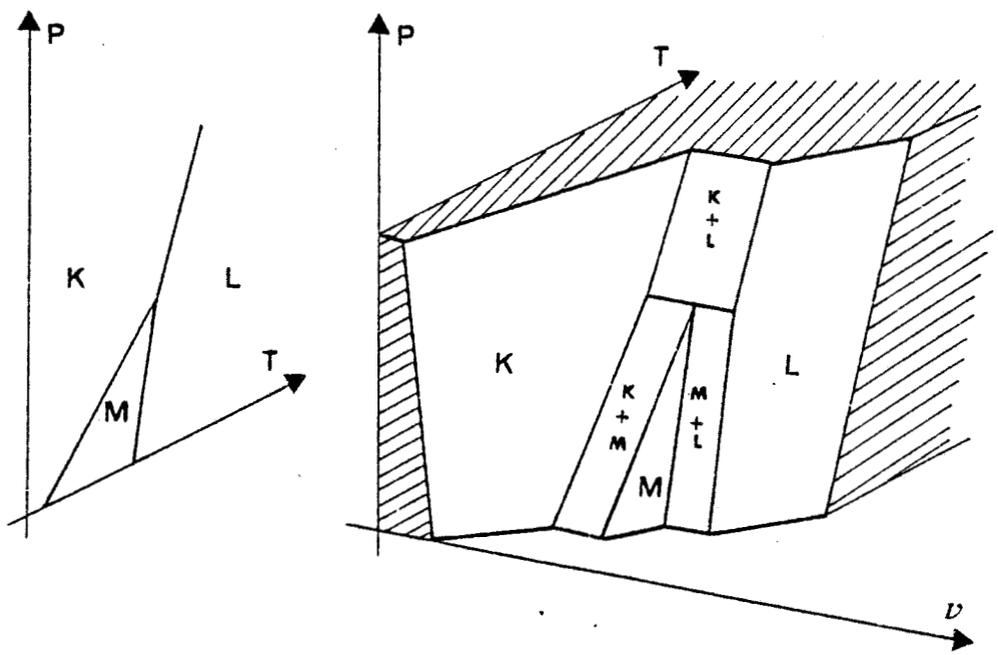


Figure 2.7 : Représentation dans l'espace P-V-T des états condensés d'un mésogène présentant une phase cristalline (K), une mésophase (M) qui disparaît sous pression et une phase liquide (L), et projection sur le plan P-T des surfaces d'état.

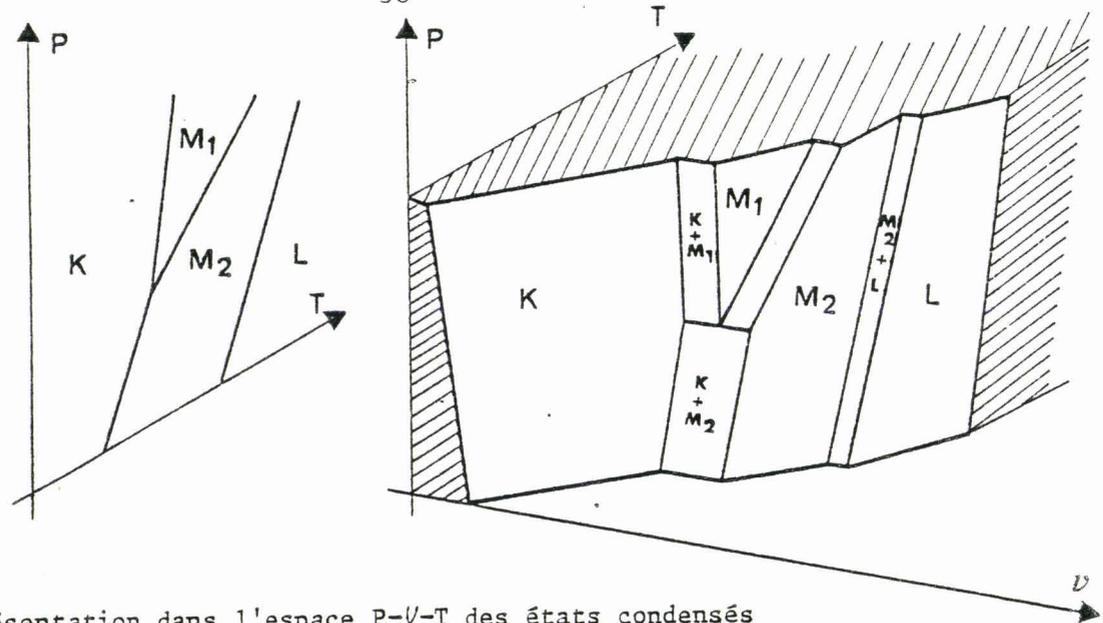


Figure 2.8 : Représentation dans l'espace P-V-T des états condensés d'un mésogène présentant une phase cristalline (K), une mésophase (M) qui apparaît sous pression et une phase liquide (L) et projection sur le plan (P-T) des surfaces d'état.

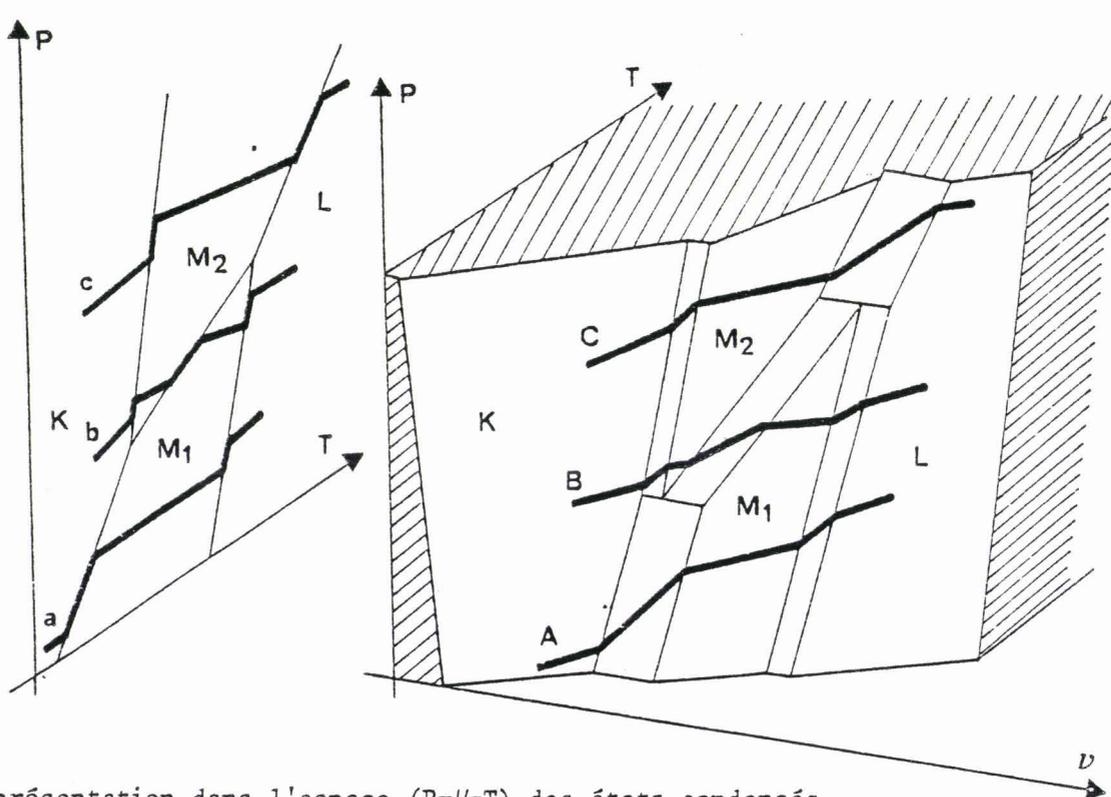


Figure 2.9 : Représentation dans l'espace (P-V-T) des états condensés d'un mésogène présentant une phase cristalline (K), une mésophase ( $M_1$ ) qui disparaît sous pression, une mésophase ( $M_2$ ) qui apparaît sous pression et une phase liquide (L), et projection sur le plan (P-T) des surfaces d'état. Pour un tel mésogène enfermé dans une enceinte faiblement dilatable, les courbes A, B et C et les thermobarogrammes a, b et c correspondent à trois enregistrements effectués dans des conditions initiales de pression et de température différentes.

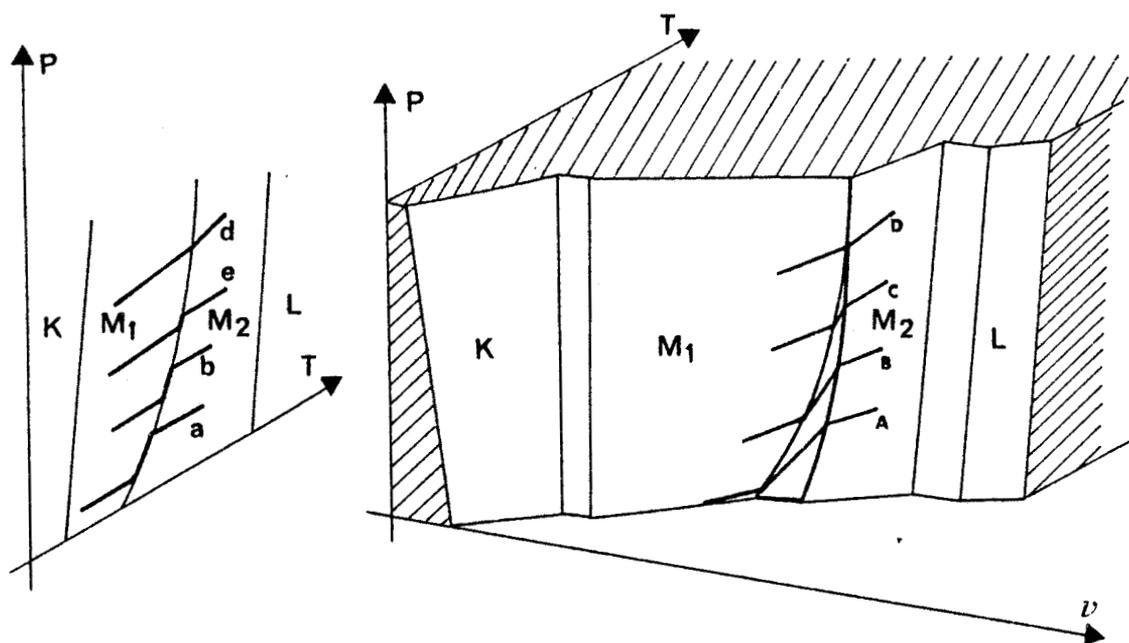


Figure 2.10 : Représentation dans l'espace  $P$ - $V$ - $T$  des états condensés d'un mésogène présentant une phase cristalline ( $K$ ), deux mésophases ( $M_1$  et  $M_2$ ) et une phase liquide ( $L$ ) et tel que la transition entre  $M_1$  et  $M_2$  deviennent du second ordre sous pression. Pour un tel mésogène enfermé dans une enceinte faiblement dilatable, les courbes  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$  et les thermobarogrammes  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  correspondent à quatre enregistrements effectués dans des conditions initiales de pression et de température différentes.

courbes  $\Delta P = f(\bar{P})$  et  $\Delta P = g(\bar{T})$  ( $\bar{P}$  et  $\bar{T}$  étant relevées au milieu des segments de la courbe d'équilibre des thermobarogrammes) jusqu'à  $\Delta P = 0$ .

c) Cas du mésomorphisme rentrant

$\alpha$  - Diagramme pression-volume-température

Deux cas simples de diagrammes de Clapeyron présentant des mésophases rentrantes smectrique A et nématique font l'objet des figures 11 a et b [ 72 à 74 ]. Les courbes d'équilibre entre les phases sont pratiquement elliptiques [ 75, 76 ]. En chaque point des courbes d'équilibre, la pente est donnée par la relation de Clapeyron (1). Aux points  $I_E$ , la pente est nulle ; la variation d'enthalpie est donc également nulle. Aux points  $I_V$  la pente est infinie ; la variation de volume est donc nulle. Le diagramme de la figure 11 b apparaît comme un cas particulier pour lequel le point  $I_V$  n'existerait que pour des pressions négatives.

D'après le principe de Le Chatelier [ 77 ] (en fait un théorème [ 78 ]) une élévation de température modifie les proportions des phases en équilibre dans le sens d'une réaction endothermique. Donc, pour des pentes positives des courbes d'équilibre, les variations de volume sont positives ; ces dernières sont négatives dans le cas contraire. Ceci conduit à la représentation dans l'espace P-V-T donnée par les figures 2.12 a et b ; dans ces représentations, les coefficients  $\alpha$  et  $\chi$  sont supposés positifs (ce qui est le cas pour les mésophases étudiées jusqu'ici [ 46 ]). Les projections sur les plans P-T et P-V sont également indiquées sur les figures 2.12 a et b. Sur le plan P-V les pentes des courbes limitant la surface d'équilibre s'annulent en même temps que  $\Delta H$  et sont infinies lorsque  $\frac{\alpha}{\chi}$  est égal à  $\frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}$  ; si, pour deux phases successives, les coefficients  $\alpha$  d'une part, et  $\chi$  d'autre part, sont égaux, les pentes sont infinies pour la même valeur de P et T. D'autres cas simples de mésomorphisme rentrant sont a priori envisageables (figure 2.13 a et b) mais n'ont pas encore été observés.

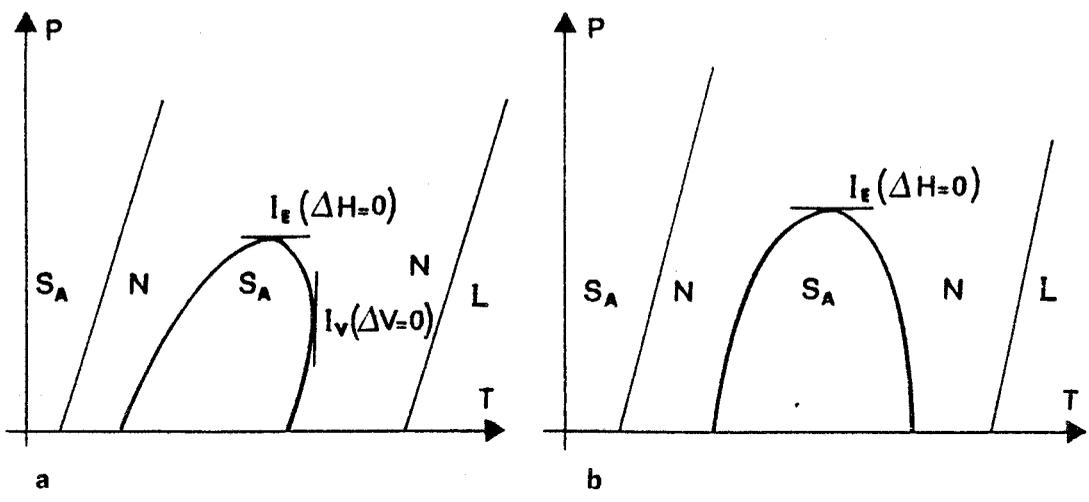


Figure 2.11 : Formes générales connues du diagramme de phase pression-température d'un mésogène présentant du mésomorphisme rentrant. La pente de la courbe d'équilibre entre les phases nématique et smectique A est nulle en I<sub>E</sub> ( la variation d'enthalpie molaire  $\Delta H$  est donc nulle) et infinie en I<sub>V</sub> (la variation de volume molaire  $\Delta V$  est donc nulle).

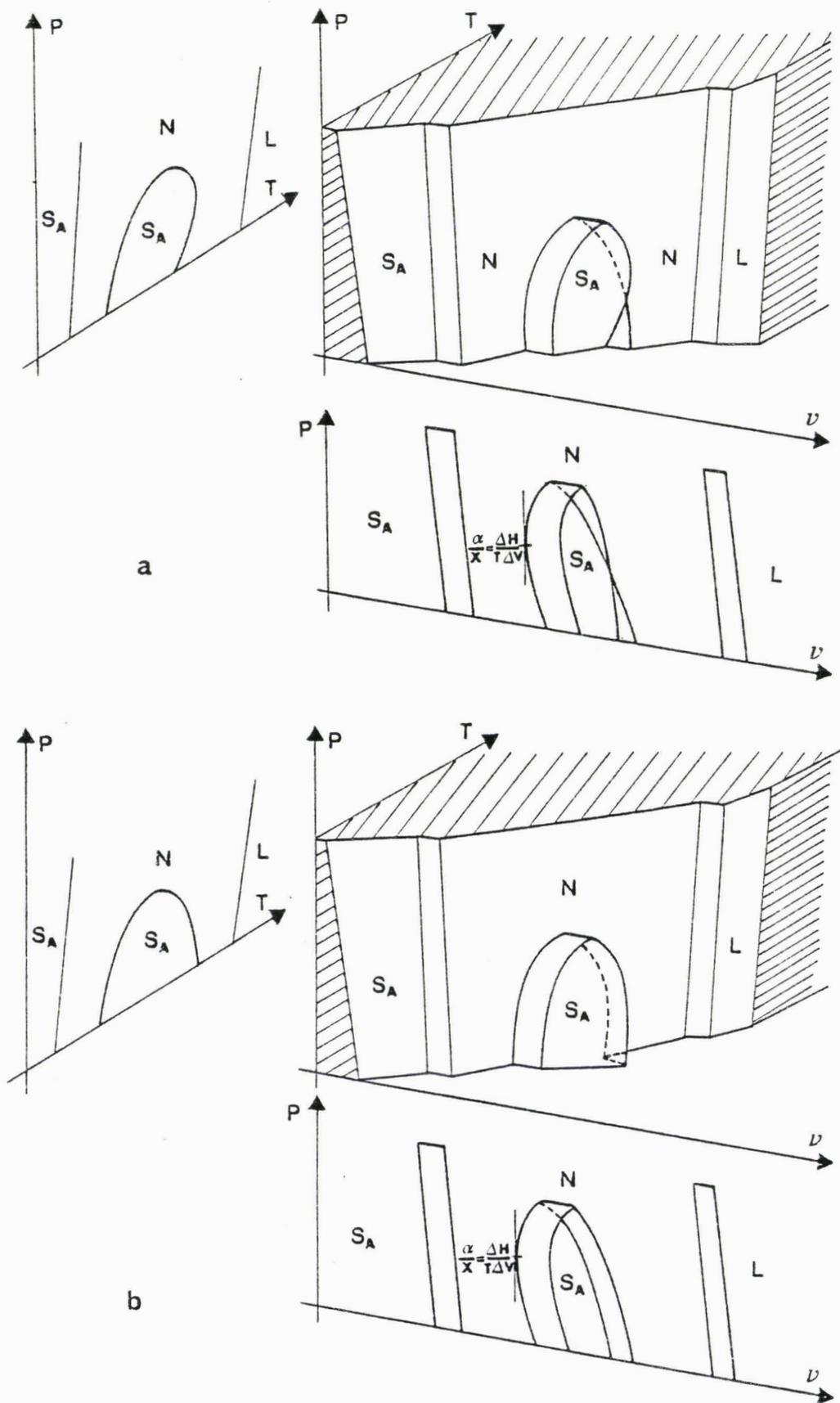


Figure 2.12 : Représentation dans l'espace P-V-T des états condensés smectique A, nématique et liquide d'un mésogène dans deux cas connus de mésomorphisme rentrant - existence (figure a) ou non existence (figure b) d'un point des surfaces d'équilibre des mésophases pour lequel la transition a lieu à variation de volume molaire nulle - et projection sur les plans P-V et P-T des surfaces d'état.

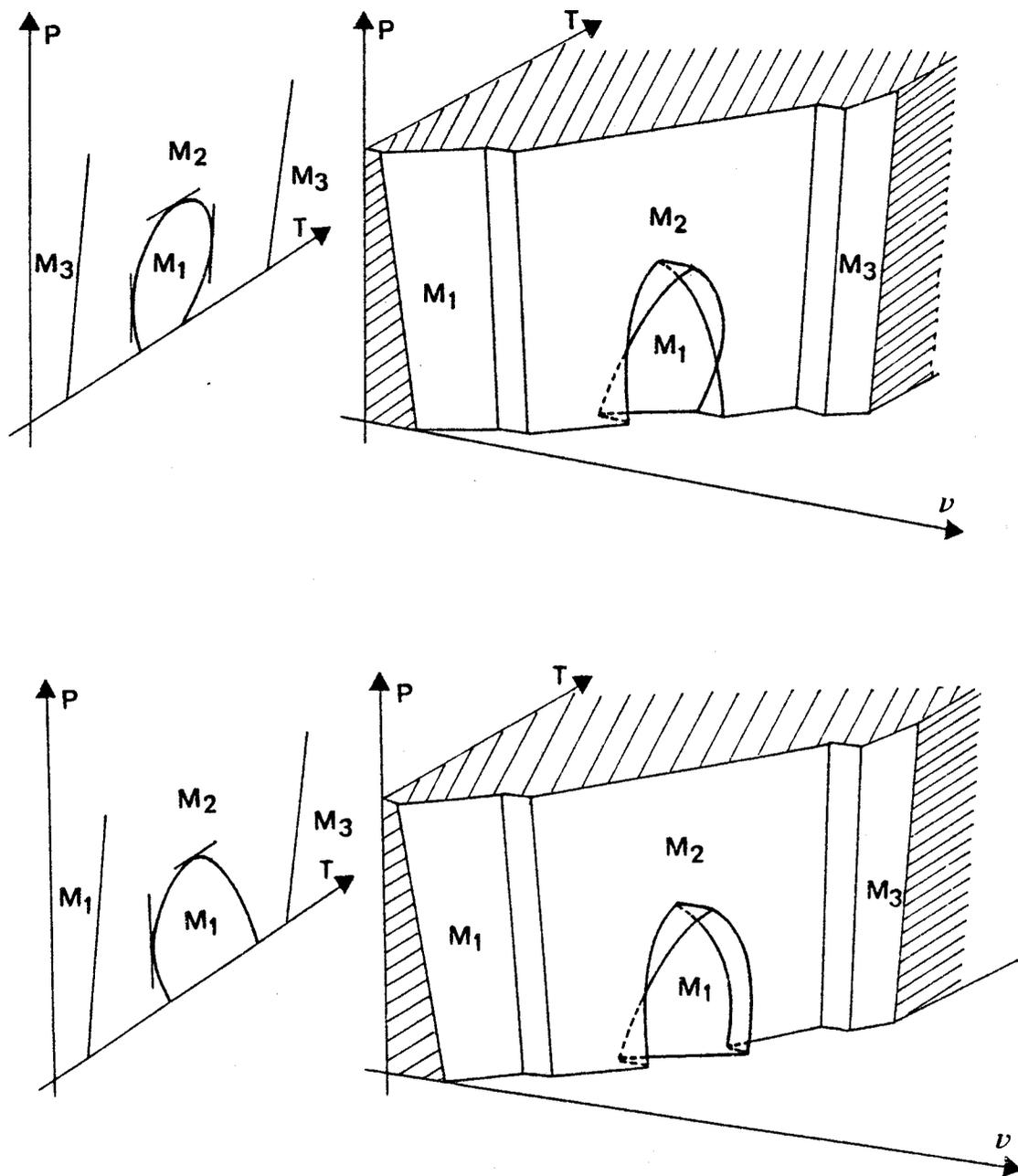


Figure 2.13 : Représentation dans l'espace P-V-T d'états condensés d'un mésogène dans deux cas possibles non observés de mésomorphisme rentrant et projection sur le plan P-T des surfaces d'état.

### β - Thermobarogrammes

Dans le cas où le corps étudié présente du mésomorphisme rentrant du type de celui de la figure 2.12 a, différentes allures de thermobarogrammes sont a priori envisageables (figure 2.14 a.b et c) ; ils correspondent à différents chemins suivis par le point représentatif du mésogène. Le chemin suivi dépend, d'une part, des conditions initiales de remplissage et d'autre part, des caractéristiques thermodynamiques du mésogène et de la cavité. Dans le cas du thermobarogramme de la figure 2.14 b, l'observation du point  $I_E$  sera possible. La transition au point  $I_V$  apparaîtra comme une transition du second ordre (cf. § II.B.2

### C - THERMOBAROGRAMMES DE MELANGES BINAIRES

L'objet de ce paragraphe est de déterminer l'allure des thermobarogrammes de mélanges binaires de deux mésogènes de concentrations données, enfermés dans une enceinte. Deux cas sont à envisager (figure 2.15) : d'une part, la fusion eutectique et la dissolution des cristaux de l'un des constituants purs dans une solution et d'autre part la transition entre deux phases fluides (traversée du fuseau). Dans les calculs suivants, la dilatation de la cavité est, comme précédemment négligée (cf. § II.B.1.a.γ).

#### 1 - Généralités sur les solutions

##### a) Hypothèses de calculs

Ne sont prises en considération que les phases condensées. Les tensions de vapeur sont négligées. Les deux constituants sont supposés indépendants (pas de réaction chimique). Les solutions sont supposées parfaites.

Dans une solution parfaite  $\alpha$ , le potentiel chimique  $\mu$  d'un corps I est à la température T

$$\mu_I^\alpha = \mu_I^{\alpha*} + RT \ln x_I^\alpha$$

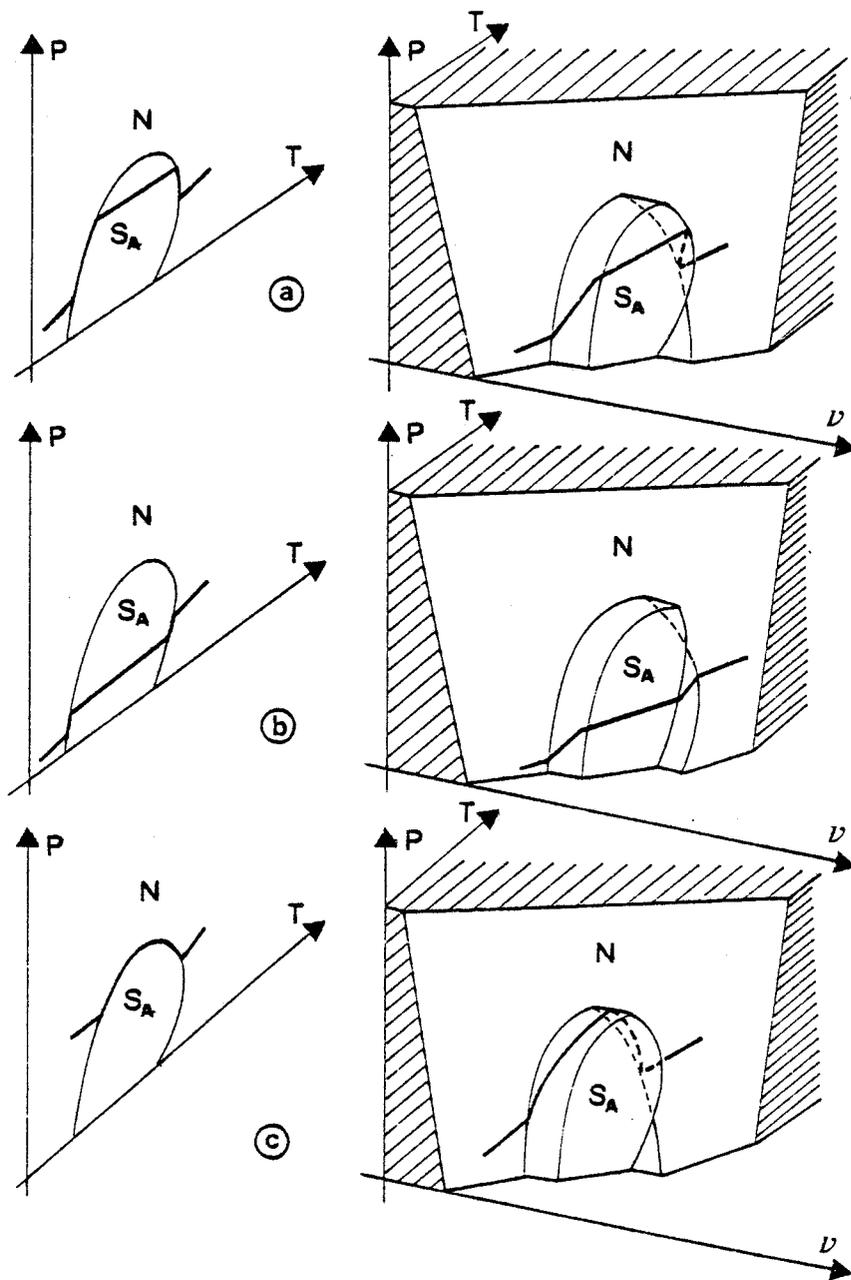


Figure 2.14 : Pour un mésogène présentant du mésomorphisme rentrant enfermé dans une enceinte faiblement dilatable, représentation dans l'espace  $P$ - $V$ - $T$  du chemin suivi par le point représentatif du système lorsque la température varie. La projection sur le plan  $P$ - $T$  des courbes obtenues fournit les thermobarogrammes. Les chemins suivis dépendent des conditions initiales de remplissage et des caractéristiques thermodynamiques du mésogène et de la cavité.

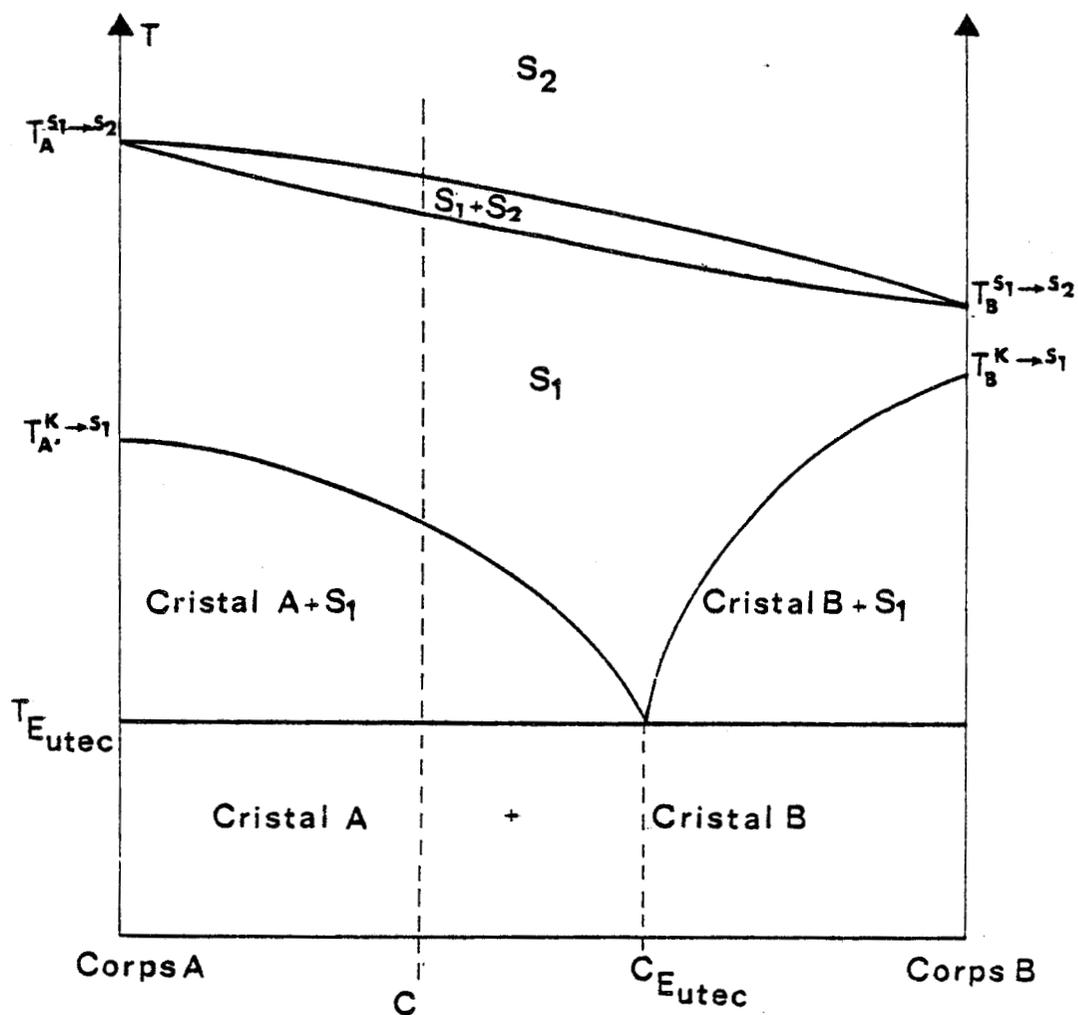


Figure 2.15 : Allure générale du diagramme de phase isobare température-concentration de deux corps A et B présentant successivement, en fonction de la température, une phase cristalline et deux phases fluides  $S_1$  et  $S_2$ .

où  $\mu_I^{\alpha}$  est le potentiel chimique du constituant I pur,  
 R la constante des gaz parfaits,  
 T la température absolue ,  
 $x_I^{\alpha}$  la fraction molaire du constituant I dans la solution  $\alpha$ .

Les fractions molaires sont définies par

$$x_I^{\alpha} = \frac{n_I^{\alpha}}{\sum_I n_I^{\alpha}}$$

où  $n_I^{\alpha}$  est le nombre de moles du constituant I dans la phase  $\alpha$  ; elles sont reliées, quelque soit  $\alpha$ , par les relations

$$\begin{aligned} \sum_I x_I^{\alpha} &= 1 \\ \sum_I n_I^{\alpha} &= n^{\alpha} \\ \sum_{\alpha} n_I^{\alpha} &= n_I \\ \sum_{\alpha} \sum_I n_I^{\alpha} &= n : \text{nombre total de moles du système .} \end{aligned}$$

### b) Equilibre de deux phases

Dans le cas d'un mélange binaire de deux constituants A et B pouvant exister sous deux phases 1 et 2, les relations entre les fractions molaires, la température et la pression sont données par la loi de distribution de Nernst [79, p. 284 ]

$$d \ln \left( \frac{x_A^1}{x_A^2} \right) = - \frac{\Delta H_A}{RT^2} dT + \frac{\Delta V_A}{RT} dP \quad (9)$$

$$d \ln \left( \frac{x_B^1}{x_B^2} \right) = - \frac{\Delta H_B}{RT^2} dT + \frac{\Delta V_B}{RT} dP \quad (9')$$

où  $\Delta H_A$  et  $\Delta H_B$ ,  $\Delta V_A$  et  $\Delta V_B$  sont les variations d'enthalpie et de volume molaires des constituants A et B lors du passage de l'état 1 à l'état 2.

$\alpha$  - Equilibre entre les cristaux d'un des constituants pur et une solution

Si la phase 1 est constituée par les cristaux de A pur

$$x_A^1 = 1, x_B^1 = 0 \quad \text{et}$$

les deux relations précédentes se réduisent à une seule

$$\frac{dx_A^2}{x_A^2} = \frac{\Delta H_A}{RT^2} dT - \frac{\Delta V_A}{RT} dP \quad (10)$$

$\beta$  - Equilibre entre deux solutions

La loi de distribution de Nernst donne deux relations entre les éléments différentiels  $dx_A^1$ ,  $dx_A^2$ ,  $dP$  et  $dT$ , en remarquant que

$$dx_B^1 = - dx_A^1$$

$$dx_B^2 = - dx_A^2$$

$$\frac{dx_A^1}{x_A^1} - \frac{dx_A^2}{x_A^2} = - \frac{\Delta H_A}{RT^2} dT + \frac{\Delta V_A}{RT} dP$$

et

$$\frac{dx_A^2}{1-x_A^2} - \frac{dx_A^1}{1-x_A^1} = - \frac{\Delta H_B}{RT^2} dT + \frac{\Delta V_B}{RT} dP$$

Deux des éléments différentiels  $dx_A^1$ ,  $dx_A^2$ ,  $dP$  et  $dT$  peuvent être exprimés en fonction des deux autres :

$$dT = \frac{\frac{x_A^1 - x_A^2}{1 - x_A^2} \frac{dx_A^2}{x_A^2} + \left[ \frac{x_A^1 \Delta V_A + (1 - x_A^1) \Delta V_B}{RT} \right] dP}{\frac{x_A^1 \Delta H_A + (1 - x_A^1) \Delta H_B}{RT^2}} \quad (11)$$

$$dx_A^1 = \left[ \frac{x_A^1}{x_A^2} - \frac{\frac{x_A^1 - x_A^2}{(1 - x_A^2) x_A^2}}{1 + \frac{(1 - x_A^1) \Delta H_B}{x_A^1 \Delta H_A}} \right] dx_A^2 + \left[ x_A^1 \frac{\Delta V_A}{RT} - \frac{x_A^1 \Delta V_A + (1 - x_A^1) \Delta V_B}{RT \left[ 1 + \frac{(1 - x_A^1) \Delta H_B}{x_A^1 \Delta H_A} \right]} \right] dP \quad (12)$$

c) Volume d'un mélange de deux composés

Dans l'hypothèse des solutions parfaites, le volume de mélange de deux constituants est nul. Dans un système comportant deux constituants et deux phases en équilibre, le volume est :

$$V = \sum_I \sum_{\alpha} n_I^{\alpha} V_I^{\alpha} \quad [79 \text{ p. 329}]$$

où  $V_I^{\alpha}$  est le volume molaire du constituant I dans la phase  $\alpha$ . Il est

intéressant de faire apparaître dans l'expression de V les mêmes variables que dans les lois de distribution de Nernst, c'est-à-dire les fractions molaires.

Pour un mélange de composition donnée, la concentration C du mélange en corps A est :

$$C = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_A^1 + n_A^2}{n_A^1 + n_A^2 + n_B^1 + n_B^2}$$

et  $C' = 1 - C$  concentration en corps B dans le mélange.

Les nombres de moles sont alors donnés en fonction des fractions molaires par les expressions :

$$n_A^1 = \frac{n x_A^1 (C - x_A^2)}{x_A^1 - x_A^2}$$

$$n_B^1 = \frac{n (1 - x_A^1) (C - x_A^2)}{x_A^1 - x_A^2}$$

$$n_B^2 = \frac{n (1 - x_A^2) (x_A^1 - C)}{x_A^1 - x_A^2}$$

$$n_A^2 = \frac{n x_A^2 (x_A^1 - C)}{x_A^1 - x_A^2}$$

Ce qui conduit à l'expression du volume V d'un système comportant deux solutions binaires en équilibre :

$$V = \frac{n}{x_A^1 - x_A^2} \left[ x_A^1 (C - x_A^2) V_A^1 + x_A^2 (x_A^1 - C) V_A^2 + (1 - x_A^1) (C - x_A^2) V_B^1 + (1 - x_A^2) (x_A^1 - C) V_B^2 \right] \quad (13)$$

Dans le cas d'un équilibre entre les cristaux (phase 1) d'un corps pur A et une solution 2 :

$$V = n (1 - C) \left[ \left( \frac{C}{1-C} - \frac{x_A^2}{1-x_A^2} \right) \nu_A^1 + \frac{x_A^2}{1-x_A^2} \nu_A^2 + \nu_B^2 \right] \quad (14)$$

Dans le cas de la fusion d'un mélange eutectique, trois phases sont en équilibre : des cristaux de A pur (phase 1), des cristaux de B pur (phase 3) et une solution (phase 2). Le volume est alors donné par la relation :

$$V = n_A^1 \nu_A^1 + n_A^2 \nu_A^2 + n_B^2 \nu_B^2 + n_B^3 \nu_B^3$$

A la fusion d'un mélange eutectique, des cristaux de A et de B fondent pour donner une solution de composition eutectique  $C_E$

$$\text{d'où } x_A^2 = C_E \quad \text{et} \quad x_B^2 = 1 - C_E$$

$$\text{En remarquant que } C = \frac{n_A^1 + n_A^2}{n} \quad \text{et} \quad 1 - C = \frac{n_B^3 + n_B^2}{n}$$

$$V = n \left\{ \frac{C_E}{1-C_E} \Delta V_A \left( \frac{n_B^2}{n} \right) + C \nu_A^1 + \Delta V_B \left( \frac{n_B^2}{n} \right) + (1 - C) \nu_B^3 \right\} \quad (15)$$

## 2 - Fusion eutectique

### a) Fusion des cristaux

Dans le cas de la fusion des cristaux d'un mélange de deux constituants, le volume est donné par la relation (15). En supposant, d'une part, que les variations de volume  $\Delta V_A$  et  $\Delta V_B$  sont indépendantes de la pression P et de la température T et que, d'autre part, la concentration eutectique  $C_E$  est

indépendante de P, T et  $\frac{n_B^2}{n} = x$ , la différentiation de l'expression (15) conduit à la variation de volume

$$dV = n \left\{ \left[ \frac{C_E}{1-C_E} \Delta V_A + \Delta V_B \right] dx + \left[ C \alpha_A^1 V_A^1 + (1-C) \alpha_B^3 V_B^3 \right] dT - \left[ C \chi_A^1 V_A^1 + (1-C) \chi_B^3 V_B^3 \right] dP \right\}$$

où  $\alpha_A^1$  et  $\alpha_B^3$ ,  $\chi_A^1$  et  $\chi_B^3$  sont les coefficients de dilatation thermique et de compressibilité des corps purs A et B en phases cristallines.

La dépendance en pression de la température d'eutexie est donnée par la relation

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_e^E = \frac{n_A^E \Delta H_A + n_B^E \Delta H_B}{T_E (n_A^E \Delta V_A + n_B^E \Delta V_B)} \quad (16)$$

due à Van Laar [ 80 p. 179 ]

où  $n_A^E$  et  $n_B^E$  sont les nombres de moles des constituants A et B pour la composition eutectique et  $T_E$  la température d'eutexie.

En supposant en première approximation que :

- les coefficients de dilatation thermique d'une part et de compressibilité isotherme d'autre part des deux phases cristallines soient égaux ( $\alpha_A^1 = \alpha_B^3$  et  $\chi_A^1 = \chi_B^3$ ) ;
- le coefficient  $\left( \frac{dP}{dT} \right)_e^E$  soit proche du coefficient de Clapeyron d'un des corps purs, par exemple B

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_e^E = \frac{\Delta H_B}{T_B \Delta V_B}$$

- les volumes molaires de phases cristallines soient égaux ( $V_A^1 = V_B^3$ )<sup>\*</sup>

il vient

$$dP = \frac{\frac{\Delta V_B}{V_B^3}}{\alpha_B^3(1-C_E) \left[ \frac{X_B^3}{V_B} - \frac{T_B \Delta H_B}{\Delta V_B} \right]} dx$$

Pour une concentration C du mélange plus riche en A que la concentration eutectique  $C_E$ , tous les cristaux de B fondent et  $x = n_B^2/n$  varie de 0 à  $1-C$

d'où

$$(\Delta P)_F = \frac{1}{\alpha_B^3} \frac{\Delta V_B}{V_B^3} \left[ \frac{1}{\frac{X_B^3}{\alpha_B^3} - \frac{T_B \Delta H_B}{\Delta V_B}} \right] \frac{1-C}{1-C_E}$$

qui peut se remettre sous la forme

$$(\Delta P)_F = \frac{1}{\alpha} \frac{\Delta V}{V} \left[ \left( \frac{dP}{dT} \right)_{HT}^{-1} - \left( \frac{dP}{dT} \right)_e^{-1} \right]^{-1} U_F$$

où  $U_F = \frac{1-C}{1-C_E}$

Remarque :

La relation obtenue pour la fusion des cristaux de B est comparable à celle obtenue pour la fusion d'un corps pur (relation 5') ; on retrouve l'accroissement de pression à la fusion d'un corps pur si  $C = C_E$ . Si la concentration C augmente,  $(\Delta P)_F$  diminue, ce qui est cohérent avec les thermogrammes d'analyse thermique différentielle où la surface du pic correspondant à la fusion des cristaux diminue lorsque la concentration augmente.

---

\* Ces trois hypothèses simplificatrices sont rigoureuses dans le cas d'un conglomérat de deux énantiomères.

b) Dissolution des cristaux dans une solution

La relation 14 donne l'expression du volume du mélange dans le cas de la dissolution d'un excès de composé A dans une solution 2. En supposant que les variations de volume des constituants A et B purs lors de la fusion sont indépendantes de la pression et de la température, la différentiation de l'expression (14) conduit à la variation de volume

$$dV = n(1-C) \left\{ \frac{\Delta V_A}{1-x_A^2} dx_A^2 \right.$$

$$+ \left[ \left( \frac{C}{1-C} - \frac{x_A^2}{1-x_A^2} \right) \alpha_A^1 v_A^1 + \frac{x_A^2}{1-x_A^2} \alpha_A^2 v_A^2 + \alpha_B^2 v_B^2 \right] dT$$

$$- \left[ \left( \frac{C}{1-C} - \frac{x_A^2}{1-x_A^2} \right) \chi_A^1 v_A^1 + \frac{x_A^2}{1-x_A^2} \chi_A^2 v_A^2 + \chi_B^2 v_B^2 \right] dP \left. \right\}$$

où  $\alpha$  et  $\chi$  sont les coefficients de dilatation et de compressibilité des composés purs A et B en phase cristalline (phase 1) ou en solution (phase 2).

La loi de distribution de Nernst donne une seconde relation entre les éléments différentiels  $dx_A^2$ ,  $dP$  et  $dT$ . En supposant en première approximation que

$$\alpha_A^1 = \alpha_B^2$$

$$\chi_A^1 = \chi_B^2$$

et

$$v_A^1 = v_B^2$$

il vient

$$dP = \frac{\frac{1}{\alpha_A^1} \frac{\Delta V_A}{v_A^1} \frac{1-C}{(1-x_A^2)^2} + \frac{RT^2}{\Delta H_A} \frac{1}{x_A^2}}{\left[ \frac{\chi_A^1}{\alpha_A^1} - \frac{T \Delta V_A}{\Delta H_A} \right]} dx_A^2 \quad (17)$$

Dans cette expression, apparaît la température T de transition du mélange exprimée en degrés absolus. Si la dissolution des cristaux n'a pas lieu sur une plage de température trop étendue, T peut être en première approximation supposée constante et égale à la température  $T_A$  de fusion de A pur. La fraction molaire  $x_A^2$  varie de  $C_E$  à C d'où :

$$(\Delta P)_{K-S} = \frac{\frac{1}{\alpha_A} \left( \frac{C-C_E}{1-C_E} \right) \frac{\Delta V_A}{V_A} + \frac{RT_A}{\Delta V_A} \left( \frac{T_A \Delta V_A}{\Delta H_A} \right) \ln \frac{C}{C_E}}{\frac{1}{\alpha_A} - \frac{T_A \Delta V_A}{\Delta H_A}}$$

qui peut se remettre sous la forme

$$(\Delta P)_{K-S} = \frac{1}{\alpha} \frac{\Delta V}{V} \left[ \left( \frac{dP}{dT} \right)_{HT}^{-1} - \left( \frac{dP}{dT} \right)_e^{-1} \right]^{-1} U_{K-S} + \frac{RT}{\Delta V} \left( \frac{dP}{dT} \right)_e^{-1} \left[ \left( \frac{dP}{dT} \right)_{HT}^{-1} - \left( \frac{dP}{dT} \right)_e^{-1} \right]^{-1} V_{K-S}$$

$$\text{où } U_{K-S} = \frac{C-C_E}{1-C_E} \quad \text{et} \quad V_{K-S} = \ln \frac{C}{C_E}$$

Remarque :

Pour une concentration C du mélange plus riche en A que la concentration eutectique, en se rappelant que  $\frac{\chi}{\alpha} < \frac{T \cdot \Delta V}{\Delta H}$  (§ II.B.1.a.γ),  $(\Delta P)_{K-S}$  est positif. Si  $C = C_E$ ,  $(\Delta P)_{K-S}$  est nul (pas de dissolution). Lorsque C augmente,  $(\Delta P)_{K-S}$  augmente aussi, ce qui concorde avec les thermogrammes d'analyse thermique différentielle où le pic de dissolution augmente avec la concentration.

### 3 - Transition entre deux solutions

Dans le cas de l'équilibre entre deux solutions, le volume du mélange est donné par la relation générale (13). En supposant que les variations de

volume  $\Delta V_A$  et  $\Delta V_B$  sont indépendantes de la pression et de la température, la différentiation de l'expression (13) conduit à la variation de volume à la transition entre deux solutions :

$$\begin{aligned} dV = & n \left[ C \alpha_A^1 V_A^1 + (1-C) \alpha_B^1 V_B^1 \right] dT \\ & - n \left[ C \chi_A^1 V_A^1 + (1-C) \chi_B^1 V_B^1 \right] dP \\ & + \frac{n(C - x_A^2)}{(x_A^1 - x_A^2)^2} \left[ x_A^2 \Delta V_A + (1 - x_A^2) \Delta V_B \right] dx_A^1 \\ & - \frac{n(C - x_A^1)}{(x_A^1 - x_A^2)^2} \left[ x_A^1 \Delta V_A + (1 - x_A^1) \Delta V_B \right] dx_A^2 \end{aligned}$$

Les lois de distribution de Nernst (9) et (9') fournissent deux relations entre les éléments différentiels  $dT$ ,  $dP$ ,  $dx_A^1$  et  $dx_A^2$ . En supposant

$$\begin{aligned} \alpha_A^1 &= \alpha_B^1 \\ \chi_A^1 &= \chi_B^1 \\ V_A^1 &= V_B^1 \\ \Delta H_A &= \Delta H_B \\ \Delta V_A &= \Delta V_B \end{aligned}$$

il vient :

$$\begin{aligned} dP = & \left\{ \frac{RT \frac{T \cdot \Delta V_A}{\Delta H_A}}{\Delta V \left[ \frac{\chi_A^1}{\alpha_A^1} - \frac{T \cdot \Delta V_A}{\Delta H_A} \right]} \times \frac{x_A^1 - x_A^2}{x_A^2 (1 - x_A^2)} \right. \\ & \left. + \frac{\frac{\Delta V_A}{V_A}}{\alpha_A^1 \left( \frac{\chi_A^1}{\alpha_A^1} - \frac{T \cdot \Delta V_A}{\Delta H_A} \right)} \times \frac{C - Cx_A^1 - Cx_A^2 + x_A^1 x_A^2}{x_A^2 (1 - x_A^2) (x - x_A^2)} \right\} dx_A^2 \end{aligned} \quad (18)$$

Lorsque les températures de transition des corps purs  $T_A$  et  $T_B$  sont voisines (fuseau horizontal), le fuseau est étroit et la température  $T$  qui apparaît dans la relation (18) peut être supposée égale à  $T_A$  [ 81 p. 10 ]

A pression constante, la relation liant les solubilités est [ 82, 83 ]

$$\frac{x_A^1}{x_A^2} = \exp \left[ \frac{\Delta H_A}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_A} \right) \right] = \exp [\lambda] .$$

Dans le cas d'un mélange placé dans une enceinte fermée, au début de la transition (indice i)

$$x_A^1 = C \quad \text{d'où} \quad x_A^2 = C \exp \left[ -\frac{\Delta H_A^i}{R} \left( \frac{1}{T^i} - \frac{1}{T_A^i} \right) \right]$$

et en fin de transition (indice f)

$$x_A^2 = C \quad \text{d'où} \quad x_A^1 = C \exp \left[ \frac{\Delta H_A^f}{R} \left( \frac{1}{T^f} - \frac{1}{T_A^f} \right) \right]$$

En supposant enfin que  $\Delta H_A$  est indépendant de  $P$  et  $T$  :

$$(\Delta H_A^i = \Delta H_A^f)$$

et que  $\frac{1}{T^i} - \frac{1}{T_A^i} \approx \frac{1}{T^f} - \frac{1}{T_A^f}$ , l'intégration de l'équation différentielle conduit à

$$(\Delta P)_{S-S} = \frac{\Delta V_A \cdot U_{S-S}}{\alpha_A^1 V_A^1 \left( \frac{\chi_A^1}{\alpha_A} - \frac{T_A \cdot \Delta V_A}{\Delta H_A} \right)} + \frac{RT_A \frac{T_A \cdot \Delta V_A}{\Delta H_A} V_{S-S}}{\Delta V_A \left( \frac{\chi_A^1}{\alpha_A} - \frac{T_A \cdot \Delta V_A}{\Delta H_A} \right)}$$

avec

$$V_{S-S} = \left[ \begin{array}{l} x_A^1 \ln x_A^2 - (x_A^1 - 1) \ln (1 - x_A^2) \\ x_A^1 = C \exp [\lambda] \\ x_A^2 = C \\ x_A^1 = C \\ x_A^2 = C \exp [-\lambda] \end{array} \right]$$

et

$$U_{S-S} = \left[ \begin{array}{l} \frac{C(1-x_A^1)}{x_A^1} \ln x_A^2 - \frac{x_A^1(1-C)}{(x_A^1-1)} \ln (1-x_A^2) \\ x_A^1 = C \exp [\lambda] \\ x_A^2 = C \\ -\frac{2C x_A^1 - C - (x_A^1)^2}{x_A^1 (x_A^1 - 1)} \ln (x_A^1 - x_A^2) \\ x_A^1 = C \\ x_A^2 = C \exp [-\lambda] \end{array} \right]$$

L'expression de la variation de pression peut se mettre sous la forme

$$(\Delta P)_{S-S} = \frac{1}{\alpha} \frac{\Delta V}{V} \left[ \left( \frac{dP}{dT} \right)_{HT}^{-1} - \left( \frac{dP}{dT} \right)_e^{-1} \right]^{-1} U_{S-S} + \frac{RT}{\Delta V} \left( \frac{dP}{dT} \right)_e^{-1} \left[ \left( \frac{dP}{dT} \right)_{HT}^{-1} - \left( \frac{dP}{dT} \right)_e^{-1} \right]^{-1} V_{S-S}$$

#### 4 - Pentas des thermobarogrammes de mélange

##### a) Phase unique

Lors de l'étude de la pente des thermobarogrammes dans le cas d'une phase unique (§ II.B.1.a.β), aucune hypothèse n'a été formulée quant à la composition de la phase. La relation (2) peut être étendue à un mélange de deux phases qui ont les mêmes coefficients thermodynamiques.

Dans le cas où les deux composés A et B sont en phase cristalline respectivement 1 et 3, la pente est encore donnée par la même relation en supposant :

$$\alpha_A^1 = \alpha_B^3$$

$$\chi_B^1 = \chi_B^3$$

$$V_B^1 = V_B^3$$

b) Pentas aux transitions

$\alpha$  - Fusion d'un mélange eutectique

La pente à la fusion d'un mélange eutectique est donnée par la relation (16), qui, comme il a été expliqué précédemment peut être supposée égale à

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_e^E = \left( \frac{dP}{dT} \right)_e = \frac{\Delta V_A}{T_A \cdot \Delta V_A}$$

$\beta$  - Dissolution des cristaux

La loi de distribution de Nernst (10) et la relation différentielle (17) permettent d'obtenir l'expression de la pente du thermobarogramme lors de la dissolution des cristaux de A dans une solution

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_{K-S} = \frac{\alpha_A^1 + \left( \frac{\Delta V_A}{V_A} \right) \frac{x_A^1 (1-C)}{(1-x_A^1)^2} \frac{\Delta V_A}{RT} \left( \frac{dP}{dT} \right)_e}{\chi_A^1 + \frac{\Delta V_A}{V_A} \frac{x_A^1 (1-C)}{(1-x_A^1)^2} \frac{\Delta V_A}{RT}}$$

C et  $x_A^1$  sont inférieurs à 1, la pente  $\left( \frac{dP}{dT} \right)_{K-S}$  est positive. En supposant que la température varie peu lors de la dissolution ( $T \approx$  constante) on peut montrer que :

- la pente en début de dissolution ( $x_A^1 = C_E$ ) est inférieure à  $\left( \frac{dP}{dT} \right)_e^E$  ;

- la pente  $\left( \frac{dP}{dT} \right)_{K-S}$  augmente lorsque  $x_A^1$  varie de  $C_E$  à C (fin de dissolution).

$\gamma$  - Equilibre de deux solutions binaires

L'introduction dans l'expression (11'), des approximations utilisées dans le calcul de  $(\Delta P)_{S-S}$  (relatives à  $\Delta H$  et  $\Delta V$ ) conduit à l'expression simplifiée

$$dT = \frac{\left[ \frac{x_A^1}{x_A^2} - \frac{1-x_A^1}{1-x_A^2} \right] dx_A^2 + \frac{\Delta V}{RT} dP}{\frac{\Delta H}{RT}}$$

L'élimination  $dx_A^2$  de cette expression à l'aide de la relation (18) conduit à l'expression de la pente de la courbe d'équilibre de deux solutions :

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_{S-S} = \frac{\alpha_A^1 + \frac{\Delta V_A}{V_A} \frac{(C - Cx_A^1 - Cx_A^2 + x_A^1 x_A^2)}{(x_A^1 - x_A^2)^2} \frac{\Delta V_A}{RT} \left( \frac{dP}{dT} \right)_e}{x_A^1 + \frac{\Delta V_A}{V_A} \frac{(C - Cx_A^1 - Cx_A^2 + x_A^1 x_A^2)}{(x_A^1 - x_A^2)^2} \frac{\Delta V_A}{RT}}$$

En supposant que la température évolue peu au cours de la transformation ( $T \approx \text{cste}$ ), il est possible de montrer que :

- la pente  $\left( \frac{dP}{dT} \right)_{S-S}$  est positive ;
- la pente est toujours supérieure à  $\left( \frac{dP}{dT} \right)_{HT}$  et toujours inférieure à  $\left( \frac{dP}{dT} \right)_e$  ;

- Lorsque la largeur du fuseau en début de transition est supérieure à la largeur en fin de transition, la pente en début de transition est inférieure à la pente en fin de transition et inversement.

Lorsque les largeurs de fuseau varient peu, la pente est pratiquement constante.

5 - Applications numériques

Pour les calculs numériques de l'ordre de grandeur des accroissements de pression et des pentes des thermobarogrammes de mélange, sont utilisées

des valeurs moyennes des grandeurs  $\alpha$ ,  $\chi$ ,  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_e$ ,  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT}$  soit respectivement  $8.10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $8.10^{-10} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ ,  $40 \text{ bars K}^{-1}$  et  $10 \text{ bars K}^{-1}$ . La concentration  $C$  est choisie égale à 0,9, la concentration  $C_E$  à 0,65 et la constante  $R$  à  $8,31 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

En prenant une variation relative de volume à la fusion d'un corps pur de 5 %, la variation de pression à la fusion du mélange  $(\Delta P)_F$  est égale à 238 bars. Pour une variation de volume à la fusion du corps pur de  $15 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$  à 300 K, la variation de pression lors de la dissolution des cristaux de ce corps dans la solution est de 768 bars. La pente à la fusion du mélange est égale à la pente de la courbe d'équilibre à la fusion du corps pur ( $40 \text{ bars K}^{-1}$ ). En début de dissolution la pente vaut  $15 \text{ bars K}^{-1}$  ; en fin de dissolution elle vaut  $33 \text{ bars K}^{-1}$ . Fusion et dissolution des cristaux seront donc des phénomènes facilement observables.

Dans le cas de la transition entre deux solutions d'un mélange, si la largeur du fuseau  $\delta x$  en concentration est faible (inférieure à 1 %), la pente du thermobarogramme pour la traversée du fuseau est pratiquement égale au coefficient de Clapeyron du composé pur ( $40 \text{ bars K}^{-1}$ ) ; la pente décroît de 8 % si la largeur  $\delta x$  atteint 10 %. De plus, la pente  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{S-S}$  varie très peu avec la concentration. Dans le cas où la température lors de la traversée du fuseau est proche de la température de transition des corps purs (écart de température de l'ordre de 1 à 2°C), en utilisant pour  $\alpha$ ,  $\chi$ ,  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_e$ ,  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT}$  et  $C$  les valeurs précédentes, les accroissements de pression à la traversée d'un fuseau  $(\Delta P)_{S-S}$  pour une transition  $S_A-N$  ( $\Delta H \approx 0,01 \text{ kcal mole}^{-1}$ ,  $\Delta V \approx 0,04 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$ ,  $\frac{\Delta V}{V} \approx 0,01 \%$ ),  $N-L$  ou  $S_c-N$  ( $\Delta H \approx 0,1 \text{ kcal mole}^{-1}$ ,  $\Delta V \approx 0,4 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$ ,  $\frac{\Delta V}{V} \approx 0,1 \%$ ), pour une transition entre une phase smectique très organisée et une phase  $S_A$  ou  $N$  ( $\Delta H \approx 1 \text{ kcal mole}^{-1}$ ,  $\Delta V = 4 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$ ,  $\frac{\Delta V}{V} \approx 1 \%$ ) ou pour une transition entre deux phases très organisées ( $\Delta H \approx 5 \text{ kcal mole}^{-1}$ ,  $\Delta V \approx 20 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$ ,  $\frac{\Delta V}{V} \approx 5 \%$ ) sont respectivement de l'ordre de 20 bars, 30 bars, 40 bars et 150 bars. Les transitions entre deux solutions d'un mélange binaire seront donc, ici encore, facilement observables.

## 6 - Conclusion

Les figures 2.16 a et b fournissent les allures prévues pour les thermobarogrammes de mélanges binaires : fusion et dissolution de cristaux, transition entre deux solutions ; les principaux résultats des paragraphes précédents y sont indiqués.

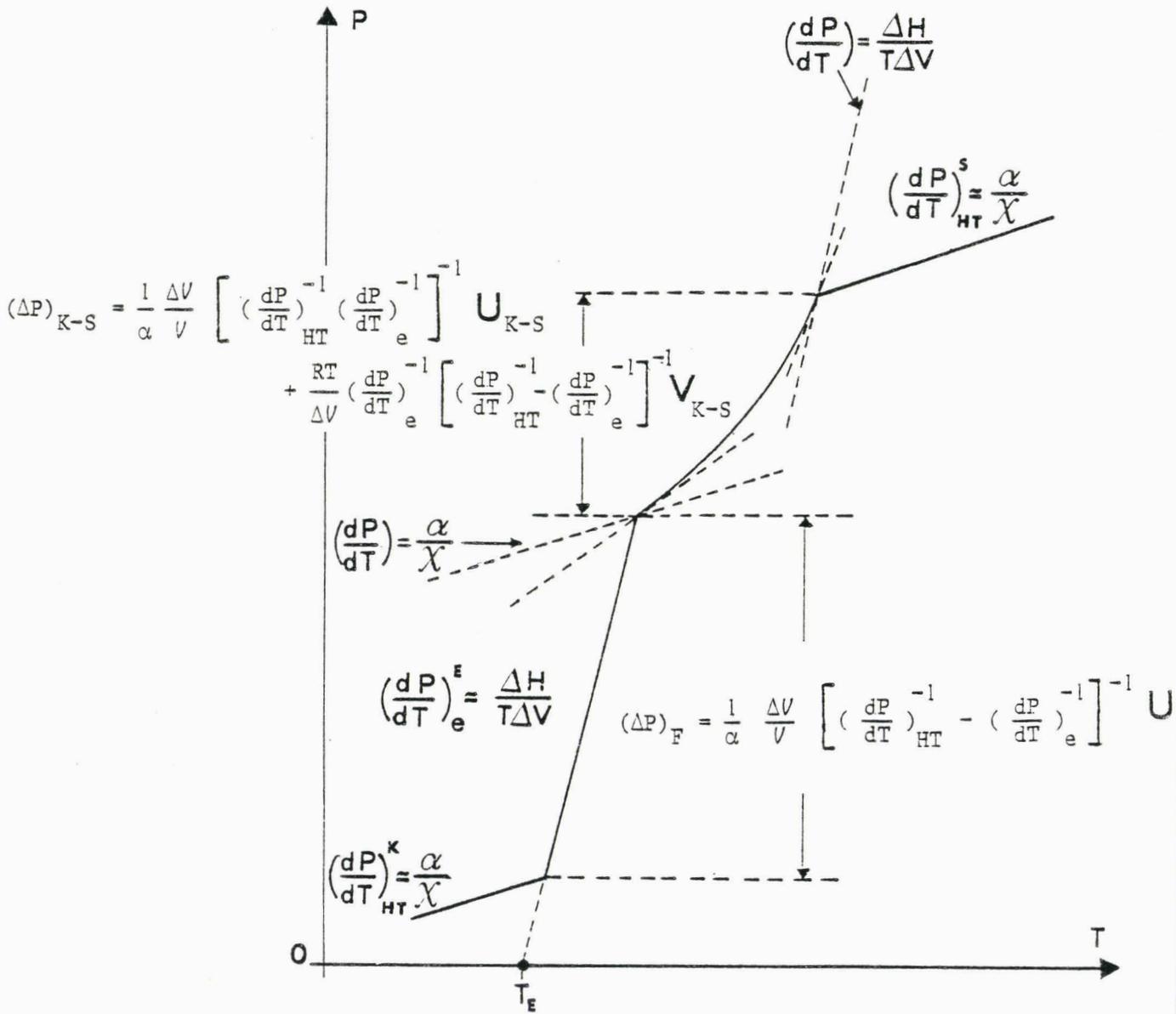


Figure 2.16.a : Allure générale du thermobarogramme pour la fusion et la dissolution des cristaux dans une solution d'un mélange de deux corps purs.

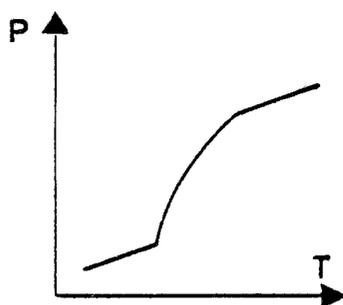


figure b<sub>2</sub>

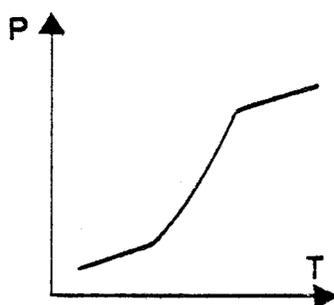


figure b<sub>1</sub>

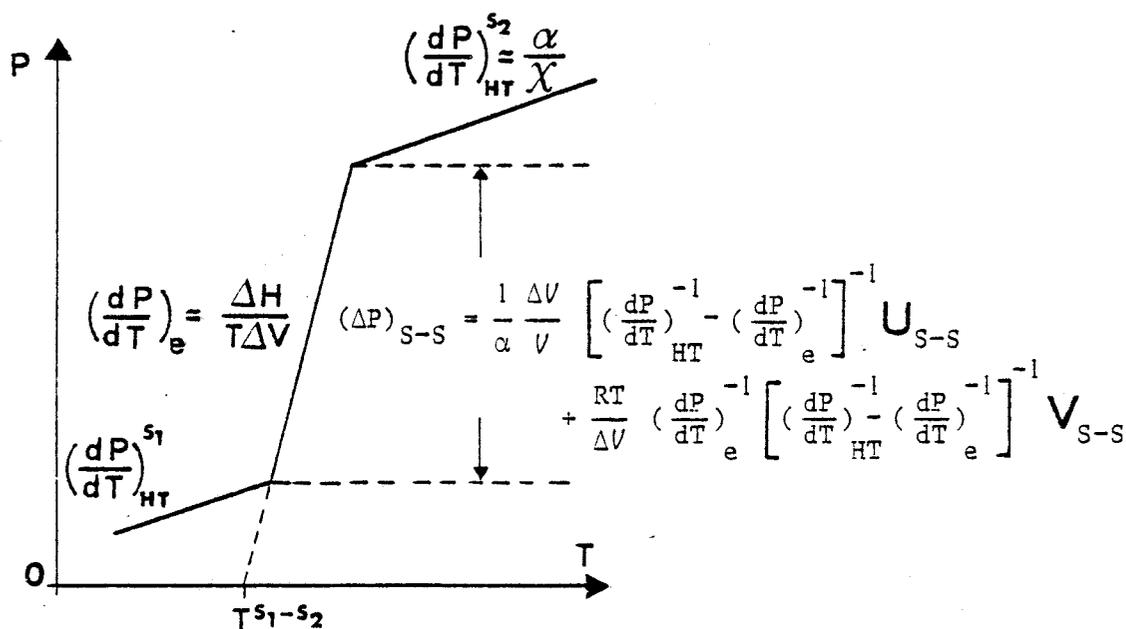


figure b<sub>3</sub>

Figure 2.16.b : Allure générale du thermobarogramme pour la transition entre deux solutions - traversée d'un fuseau - d'un mélange de deux corps. Lorsque la largeur du fuseau en début de transition est supérieure à la largeur en fin de transition, la pente en début de transition est inférieure à la pente en fin de transition (figure b<sub>1</sub>) et inversement (figure b<sub>2</sub>). Lorsque les largeurs du fuseau varient peu, la pente est pratiquement constante (figure b<sub>3</sub>).

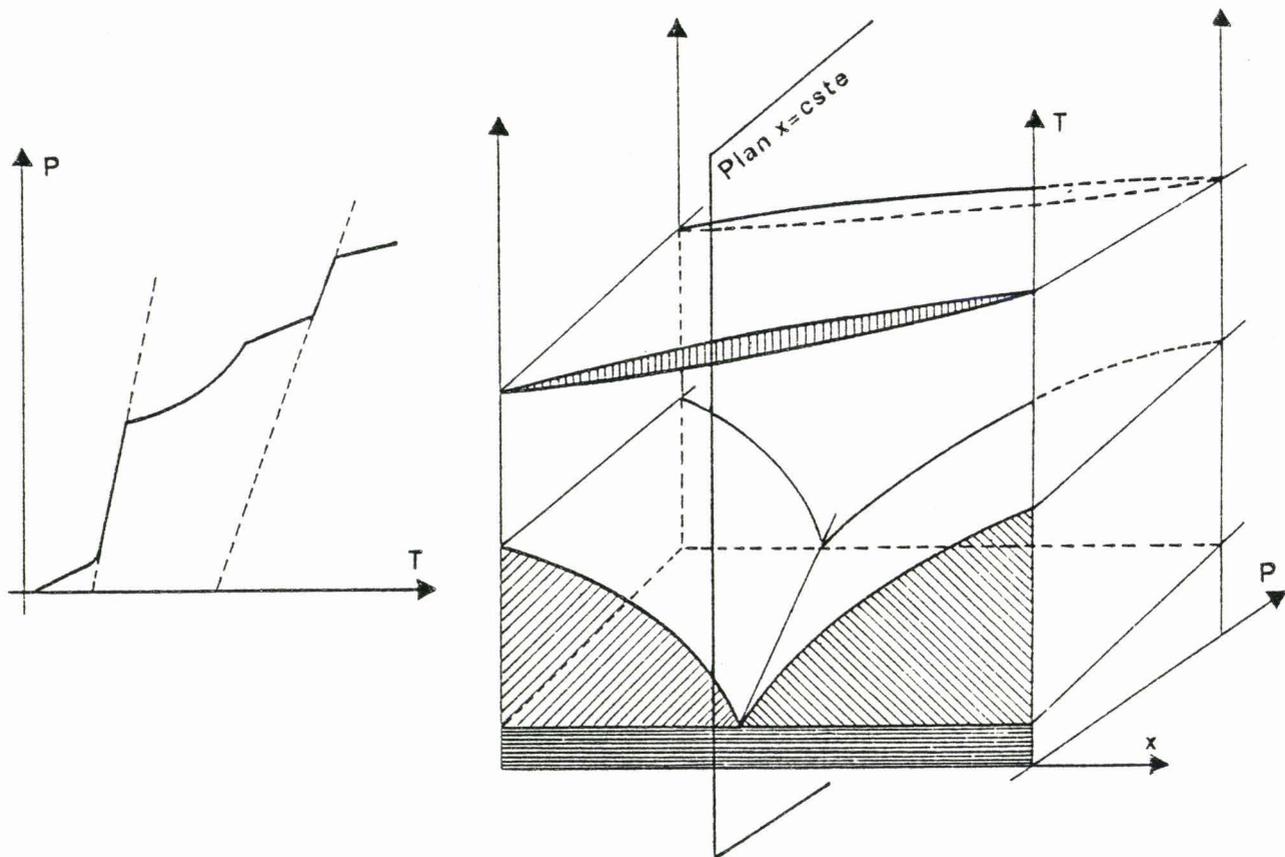


Figure 2.17 : Représentation dans l'espace P-V-T des états condensés d'un mélange binaire. Pour un mélange de concentration donné plan  $x = \text{constante}$ , enfermé dans une enceinte faiblement dilatable, la projection sur le plan (P-T) du chemin suivi par le point représentatif du système lorsque la température augmente fournit le thermobarogramme.

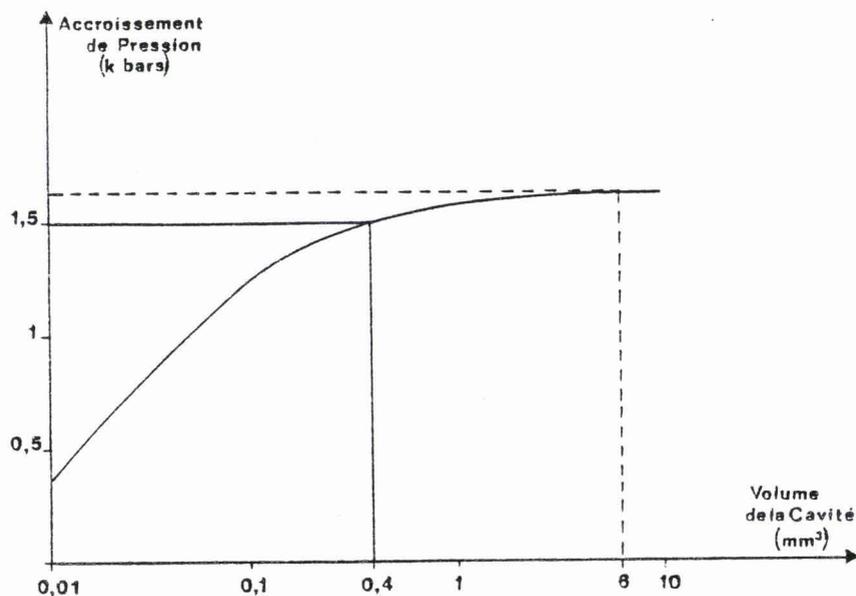


Figure 2.18 : Variation maximale de pression à la transition en fonction du volume de la cavité, calculé pour une valeur moyenne de la pente hors transition ( $8 \text{ bars K}^{-1}$ ), du coefficient de Clapeyron ( $30 \text{ bars K}^{-1}$ ) et du coefficient de dilatation thermique ( $4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ) et pour une variation de volume sous la pression atmosphérique de 6 %.

La figure 2.17 donne la représentation des états thermodynamiques d'un mélange binaire dans l'espace (P-T-x) ; la projection de la courbe du chemin suivi par le point représentatif du système (intersection de la surface d'état du mésogène avec le plan  $x = \text{constante}$ ) lorsque la température augmente, sur le plan (P-T) fournit le thermobarogramme.

#### D - LIMITATIONS DE LA METHODE BAROMETRIQUE

##### 1 - Choix du volume de la cavité

Si la pression est mesurée par la déformation d'une membrane métallique, la respiration (incurvation de la membrane sous l'effet de la pression) fait que le volume de la cavité dépend de la pression, ce qui a pour effet de diminuer les signaux. Pour un capteur de pression donné, il est toujours possible de déterminer le volume minimal de la cellule pour lequel la respiration sera négligeable. Parmi les capteurs industriels, nous avons choisi celui qui entre  $-50^{\circ}\text{C}$  et  $270^{\circ}\text{C}$  (plage typique de température d'existence des mésophases) et sous 1700 bars donne le volume minimal de respiration ( $2,26 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$ ). La respiration peut être considérée comme proportionnelle à l'accroissement de pression (coefficient de proportionnalité  $K = 1,33 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{bar}$ ). L'accroissement de pression à la transition devient alors fonction du volume de la cavité  $V_E$  ; comme ce dernier est égal au volume du mésogène, on obtient pour l'expression approchée de  $(\Delta P)_T$  dans le cas des corps purs

$$(\Delta P)_T = \frac{1}{\alpha} \frac{\Delta V}{V} \left[ \frac{\chi}{\alpha} - \frac{T \cdot \Delta V}{\Delta H} + \frac{K}{\alpha V_E} \right]^{-1}$$

Une courbe caractéristique de la variation de pression au changement de phase d'un corps pur en fonction du volume  $V_E$  de l'enceinte calculée à partir des données du paragraphe II.B.1.b.γ pour une variation de volume de 6 % est donnée figure 2.18. Dans ce cas, comme dans tous les autres cas étudiés, la valeur asymptotique de la pression dans l'enceinte est toujours atteinte pour un volume supérieur à  $6 \text{ mm}^3$ . Pour un volume de mésogène de  $0,4 \text{ mm}^3$ , l'accroissement de pression est encore supérieur à 90 % de sa valeur optimale. Bien que la détection de la pression perturbe le phénomène, des échantillons de quelques millimètres cubes seront suffisants.

## 2 - Présence de gaz dans la cellule

Si un dégazage méticuleux n'est pas effectué, des gaz sont enfermés dans la cellule. En première approximation (gaz supposés parfaits), le coefficient de dilatation thermique des gaz est inversement proportionnel à la température tandis que la solubilité des gaz dans une phase condensée est proportionnelle à la pression [84]. Lors du chauffage, la pression augmente dans la cavité et les gaz se dissolvent progressivement dans le mésogène. Si le chauffage débute à une température suffisamment basse, tous les gaz seront dissouts avant que la transition n'apparaisse ; ceci est nécessaire pour observer les transitions à faible variation de volume molaire. Par contre, dans le cas de transitions à fortes variations de volume molaire, une partie de l'accroissement de pression au changement de phase peut être utilisée pour dissoudre les gaz et le chauffage peut alors débiter près de la température de transition.

## 3 - Sensibilité

Lorsque les variations de pression aux changements de phases sont inférieures à la valeur minimale qu'il est possible de détecter avec l'appareillage mis au point (cf. chapitre 3) - de l'ordre de 10 à 15 bars actuellement - les transitions faiblement du premier ordre seront assimilables à des transitions du second ordre.

De plus, l'accroissement de pression étant inversement proportionnel à la masse molaire (expression 5), il sera possible de détecter des transitions du premier ordre s'accompagnant de variations de volume et d'enthalpie molaires d'autant plus petites que la masse molaire sera plus faible. Ainsi, la masse molaire des mésogènes discoïdes étant en général trois fois plus grande que celle des mésogènes calamitiques, il sera possible de détecter les transitions du premier ordre s'accompagnant de variations d'enthalpie trois fois plus faibles dans le cas des calamitiques que dans le cas des disquotiques.

## III - CONCLUSION

Le calcul des thermobarogrammes pour les transitions du premier ordre de mésogènes purs, montre que, généralement, l'accroissement de pression au

changement de phase est, même pour de faibles variations de volume, suffisant pour que le phénomène soit observable. Dans le cas de thermobarogrammes calculés pour les transitions du second ordre et pour la transition vitreuse de mésogènes, bien qu'aucune application numérique n'ait pu être effectuée, il semble que les changements de pente au changement de phase soient suffisants pour être détectés. Dans le cas de mélanges binaires de mésogènes, le calcul des thermobarogrammes pour la fusion des cristaux, la dissolution de cristaux dans une solution et la transition entre deux solutions montre que ces trois transformations doivent être aisément observables. La méthode barométrique doit donc permettre l'enregistrement des différentes transitions de mésogènes purs ou en mélanges binaires. Il faut maintenant effectuer des vérifications expérimentales et avant tout mettre au point un appareillage adapté.



chapitre 3

# LE METABOLEMETRE



Dans ce chapitre sont présentés l'appareillage et les procédures expérimentales qui permettent la détection des transitions par la méthode barométrique.

## I - LE METABOLEMETRE

L'appareillage décrit ici permet la mesure et l'enregistrement des changements de la pression dans une cellule en fonction de la température. Un tel dispositif permet de mesurer les températures de changement d'état, c'est pourquoi nous l'appelons un METABOLEMETRE (du grec μεταβολή : transformation et μετρον : mesure).

## II - DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

### A - CAPTEUR DE PRESSION

Le choix du capteur de pression a été présenté précédemment ; le capteur XTME 2-190-20000 fourni par la Société Kulite International convient. Ce dernier comporte une membrane métallique déformable sensible aux pressions hydrostatiques. La déformation de la membrane est suivie par des jauges extensométriques semi-conductrices en silicium : leurs résistances électriques dépendent des déformations ; la grande sensibilité provient de la mise à profit des effets transversaux et de cisaillement [85]. Ce capteur peut être utilisé entre  $-50^{\circ}\text{C}$  et  $270^{\circ}\text{C}$  et permet l'étude de nombreuses transitions. Sa gamme de mesure va de 0 à 1700 bars. La tension d'alimentation est de 10 Volts. La tension de sortie est proportionnelle à la déformation ( $3,12 \cdot 10^{-4}$  mV/V.bar) et pratiquement indépendante de la température entre  $20^{\circ}\text{C}$  et  $235^{\circ}\text{C}$  ; elle est mesurée par un voltmètre à affichage numérique <sup>(a)</sup>. La membrane sensible du capteur est affleurante, de diamètre inférieur à celui de la tête de mesure. Cette conception a été mise à profit dans la construction de la cellule de mesure.

### B - CELLULE DE MESURE

La CELLULE DE MESURE (figure 3.1) comprend un CREUSET (1) dans lequel est usinée une CAVITE (2). Le CAPTEUR DE PRESSION (3) est utilisé comme couvercle.

---

(a) Voltmètre numérique AOIP - VN2.

# ΜΕΤΑΒΟΛΕΜΕΤΡΕ μεταβολη' μετρον

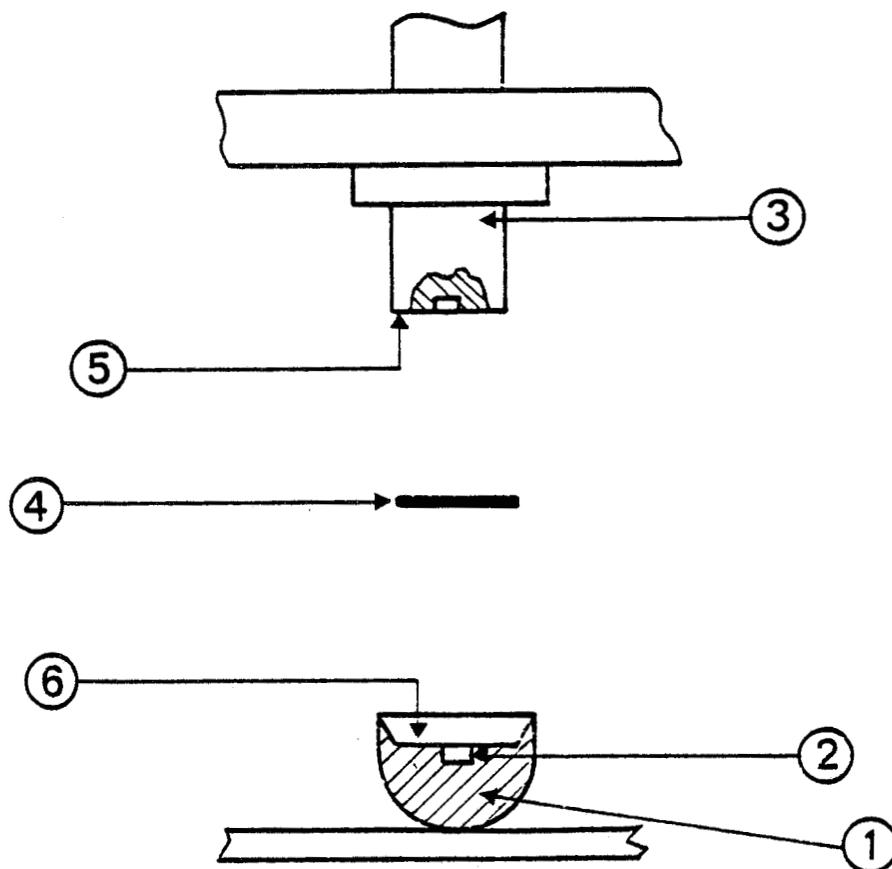


Figure 3.1 : Cellule de mesure du métabolémètre.

- ① Creuset
- ② Cavité
- ③ Capteur de pression
- ④ Joint d'étanchéité
- ⑤ Surface non sensible de la tête du capteur
- ⑥ Surface supérieure plane du creuset

L'étanchéité est assurée par un JOINT (4) en étain (matériau s'écrasant facilement [86] ) placé entre la SURFACE NON SENSIBLE (5) en forme de couronne de la tête du capteur et la FACE SUPERIEURE PLANE (6) du creuset.

Afin d'obtenir des déformations homogènes de la cavité, ce creuset est usiné dans le même matériau que celui du capteur (acier inoxydable martensitique 17-4-PH). L'étude de l'influence du volume du corps étudié sur l'accroissement de pression à la transition nécessite l'utilisation de plusieurs creusets dont les cavités ont des dimensions différentes. Ont été choisis comme volumes de cavité :  $6 \text{ mm}^3$  (volume optimal)  $2,75 \text{ mm}^3$  (volume proche de la valeur optimale) et  $1,2 \text{ mm}^3$  (volume conduisant à une diminution faible mais sensible de l'accroissement de pression) [cf. chapitre 2, § II.D.1].

### C - DISPOSITIF DE FERMETURE

Le dispositif de fermeture de la cellule de mesure est présenté sur la figure 3.2. Le CAPTEUR DE PRESSION (3) est vissé sur un SUPPORT (7) solidaire du BÂTI (8) de l'appareil ; deux MOUVEMENTS DE TRANSLATION horizontaux<sup>(a)</sup> (9) et (10) perpendiculaires l'un à l'autre permettent de disposer le CREUSET (1) sous le capteur. Le facteur qui, expérimentalement, apparaît comme étant primordial pour obtenir une bonne étanchéité est le parallélisme des surfaces du capteur et du creuset ; il est obtenu en utilisant un creuset à BASE HEMISPHERIQUE placé sur un SUPPORT (11) en aluminium (matériau mou par rapport à l'acier) lui-même reposant sur trois BILLES PORTEUSES<sup>(b)</sup> (12). Lors de la fermeture de l'appareil à l'aide du MOUVEMENT DE TRANSLATION vertical (13), le creuset roule sans glisser sur son support et la face plane du creuset se dispose parallèlement à la couronne du capteur de pression. Pour éviter que le serrage ne se fasse sur la membrane sensible, celle-ci doit être située au-dessus de la cavité ; un auto-centrage est donc nécessaire lors de la fermeture ; il est obtenu à l'aide d'un CÔNE (14) glissant le long du corps du capteur de pression et s'adaptant sur le bord conique du creuset.

Par rotation de la vis (15), les cales (16) soulèvent le support du creuset. Le joint est alors écrasé. L'expérience montre que l'écrasement du joint

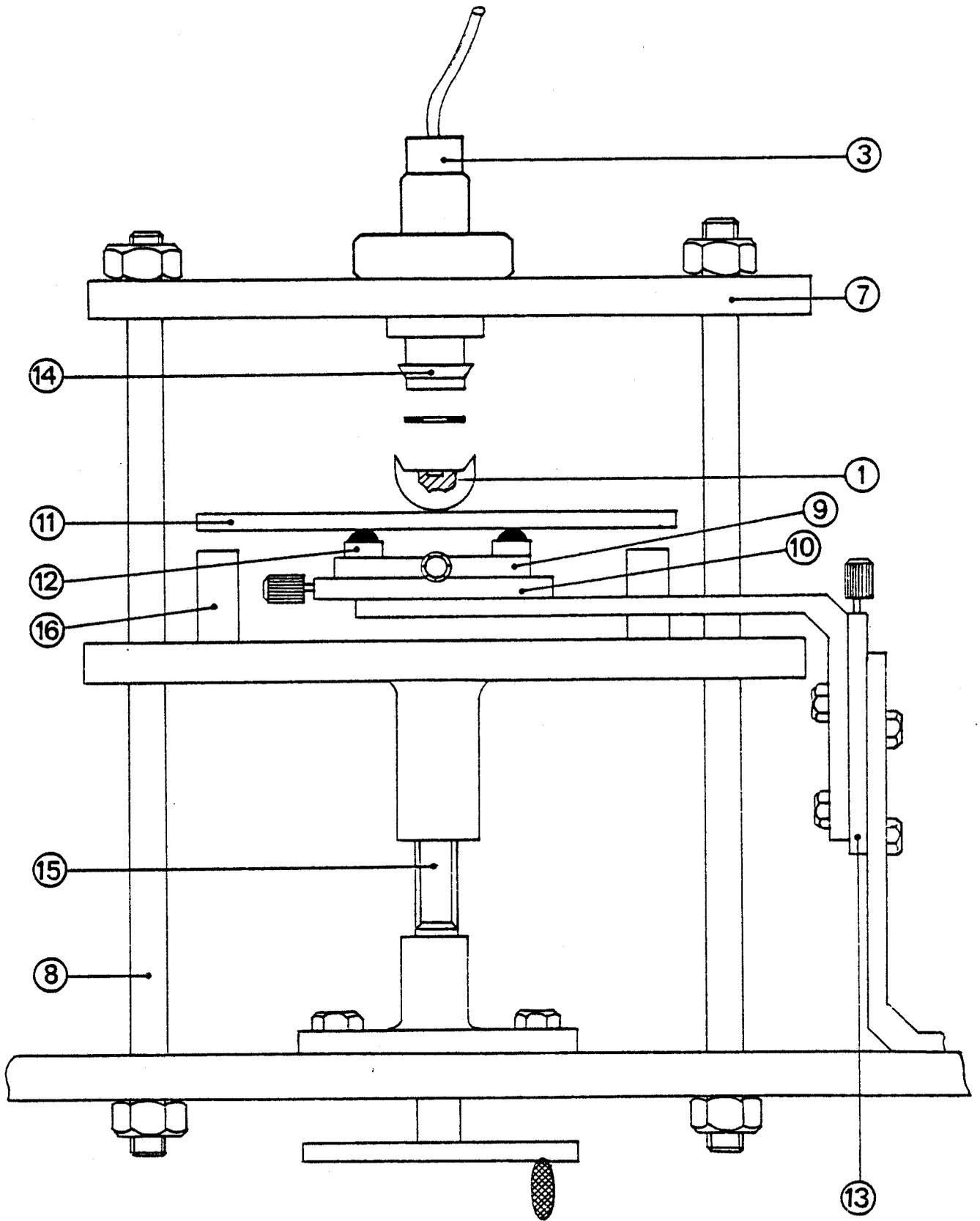
---

(a) *Mouvements de translation MICRO-CONTROLE - MR 80*

(b) *Billes porteuses S.K.F. - KV 15*

Figure 3.2 : Dispositif de fermeture de la cellule de mesure du métabolémètre.

- ① Creuset
- ③ Capteur de pression
- ⑦ Support du capteur de pression
- ⑧ Bâti
- ⑨-⑩ Mouvements de translation horizontaux
- ⑪ Support du creuset
- ⑫ Billes porteuses
- ⑬ Mouvement de translation vertical
- ⑭ Cône
- ⑮ Vis
- ⑯ Calles



est suffisant pour obtenir l'étanchéité de la cellule sous 1400 bars sans nécessiter, pour les surfaces planes du creuset et du capteur, un très bon état de surface. Les billes porteuses et les mouvements de translation qui sont désormais inutiles peuvent alors être retirés.

#### D - DISPOSITIF DE CHAUFFAGE ET DE REFROIDISSEMENT

Une enceinte isolante - cloche de verre entourée d'une feuille d'aluminium (réflecteur) et de feuilles d'amiante - est alors placée autour de l'appareil. Le chauffage est obtenu par une résistance chauffante<sup>(a)</sup> (puissance maximale fournie 1500 Watts). Une alimentation régulée fournit le courant électrique. La vitesse de chauffage maximale du four est de 12°C/mn. La température est relevée par un thermomètre à résistance de platine (400  $\Omega$  à 0°C) relié à un boîtier à affichage numérique<sup>(b)</sup>. Afin que la température mesurée soit la plus proche possible de la température dans l'enceinte, la sonde thermique est placée à l'intérieur d'une pièce métallique similaire au creuset et placée au voisinage de celui-ci.

Le refroidissement du four est obtenu par une circulation d'air comprimé (entre 240°C et 20°C) ou par la détente de gaz carbonique (de 20°C à -15°C). Les vitesses maximales de refroidissement sont comprises entre 20°C/mn et 10°C/mn de 240°C à 200°C, 10°C/mn et 5°C/mn de 200°C à 100°C, 5°C/mn et 1°C/mn de 100°C à 40°C, 1°C/mn et 0,4°C/mn de 40°C à 20°C et entre 25°C/mn et 1,5°C/mn de 20°C à -15°C. Elles peuvent être ajustées en diminuant le débit de fluide de refroidissement.

#### E - ENREGISTREMENTS

Les tensions provenant du capteur de pression et du thermomètre alimentent respectivement les entrées X et Y d'un enregistreur<sup>(c)</sup> et permettent d'obtenir ainsi le tracé des thermobarogrammes.

---

(a) *Eléments chauffants Philips - Thermocoax*

(b) *Voltmètre numérique AOIP - TN2*

(c) *Enregistreur (X-Y) - SEFRAM - TR VACT*

## F - DEGAZAGE

Initialement, il semblait que le dégazage de l'échantillon et que la fermeture sous vide de la cellule de mesure soient nécessaires [45], mais l'expérience a montré que ces opérations ne sont pas indispensables. Ceci simplifie considérablement, d'une part, l'appareillage (suppression de la ligne à vide et des dispositifs de fermeture, de chauffage et de refroidissement sous vide) et d'autre part les procédures expérimentales.

## G - DEFAUTS DE L'APPAREILLAGE ACTUEL

Dans le montage utilisé actuellement, l'étanchéité de la cellule de mesure a lieu sur la tête du capteur et non sur le corps de celui-ci comme le prévoit le constructeur. Cela provoque lors du serrage des efforts importants au voisinage de la membrane sensible qui se déforme légèrement d'où un décalage de zéro ; si ces efforts sont trop importants, ils peuvent conduire à la destruction du capteur. De plus, un léger défaut de parallélisme entre le creuset et le capteur de pression, a l'inconvénient d'une part, d'écraser irrégulièrement le joint (et donc de diminuer l'étanchéité), et d'autre part, de provoquer des contraintes non uniformes sur la tête du capteur, qui peuvent aussi entraîner la détérioration de ce dernier.

La température étant relevée au voisinage de la cellule de mesure, il existe en régime dynamique de chauffe (ou de refroidissement) une différence de température entre la sonde et l'échantillon. Au chauffage, la température de la sonde est toujours supérieure à la température de l'échantillon (et inversement au refroidissement). Le décalage entre ces deux températures est d'autant plus important que la vitesse de chauffage (ou de refroidissement) est grande ; il peut atteindre 10°C à vitesse maximale de chauffe.

Actuellement, la température du four n'est pas programmable. Lors du chauffage du four à puissance constante, la vitesse de chauffe est variable et la différence de températures entre la sonde et l'échantillon n'est donc pas constante, ce qui rend plus imprécises les corrections de température. Pour obtenir une vitesse de chauffe constante, il est nécessaire d'agir manuellement sur la puissance de chauffe, ce qui complique les manipulations.

Le bâti et le dispositif de fermeture et de serrage sont de grandes dimensions par rapport à la cellule de mesure, ce qui a l'inconvénient, d'une part, de rendre l'appareillage encombrant (et parfois peu maniable) et d'autre part, de lui conférer une inertie thermique importante.

Le refroidissement est obtenu par une circulation d'air comprimé que refroidit l'air du four. Ce système ne permet pas un refroidissement efficace au voisinage de la température ambiante et la vitesse de refroidissement est très difficilement contrôlable. Le refroidissement par la détente de gaz carbonique est alors nécessaire mais présente l'inconvénient de changer brutalement la vitesse de refroidissement (et donc la différence de température entre la sonde et l'échantillon).

Lorsque l'ordre de grandeur des accroissements de pression aux transitions est inconnu, il n'est pas toujours possible de choisir correctement, lors d'une première mesure, le bon calibre de l'enregistreur. De plus, deux transitions successives nécessitent, parfois, pour être aisément observables, l'utilisation de deux calibres très différents. Un second enregistrement est alors nécessaire ; mais celui-ci n'est pas toujours possible, par exemple lorsque le produit se décompose à haute température ou lorsqu'une fuite est apparue, évacuant le produit hors de la cellule. Le couplage à une centrale d'acquisition de données pour le stockage des couples pression-température d'un thermobarogramme serait donc souhaitable.

Actuellement, il n'est pas possible d'effectuer des mesures au-delà de 240°C, température de fusion du joint d'étain. L'utilisation de joint en or devrait permettre d'augmenter la température de fonctionnement jusqu'à la température limite d'utilisation du capteur de pression (270°C).

Enfin, il serait souhaitable pour accroître la lisibilité des courbes, d'enregistrer le signal dérivé du thermobarogramme. L'enregistreur XY n'ayant pas de sonde tachymétrique et n'ayant pas à notre disposition de calculateur, cette opération n'a pu être effectuée.

### III - DEROULEMENT D'UNE MANIPULATION

#### A - PREPARATION

Outre l'assemblage de l'appareillage présenté ci-dessus, la préparation d'une manipulation consiste à confectionner le joint d'étanchéité à l'emporte-pièce, nettoyer celui-ci, ainsi que le creuset et la tête du capteur, à l'aide d'un solvant, et mettre en place le dispositif de fermeture (mouvements de translation et billes porteuses).

Dans le cas de l'étude de mélanges binaires, les masses de chacun des deux constituants sont déterminées par pesées. Le mélange de concentration donnée est préparé sur une lame de verre puis fondu sur banc Koffler afin de l'homogénéiser et enfin refroidi à température ambiante.

#### B - REMPLISSAGE

Le corps étudié doit remplir complètement la cavité du métabolémètre.

##### 1 - Corps solides à température ambiante

La plupart des corps étudiés sont, à température ambiante, disponibles sous forme de poudre cristalline. Des petits cristaux sont introduits dans la cavité, puis fondus et recristallisés ; cette opération est répétée jusqu'à ce que la cavité soit remplie. L'éventuel excès de produit est ensuite raclé. Lors de cette dernière opération, des rayures peuvent apparaître sur la surface du creuset, mais l'expérience montre qu'elles ne sont pas suffisantes pour empêcher l'étanchéité de la cellule de mesure.

##### 2 - Corps fluides à température ambiante

Les corps fluides à la température ambiante sont introduits dans la cavité à l'aide d'une microseringue<sup>(a)</sup>. Si le composé est en léger excès, un ménisque convexe apparaît. Lors de la fermeture de l'appareil, le produit ne doit pas quitter la cavité ; de plus, il est important d'emprisonner la

---

(a) *Microseringue Druond Scientific C<sup>o</sup>-Ziptrol*

quantité la plus faible possible de gaz. Ces conditions sont satisfaites si le sommet du ménisque est légèrement plus bas que la surface supérieure du joint. Le volume adéquat qui doit être introduit dans la cellule est déterminé avec la microseringue, la hauteur du ménisque étant observée au microscope<sup>(a)</sup>.

### 3 - Corps ne présentant pas de phase fluide

Dans certains cas, le corps se dégrade au chauffage avant que n'apparaisse une phase fluide ; c'est le cas des polymères qui présentent une phase basse température vitreuse et une phase haute température amorphe. Dans ce cas, pour remplir totalement la cavité, le polymère en poudre est introduit en excès dans la cavité, puis chauffé jusqu'à ce qu'il soit totalement en phase amorphe puis légèrement comprimé à l'aide d'un petit piston qui est gardé en place durant le refroidissement. L'excès de composé est alors raclé.

### C - FERMETURE

La mise en place du joint d'étanchéité sur le creuset a lieu, dans le cas où le corps est solide à température ambiante, après l'abrasion de l'excès de produit. Dans le cas de corps fluides à température ambiante, afin d'éviter lors du positionnement du joint de heurter le ménisque formé par l'excès de produit (et de reprendre ce dernier hors de la cavité), le joint est mis en place avant le remplissage.

Généralement, la fermeture de la cellule a lieu à température ambiante ; lorsque les transitions ont lieu à hautes températures, la fermeture est parfois effectuée à chaud. L'appareil, creuset rempli du corps à étudier mis en place, est alors préchauffé jusqu'à la température choisie ; le dispositif de fermeture est introduit lorsque l'équilibre thermique est atteint puis la cellule est fermée.

### D - PROCEDURE DE MISE EN EVIDENCE DES TRANSITIONS

Lors de la fermeture de l'appareil, de l'air en très petite quantité est emprisonné dans la cellule. Comme il a été précédemment expliqué (chapitre 2 § II.D.2), lors du chauffage, l'air se dissout dans le corps étudié. La dilatation

---

(a) *Microscope Leitz - Ortholux*

des phases puis les transitions ne sont détectables au métabolémètre que si la totalité de l'air est dissout. Un signal utile n'apparaît donc qu'à une température d'autant plus élevée que le volume d'air emprisonné est important. Mais, à température constante, il est possible de diminuer la quantité d'air non dissoute en augmentant le serrage de la cellule (écrasement plus important du joint). En effectuant successivement plusieurs enregistrements pour des serrages de plus en plus importants, on détecte la dilatation du corps étudié à une température de plus en plus basse et donc les transitions à des pressions de plus en plus élevées (cf. les courbes a, b et c prises dans ce sens de la figure 2.9<sup>\*</sup>).

Pour un composé présentant du polymorphisme, l'observation de la dilatation de deux phases successives n'est possible que si l'accroissement de pression dû à la transition est inférieur à la pression pour laquelle la cellule fuit (soit 1,4 kbars). Dans le cas des fusions, l'accroissement de pression est généralement si important (valeurs calculées supérieures à 1600 bars) que des fuites apparaissent et empêchent l'observation de la dilatation de la phase haute température et de la transition suivante. Mais alors, une partie du produit est éjectée hors de la cellule, la pression diminue donc (généralement moins de 0,1 kbars) puis se stabilise. Si la température est augmentée, la pression reste stable et du produit quitte régulièrement la cellule. Si la température atteint une valeur suffisante, la transition suivante apparaît sous pression sans être détectée. Mais après refroidissement, le second chauffage permet l'observation des deux transitions. En effectuant plusieurs fois les mêmes opérations, il est alors possible de détecter les transitions sous différentes pressions de moins en moins élevées (cf. courbes c, b et a de la figure 2.9 prises dans ce sens<sup>\*\*</sup>). Cette procédure peut, bien entendu, être utilisée pour détecter successivement deux ou plusieurs transitions.

#### IV - CONCLUSION

Un appareillage, le métabolémètre, fonctionnant selon le principe de la méthode barométrique a été conçu et réalisé ; ses défauts ont été envisagés. Les procédures expérimentales permettant la détection des transitions de corps solides ou fluides à la température ambiante, présentant ou non du polymorphisme, ont été imaginées. La validité de la méthode et l'efficacité de l'appareillage doivent maintenant être vérifiées ; c'est l'objet du chapitre suivant.

---

\* Déplacement de la surface d'état de la cavité vers des valeurs plus faibles de  $V$ .

\*\* Déplacement de la surface d'état de la cavité vers des valeurs plus importantes de  $V$ .



*chapitre 4*

# RESULTATS EXPERIMENTAUX

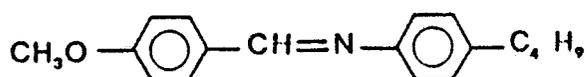


L'objet des études présentées dans ce chapitre est de définir expérimentalement les performances de la méthode barométrique, vérifier les prédictions du chapitre 2 relatives aux thermobarogrammes et donner des exemples d'exploitation du métabolémètre dans l'étude des transitions de phases.

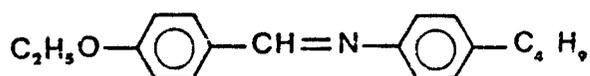
## I - CORPS PURS MESOGENES

### A - COMPOSES

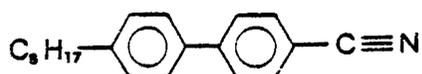
Afin de vérifier tout d'abord le principe de la méthode, il est intéressant de se placer dans le cas de transitions s'accompagnant d'une importante variation de volume pour des composés purs dont les coefficients de Clapeyron sont très supérieurs aux rapports  $\alpha/\chi$  (cf. chapitre 2, § II.B.1.a.γ). Par contre, la sensibilité de la méthode sera contrôlée sur des transitions s'accompagnant de très petites variations de volume et de faibles changements de pentes. Il est intéressant en outre d'effectuer les expériences préliminaires sur des transitions proches de la température ambiante de composés commerciaux. Pour la vérification du principe, notre choix a porté sur la transition cristal-nématique du méthoxybenzylidène butyl aniline (MBBA)



et de l'éthoxybenzylidène butyl aniline (EBBA)



ainsi que sur la transition cristal-smectique A de l'octylcyanobiphenyl (8CB)

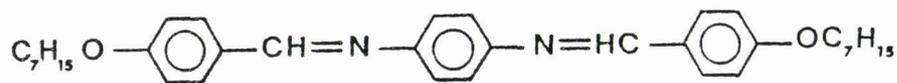


Pour l'étude de la sensibilité, ont été utilisées les transitions nématique-liquide de ces trois corps. Les caractéristiques des transitions de ces corps sont reportées dans le tableau I.

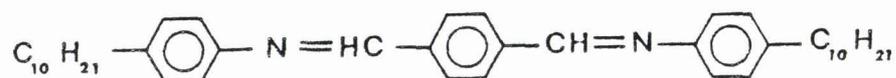
L'influence de la quantité de matière utilisée sur l'accroissement de pression à la transition a été mesurée dans le cas de la transition nématique-liquide de 8CB. Les études de sensibilité montrent que cette transition est facilement détectable et que l'accroissement de pression peut être enregistré sans que des fuites apparaissent.

La détection du polymorphisme mésomorphe par enregistrements successifs de plusieurs transitions sur le même thermobarogramme a été effectuée avec 8CB qui présente trois transitions s'accompagnant de variations de volume nettement différentes les unes des autres (cf. tableau I).

L'utilisation du métabolémètre pour détecter les transitions de mésogènes présentant un riche polymorphisme incluant des transitions faiblement du premier ordre ou des transitions qui apparaissent à haute température, a été entreprise sur bis-(4-4'-n-heptyloxybenzylidène) - 1,4 - phénylènediamine (HBPD)



et sur le téréphthalylidène - bis - (4-n-décylaniline) (TBDA)



Pour TBDA, [122], des phases smectiques G, F, I, C et A ont été identifiées par isomorphie [123]. A pression atmosphérique, la séquence des phases est



Dans la première étude de HBPD, seules deux mésophases ont été décrites [124]. Plus tard, des études microscopiques et d'analyse thermique différentielle ont révélé cinq phases smectiques différentes ; la phase smectique C est alors identifiée ; à cette époque, la phase  $S_K$  était décrite comme étant  $S_B$  et des

TABLEAU I :

CARACTERISTIQUES DE PHASES ET DE TRANSITIONS RELEVÉES DANS LA LITTÉRATURE DES

Méthoxybenzylidène butyl aniline	: MBBA (Tableau I <sub>a</sub> )
Ethoxybenzylidène butyl aniline	: EBBA (Tableau I <sub>b</sub> )
Octylcyanobiphényle	: 8CB (Tableau I <sub>c</sub> )
(4-4'-n Heptyloxybenzylidène) - 1,4 - phénylènediamine	: HBPD (Tableau I <sub>d</sub> )
Téréphthalylidène - bis - (4-n-décylaniline)	: TBDA (Tableau I <sub>e</sub> )

Tableau I<sub>a</sub>

PHASE	K	N	L	REFERENCES
Température (°C)	21	48,5		87
Variation d'enthalpie molaire (kcal mole <sup>-1</sup> )	3,2 3,6 3,30 3,36 4 3,063	0,10 0,086 0,075 0,032 0,0885 0,10		88 87 89 90 - 91 92 93 94 52 95
Coefficient de Clapeyron (bars K <sup>-1</sup> )	40 39,1 32 37,5 39,26	31,75 25,6 27,8 25,3 26,6 25,4 27,5 30,7 25,6 28,4		96 97 98 52 99 100 101 102 103 104 105
Variation de volume molaire (cm <sup>3</sup> mole <sup>-1</sup> )		0,532 0,29 0,27 0,4 0,181 0,720		104 103 100 96 94 94
Variation relative de volume (%)	5,1	0,11 0,2 0,13 0,16		103 - 100 104 106 96 46
Coefficient de dilatation thermique (10 <sup>-4</sup> °C <sup>-1</sup> )		9,6 9 9 6,73	8,8 8,37 8 8	107 108 109 100 110
Coefficient de compressibilité isotherme (10 <sup>-10</sup> m <sup>2</sup> N <sup>-1</sup> )		5,75	4 5,45 6,85 6,83 5,83	111 104 100 112 97

MBBA

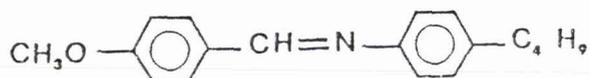


Tableau I<sub>b</sub>

PHASES	K	N	L	REFERENCES
Température (°C)	34,5	79,3		87
Variation d'enthalpie molaire (kcal mole <sup>-1</sup> )	5,8			88
	3,4	0,14		87
	4,12	0,125		90 - 91
	4,1			93
	4,7	0,14		52
	5,930			95
	4,45	0,15		113
	3,61			113
Coefficient de Clapeyron (bars K <sup>-1</sup> )		25,5		114
	35,9	33,8		99
		25,3		52
Variation de volume molaire (cm <sup>3</sup> mole <sup>-1</sup> )	21,95	0,63		46
		0,6		47
		0,74		104
Variation relative de volume (%)		0,27		94
		0,26		104
		0,21		47
Coefficient de dilatation thermique (10 <sup>-4</sup> °C <sup>-1</sup> )		9,57		115

EBBA

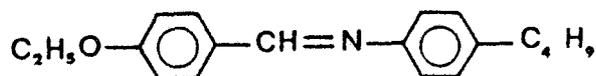


Tableau I<sub>c</sub>

PHASES	K	S <sub>A</sub>	N	L	REFERENCES
Température (°C)	21	32	40		56
Variation d'enthalpie molaire (kcal mole <sup>-1</sup> )	6.05	0.030	0.21		56
	6.05	0.031	0.23		116
	6.0	0.044	0.20		46
	6.0302	0.0729	0.2944		117
Coefficient de Clapeyron (bars K <sup>-1</sup> )	36.4	40	25.6		57
	40	39.7	25.8		56
	41.7	31.7	26.9		118
		39.84	28.73		119
Variation de volume molaire (cm <sup>3</sup> mole <sup>-1</sup> )		0.098	0.5		120
	21.84	0.14	0.95		121
Variation relative de volume (%)		0.03	0.17		120
		0.05	0.35		121

8CB

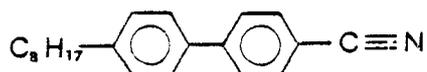


Tableau I<sub>d</sub>

PHASES	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>	K <sub>4</sub>	S <sub>K</sub>	S <sub>J</sub>	S <sub>I</sub>	S <sub>C</sub>	N	I	REFERENCES
Température (°C)	· 117	· 127	· [130]	· 146	· 154	· 157	· 164	· 197	· 241	·	128
	· 112	· 125,4	·	· 148,5	· 155,9	· 162,7	· 168,2	· 198	· 240,4	·	54
Variation d'enthalpie molaire (kcal mole <sup>-1</sup> )	3,42	1,42	0,06	2,68	0,51	0,12	0,77	0,86	0,51		127
	3,04	1,24		1,63	0,36		0,76 <sup>a</sup>	0,65	0,26		54
Coefficient de Clapeyron (bars K <sup>-1</sup> )	30	14,5		24,1	29,1	23	24,3	28,7	19,4		54
Variation de volume molaire (cm <sup>3</sup> mole <sup>-1</sup> )	11	9		6,7	1,2	3 <sup>a</sup>		2	1,6		54
					0,99	-1,52	3				126

a : transition S<sub>J</sub>-S<sub>C</sub>

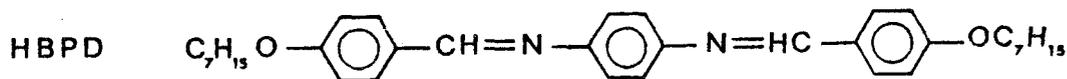
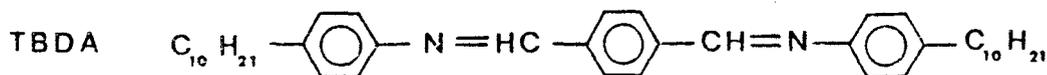


Tableau I<sub>e</sub>

PHASES	K	S <sub>G</sub>	S <sub>F</sub>	S <sub>I</sub>	S <sub>C</sub>	S <sub>A</sub>	I	REFERENCES
Température (°C)	· 72	· 115	· 149	· 155	· 189	· 191	·	123
	· 72	· 115	· 149	· 154	· 189	· 190	·	40
Variation d'enthalpie molaire (kcal mole <sup>-1</sup> )	11,96	0,0005	0,004	1,55	0,179	1,75		40
	11,74	0	0,001	1,33	0,115	1,52		129
					0,42			130



preuves que  $S_I$  est différente de  $S_A$ ,  $S_B$  et  $S_C$  sont données [125]. Trois ans plus tard, les variations de volume aux changements de phases étaient mesurées et la nature cristalline de la phase stable à basse température était montrée [126]. Des études consécutives de microscopie et d'analyse enthalpique différentielle ont montré l'existence de six phases smectiques [127]. La séquence de phases suivante est enfin établie par diffractions des rayons X [128] au chauffage :

$K_1$  117  $K_2$  127  $K_4$  146  $S_K$  154  $S_J$  157  $S_I$  164  $S_C$  197 N 241 L

au refroidissement une phase cristalline est mise en évidence entre les phases  $K_4$  et  $K_2$  ; pour les phases cristallines, la séquence est

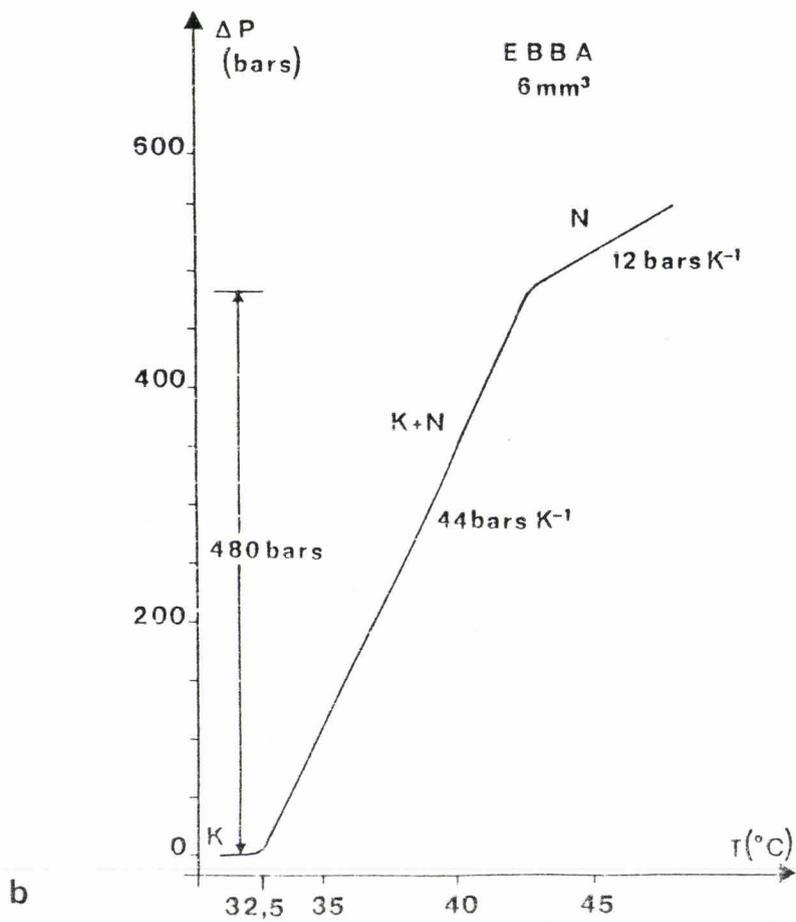
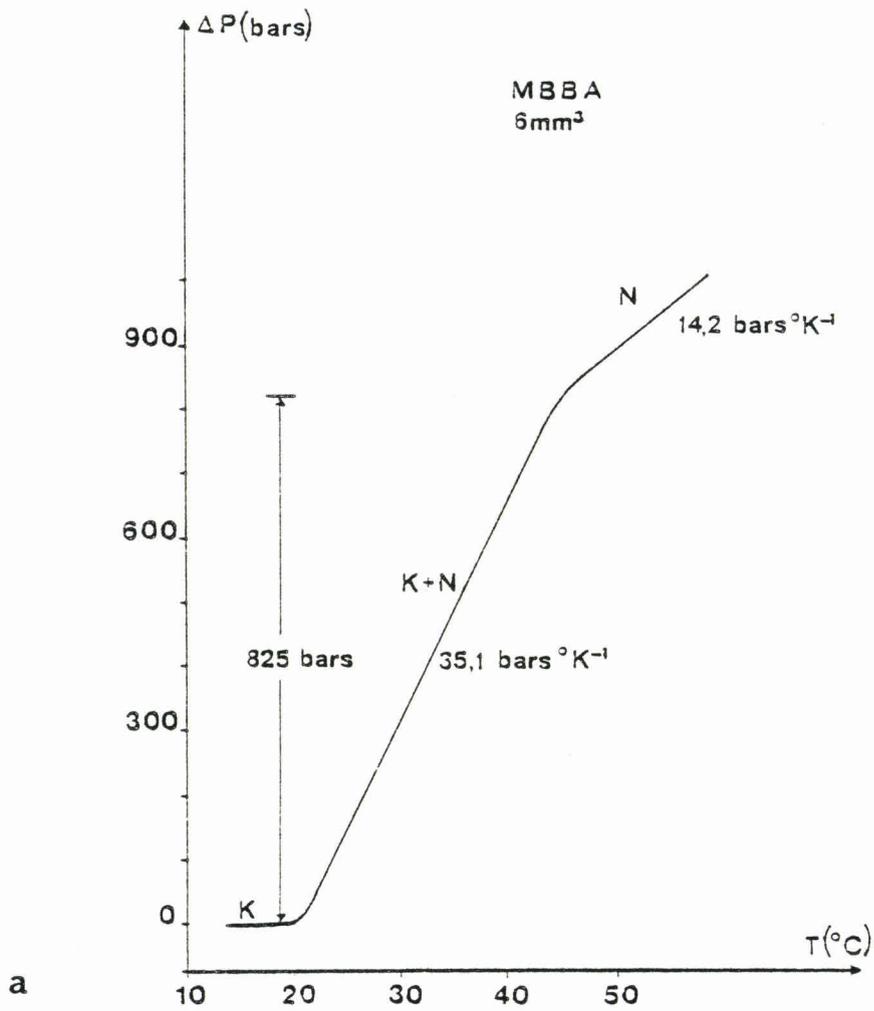
$K_4$  130  $K_3$  120  $K_2$  109  $K_1$  [127]

Les caractéristiques des transitions HBPD et TBDA sont données dans le tableau I. Pour TBDA, il apparaît, à pression atmosphérique, deux transitions faiblement du premier ordre ( $S_G - S_F$  et  $S_F - S_I$ ) [40] et deux transitions ( $S_C - S_A$  et  $S_A - L$ ) dont les températures sont très proches l'une de l'autre. Pour HBPD, des mesures calorimétriques ont été effectuées sous pression par Spratte et coll. [54]. La courbe d'équilibre des phases à la transition monotrope  $K_3 - K_4$  n'a pas été déterminée. Pour les transitions  $S_J - S_I$  et  $S_I - S_C$ , les variations d'enthalpie molaires n'ont pu être mesurées séparément. De plus, dans le cas de la transition  $S_J - S_I$ , les résultats de Spratte sont en désaccord avec ceux de Demus (obtenus par mesure de densité) comme le montrent les résultats indiqués dans le tableau I.

## B - RESULTATS

### 1 - Vérification du principe

Des exemples de thermobarogrammes obtenus par accroissement de la température de MBBA, EBBA, 8CB sont donnés par les figures 4.1 a, b et c. Comme prévu, la fusion s'accompagne d'un changement de pente important et d'un fort accroissement de pression. Tous les gaz présents dans la cellule n'étaient



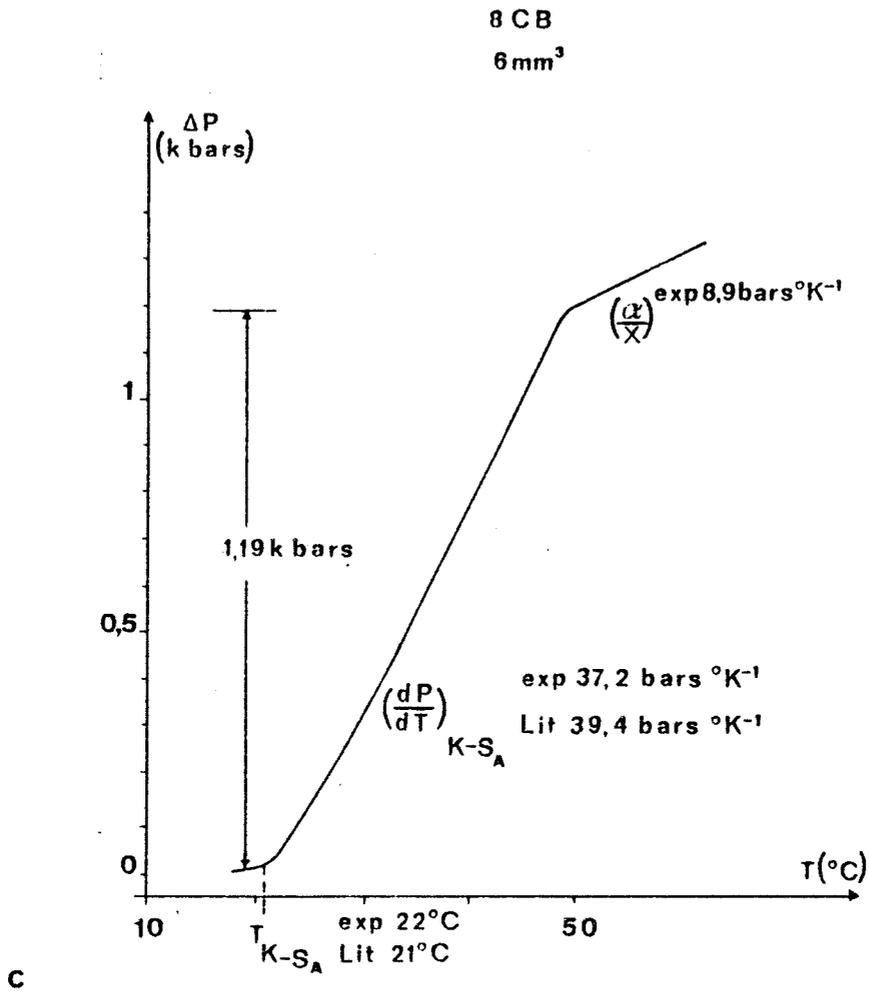


Figure 4.1 : Thermobarogrammes expérimentaux montrant, pour des échantillons de 6 mm<sup>3</sup>, la fusion de MBBA (a), EBBA (b) et 8CB (c).

pas dissouts avant que la transition n'apparaisse ; aussi, la dilatation de la phase cristalline n'est pas observable. Si aucune fuite n'apparaît quand la pression augmente durant la transition, la dilatation de la mésophase est observable lorsque l'ensemble du composé est dans l'état mésomorphe.

Aucune valeur numérique de  $\alpha$  et  $\chi$  en phase cristalline pour les trois composés n'est connue ; aussi pour le calcul de l'ordre de grandeur de l'accroissement de pression à la transition (relation (5)), nous utilisons des valeurs moyennes de ces coefficients, soit respectivement  $4.10^{-4} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$  et  $4.10^{-10} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ . Les valeurs calculées de  $(\Delta P)_T$  de fusion sont toujours inférieures aux valeurs expérimentales (tableau II), ce qui était prévisible compte tenu de la présence de gaz dans la cellule.

Dans le cas de MBBA, les coefficients  $\alpha$  et  $\chi$  en phase nématique valent en moyenne  $8,3.10^{-4} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$  et  $5,75.10^{-10} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ . Les valeurs expérimentales de la pente après la fusion (14 bars/K) est en bon accord avec la valeur calculée à partir de la relation (2) (12,7 bars/K) (tableau II).

Pour les trois composés étudiés, la valeur expérimentale de la température de fusion et du coefficient de Clapeyron sont en bon accord avec les données de la littérature (tableaux I et II). Ces résultats montrent qu'il est possible de déterminer les transitions de phases de mésogènes par la méthode barométrique.

## 2 - Sensibilité

Des exemples de thermobarogrammes montrant la clarification (transition mésophase-liquide) de MBBA, EBBA et 8CB sont donnés figures 4.2 a, b et c. Ici, la cellule a été fermée à une température beaucoup plus basse que la température de la transition. Ainsi, tous les gaz ont été dissouts dans le mésogène lors de l'accroissement de pression dû à la dilatation de la mésophase ; celle-ci est alors observable et la transition apparaît à une pression supérieure à la pression atmosphérique. Des extrapolations sont alors nécessaires pour obtenir la température de transition sous la pression atmosphérique.

TABLEAU II :

CARACTERISTIQUES CALCULEES ET EXPERIMENTALES DE PHASES ET DE TRANSITIONS DES

Méthoxybenzylidène butyl aniline	: MBBA (Tableau II <sub>a</sub> )
Ethoxybenzylidène butyl aniline	: EBBA (Tableau II <sub>b</sub> )
Octylcyano biphényle	: OCB (Tableau II <sub>c</sub> )
(4-4'-n Heptyloxybenzylidène) - 1,4 - phénylénédiamine	: HBPD (Tableau II <sub>d</sub> )
Téréphtalylidène - bis - (4-n - décylaniline)	: TBDA (Tableau II <sub>e</sub> )

Tableau II<sub>a</sub>

P H A S E S		K	N	L
Température (°C)		• 20	• 47	•
Accroissement de pression à la transition (bars)	calculé	1700 <sup>a</sup>	50	
	expérimental	900	98	
Coefficient de Clapeyron (bars K <sup>-1</sup> )		36	18	
Pente hors transition (bars K <sup>-1</sup> )	calculée		12,7	14,4
	expérimentale		14 <sup>b</sup>	
			13 <sup>c</sup>	13 <sup>c</sup>

a : valeur approchée

b : obtenu à partir de thermobarogrammes de fusion

c : obtenu à partir de thermobarogrammes de clarification

MBBA

Tableau II<sub>b</sub>

P H A S E S		K	N	L
Température (°C)		• 33	• 80	•
Accroissement de pression à la transition (bars)	calculé		96 <sup>a</sup>	
	expérimental	1015	90	
Coefficient de Clapeyron (bars K <sup>-1</sup> )		39	24	
Pente hors transition			12,5 <sup>b</sup> 10 <sup>c</sup>	11 <sup>c</sup>

a : valeur approchée

b : obtenue à partir de thermobarogrammes de fusion

c : obtenue à partir de thermobarogrammes de clarification

EBBA

Tableau II<sub>c</sub>

P H A S E S		K	S <sub>A</sub>	N	L
Température (°C)		• 22	•	• 41	•
Accroissement de pression à la transition (bars)	calculé		11,3 <sup>a</sup>	98	
	expérimental	1200	22	90	
Coefficient de Clapeyron (bars K <sup>-1</sup> )		49		23,2	
Pente hors transition			g <sup>b</sup> 14,5 <sup>c</sup>	13,7 <sup>c</sup> 14,9 <sup>d</sup>	11,9 <sup>c</sup> 11,3 <sup>d</sup>

a : valeur approchée

b : obtenu à partir de thermobarogrammes de fusion

c : obtenu à partir de thermobarogrammes de clarification

d : obtenu à partir de thermobarogrammes présentant les trois transitions

Tableau II<sub>d</sub>

PHASES	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>	K <sub>4</sub>	S <sub>K</sub>	S <sub>J</sub>	S <sub>I</sub>	S <sub>C</sub>
Température (°C)	• 110,7	• 126	•	• 147,3	• 153,8	• 162,4	• 168,6	•
Variation d'enthalpie molaire (kcal.mole <sup>-1</sup> )						0,191	0,473	
Coefficient de Clapeyron (bars K <sup>-1</sup> )	27,2	20	17 <sup>a</sup>	29,7	22	18,8	21,2	
Variation de volume molaire (cm <sup>3</sup> mole <sup>-1</sup> )			0,35 <sup>a</sup>			0,80	1,85	
Pente hors transition (bars K <sup>-1</sup> )	16,7			12,4	13,7	9,6	11,9	8,6

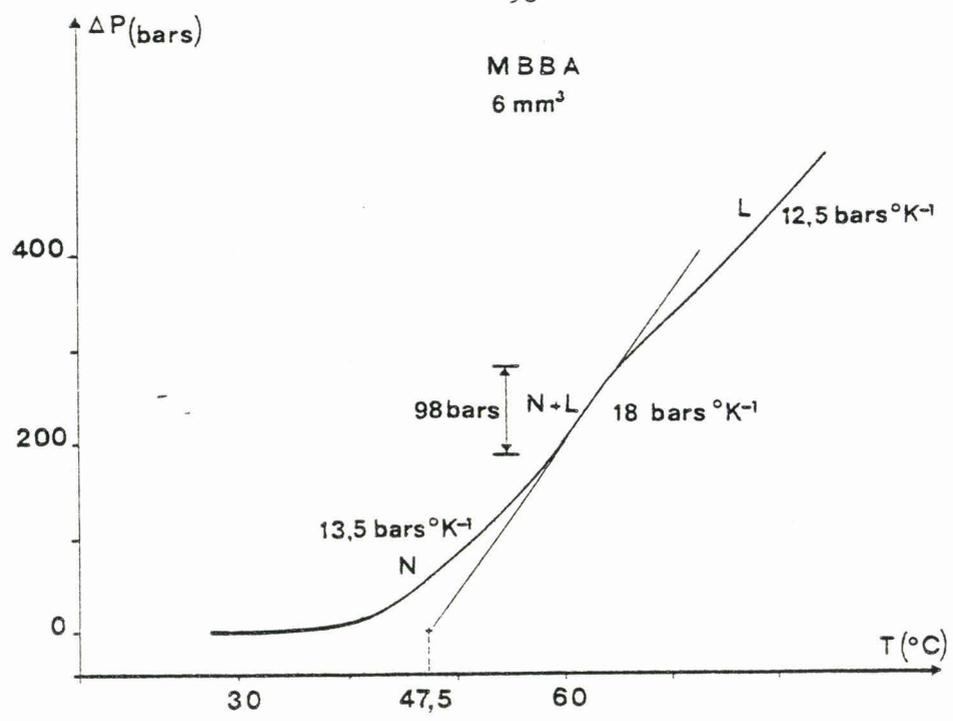
a : transition monotrope K<sub>3</sub>-K<sub>4</sub>

HBPD

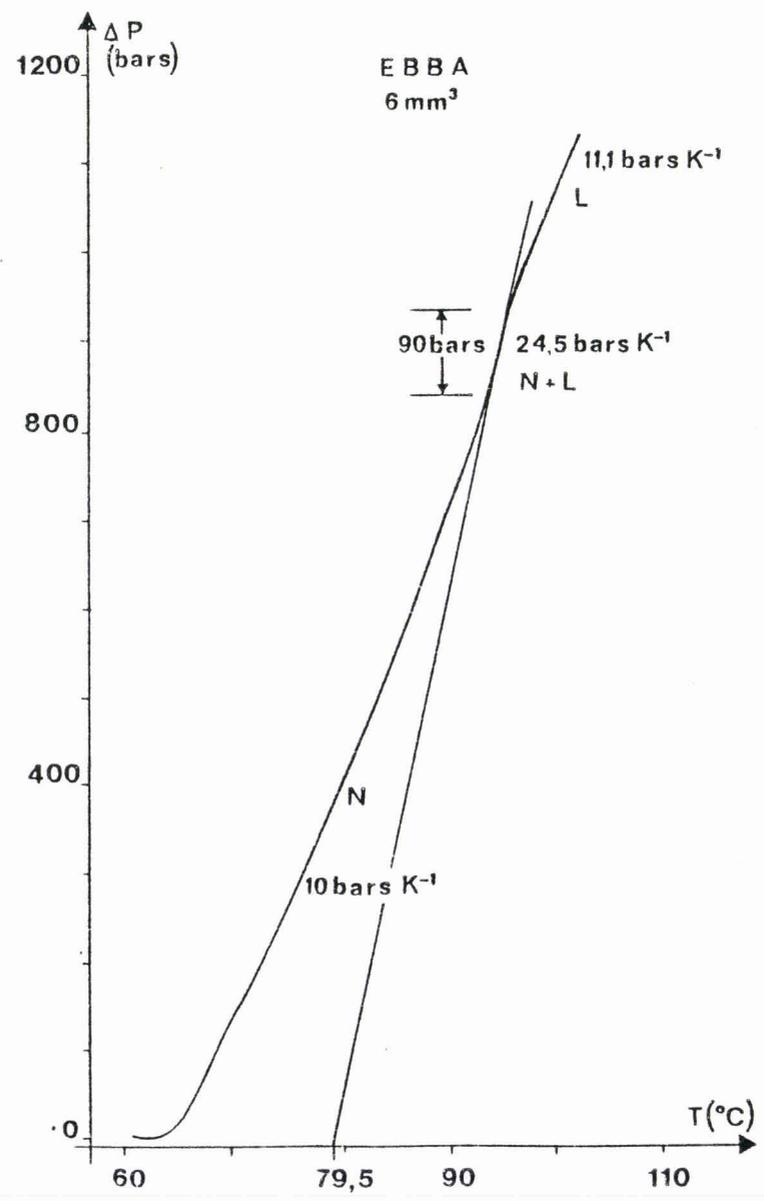
Tableau II<sub>e</sub>

PHASES	K	S <sub>G</sub>	S <sub>F</sub>	S <sub>I</sub>	S <sub>C</sub>	S <sub>A</sub>	L
Température (°C)	• 72,5	• 105	• 147	• 155	• 195	• 197	•
Coefficient de Clapeyron (bars K <sup>-1</sup> )	36	65	25	23	14	18	
Variation de volume molaire (cm <sup>3</sup> mole <sup>-1</sup> )	40,25	8.10 <sup>-4</sup>	0,016	6,6	1,16	8,72	
Pente hors transition (bars K <sup>-1</sup> )		7,6	8,8	7,3	7	10,8	10,8

TBDA



a



b

8 CB  
6 mm<sup>3</sup>

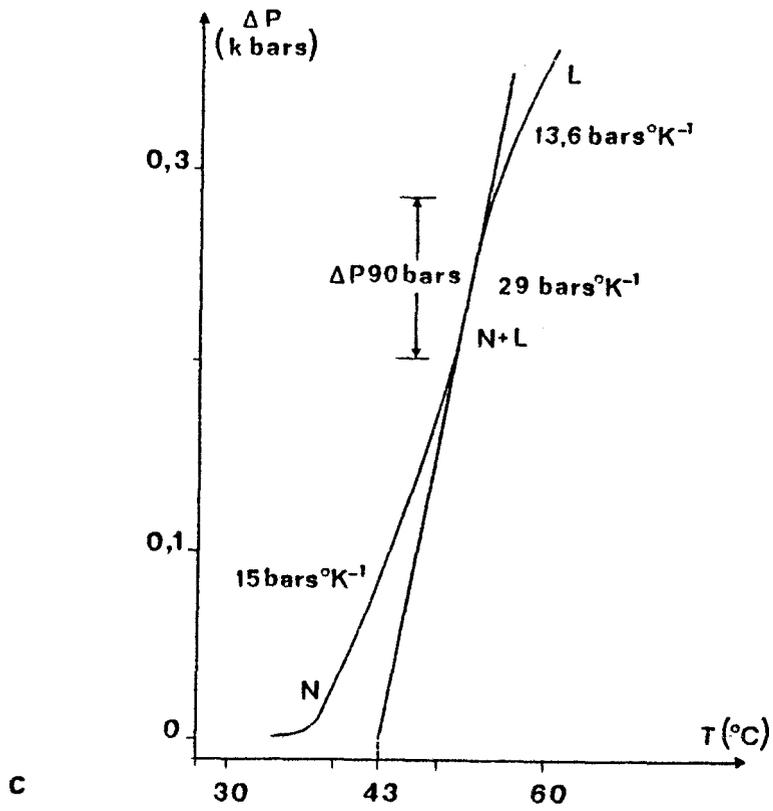


Figure 4.2 : Thermobarogrammes expérimentaux montrant, pour des échantillons de 6 mm<sup>3</sup>, la clarification de MBBA (a), EBBA (b) et 8CB (c).

Dans le cas de MBBA, les grandeurs thermodynamiques nécessaires au calcul de  $(\Delta P)_T$  à la clarification et de  $\alpha/\chi$  pour les mésophases et la phase liquide sont connus (tableau I). Dans ces calculs sont utilisées des valeurs moyennes des caractéristiques des transitions et des phases. Pour  $(\Delta P)_T$ , la différence entre la valeur expérimentale (98 bars) et calculée (50 bars) (tableau II) peut s'expliquer par l'incertitude sur les valeurs de  $\frac{\Delta V}{V}$  et  $(\frac{dP}{dT})_e$  (tableau I), mais aussi par le fait que l'expression littérale de  $(\Delta P)_T$  n'est qu'approchée. De plus, les valeurs expérimentales (13 bars  $K^{-1}$ ) et calculées (14,4 bars  $K^{-1}$ ) des pentes en phase liquide sont en bon accord (tableaux I et II).

Pour les trois composés étudiés, les valeurs expérimentales et de la littérature des températures de transition et du coefficient de Clapeyron sont aussi en bon accord (tableaux I et II). La méthode barométrique se révèle donc assez sensible.

### 3 - Miniaturisation

Les thermobarogrammes de la figure 4.3 a, b et c illustrent l'influence de la quantité de matière sur l'accroissement de pression à la transition nématique liquide de 8CB. Pour un volume de la cavité de 6 mm<sup>3</sup> (a) et 2,7 mm<sup>3</sup> (b), les transitions qui apparaissent respectivement sous 0,2 kbars et 0,94 kbars, s'accompagnent d'une augmentation de pression de 90 bars. Pour un volume de 1,2 mm<sup>3</sup>, l'accroissement de pression est de 80 bars sous 1kbar. Les pentes de ces trois thermobarogrammes sont respectivement à la transition 29 bars  $K^{-1}$ , 23 bars  $K^{-1}$  et 15 bars  $K^{-1}$ , en phase nématique 15,9 bars  $K^{-1}$ , 14,4 bars  $K^{-1}$  et 8,9 bars  $K^{-1}$ , et en phase liquide 13,6 bars  $K^{-1}$ , 15 bars  $K^{-1}$  et 7 bars  $K^{-1}$ .

Sur la figure 4.3' est représentée la courbe de variation de  $(\Delta P)_T$  en fonction du volume de la cavité (ou volume de 8CB, cf. chapitre 2, § II.D.1) calculée en prenant pour  $\alpha$  et  $\chi$  les valeurs moyennes du paragraphe précédent ; les valeurs expérimentales de  $(\Delta P)_T$  pour les trois échantillons de 8 CB utilisés sont également reportées sur cette figure. Les résultats expérimentaux concordent avec les prédictions et montrent clairement que la

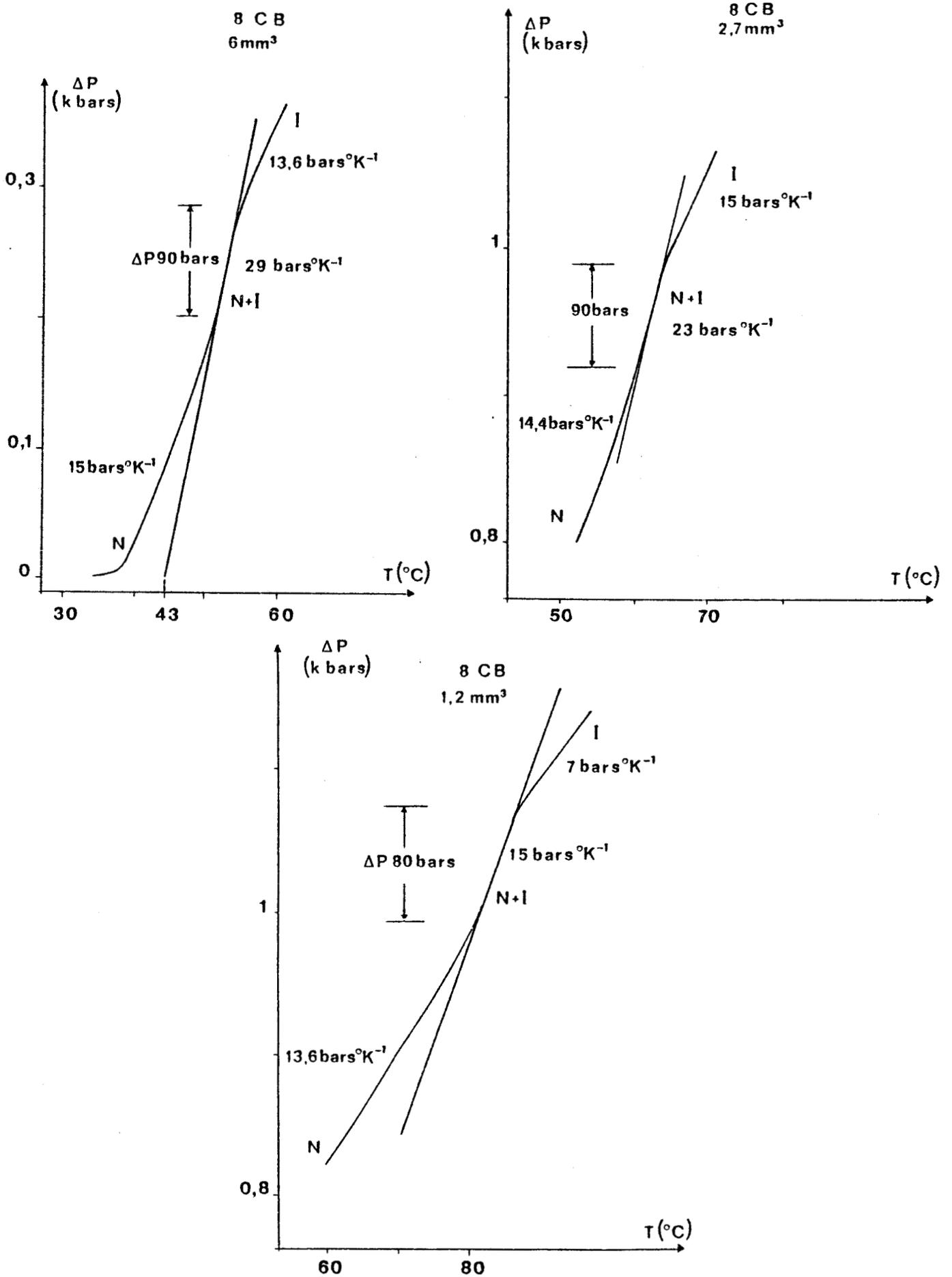


Figure 4.3 : Thermobarogrammes expérimentaux montrant la clarification de 8CB pour des échantillons enfermés dans une cellule de  $6 \text{ mm}^3$  (a),  $2,7 \text{ mm}^3$  (b) et  $1,2 \text{ mm}^3$  (c).

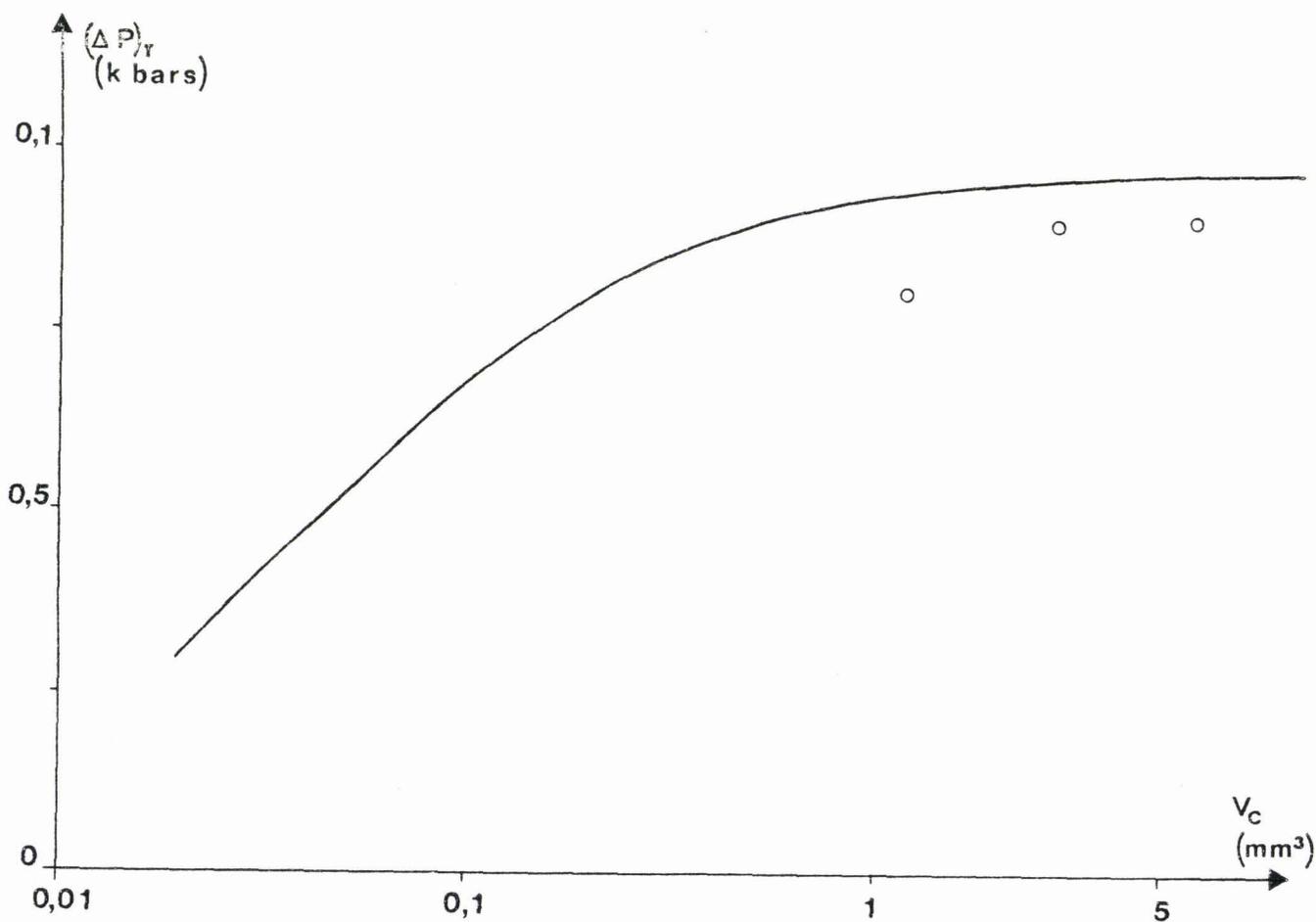


Figure 4.3' : Variation de l'accroissement de pression à la clarification de 8CB en fonction du volume de la cavité :

Traits pleins : courbe calculée

○ : valeurs expérimentales.

miniaturisation est possible. La différence entre la valeur calculée et les valeurs expérimentales de  $(\Delta P)_T$  s'explique, outre par les raisons évoquées au paragraphe précédent, par le fait que la transition n'apparaît pas toujours sous la même pression.

#### 4 - Polymorphisme

Le thermobarogramme de la figure 4.4 d'un échantillon de 8 CB dans une cavité de  $6 \text{ mm}^3$ , montre successivement les transitions cristal-smectique A, smectique A-nématique et nématique-liquide. Ces transformations apparaissent respectivement à  $20^\circ\text{C}$  sous 0 bar,  $40^\circ\text{C}$  sous 390 bars et  $65^\circ\text{C}$  sous 760 bars, et s'accompagnent d'augmentations de pression respectivement de 160 bars, 22 bars et 90 bars. Les pentes aux transitions  $K-S_A$  et  $N-I$  sont  $49 \text{ bars K}^{-1}$  et  $23,2 \text{ bars K}^{-1}$ . La température de clarification extrapolée à pression atmosphérique est de  $36^\circ\text{C}$ . La portion de courbe relative à la transition  $S_A-N$  est très courte et le coefficient de Clapeyron ne peut en être déduit. Cette courbe d'équilibre peut être obtenue de façon approchée en joignant par une ligne droite le point de transition à pression atmosphérique et le milieu de la portion de courbe relative à la transition ; la pente de cette courbe d'équilibre est  $48 \text{ bars K}^{-1}$  et concorde avec les valeurs de la littérature (cf. tableaux I et II). Les pentes hors transition sont respectivement en phase smectique A, nématique et liquide égales à  $14 \text{ bars K}^{-1}$ ,  $14,9 \text{ bars K}^{-1}$  et  $11,3 \text{ bars K}^{-1}$  ; ces valeurs sont reportées dans le tableau II.

Un ordre de grandeur de  $(\Delta P)_T$  à la transition  $S_A-N$  calculée pour une valeur approchée de  $\alpha$  ( $8,3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ) est  $11,3 \text{ bars}$  et en accord avec la valeur expérimentale (22 bars) (tableau II). Bien que la variation de volume à la transition soit faible, l'accroissement de pression est suffisant pour être détecté. Enfin avec l'appareillage utilisé, il semble difficile de détecter avec précision des variations de pression inférieures à 15 bars ; c'est cette limite que nous adoptons comme limite de sensibilité.

L'observation de la figure 4.4 montre que le métabolémètre convient pour détecter le polymorphisme par enregistrement successif sur un même thermobarogramme de plusieurs transitions. La figure 4.5 illustre l'accord de nos résultats obtenus sur 8 CB avec ceux des différents auteurs.

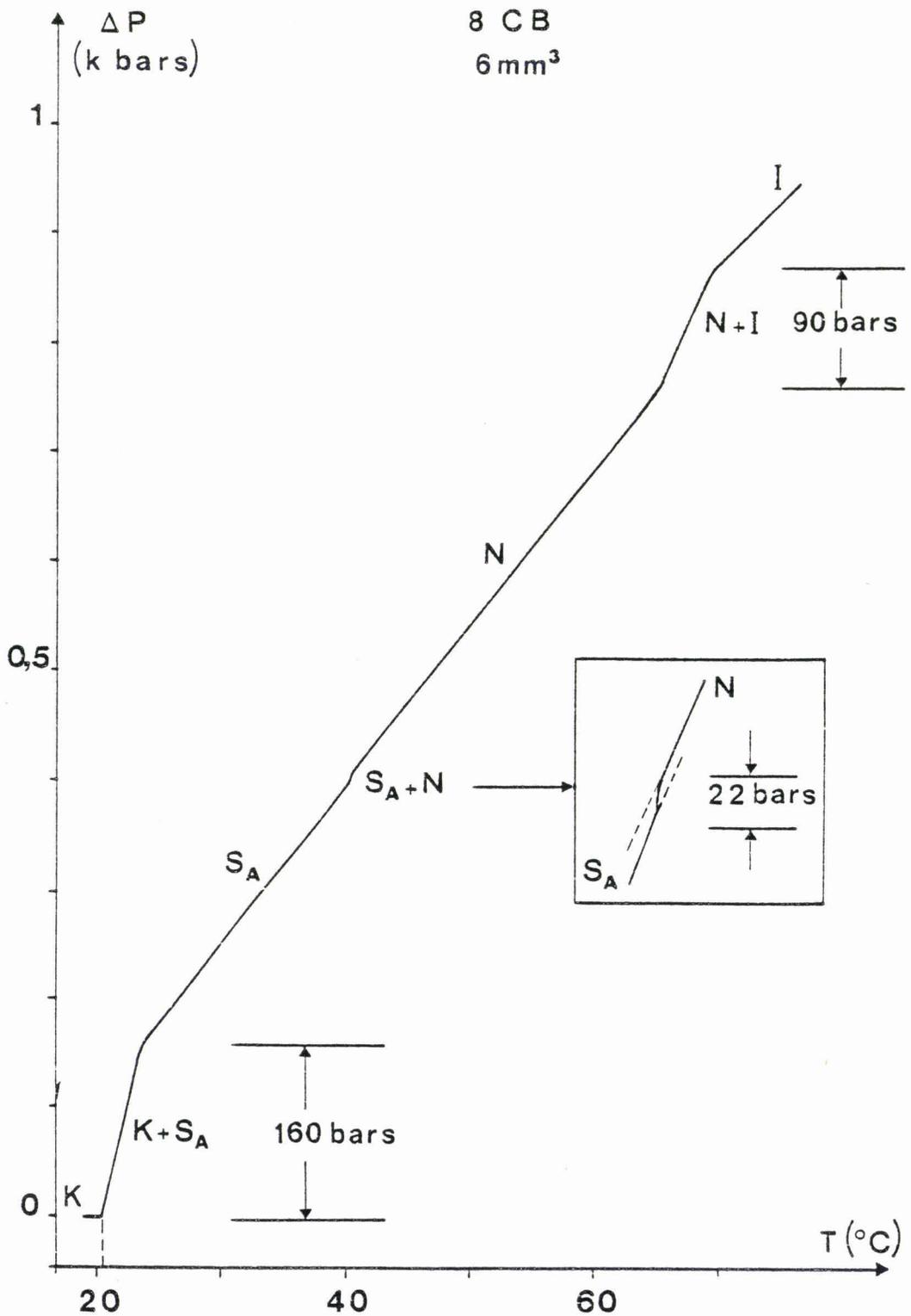


Figure 4.4 : Thermobarogramme expérimental montrant successivement, pour un échantillon de 6 mm<sup>3</sup>, la fusion, la transition smectique A-nématique et la clarification de 8CB.

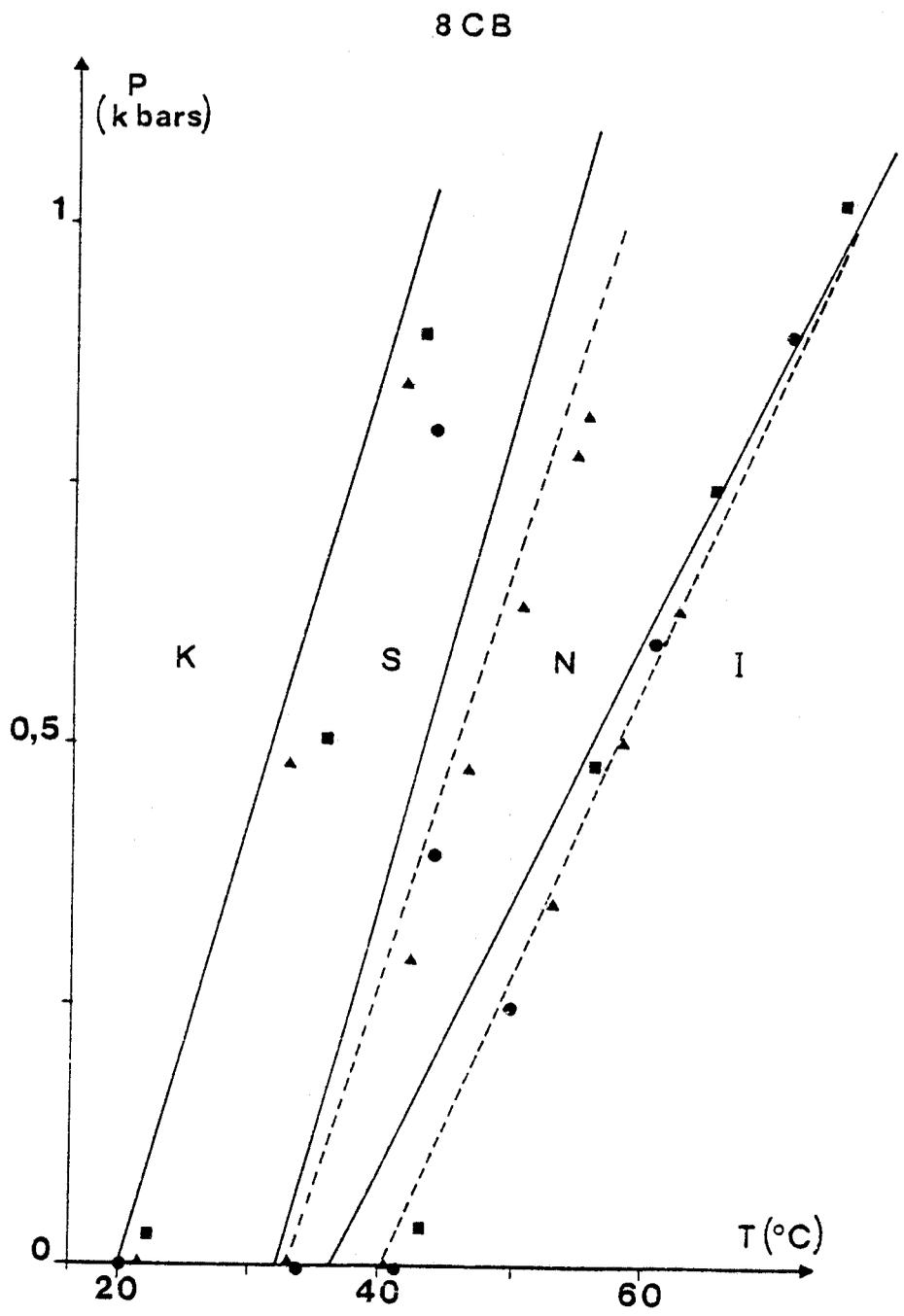


Figure 4.5 : Diagramme de phase pression-température de 8CB :

- Cladis, Bogardus, Aadsen [57]
- ▲ Shashidhar, Venkatesh [118]
- Liebert et Daniels [56]
- Traits pointillés : Wallis, Roy [119]
- Traits pleins : Métabolémètre.

## 5 - Exploitation de la méthode

### Etude de TBDA

Le volume de matière utilisée pour les études des transitions  $S_F-S_I$ ,  $S_I-S_C$ ,  $S_C-S_A$  et  $S_A-L$  est de  $6 \text{ mm}^3$  ; il est de  $2,5 \text{ mm}^3$  pour les autres études. Trois exemples de thermobarogrammes de TBDA sont présentés figures 4.6, 4.7 et 4.8. Aux transitions  $K-S_G$ ,  $S_I-S_C$ ,  $S_C-S_A$  et  $S_A-L$ , de très nets accroissements de pression apparaissent, caractéristiques de transitions du premier ordre. Mais de tels accroissements de pression ne sont pas détectés aux transitions  $S_G-S_F$  et  $S_F-S_I$  ; il y apparaît simplement de faibles changements de pente relatifs aux valeurs différentes que prennent les coefficients de dilatation thermique  $\alpha$  et de compressibilité isotherme  $\chi$  de part et d'autre de la transition. Pour ces transitions, la variation de volume est inférieure à  $10^{-2} \%$ , valeur minimale détectable au métabolémètre (cf. § 4). Ces transformations sont, sinon du second ordre comme le proposent Benattar et coll. [131] pour la transition  $S_C-S_F$ , tout au moins très faiblement du premier ordre [40]. Il est à remarquer, qu'avec le métabolémètre, la transition  $S_C-S_F$  est détectée sur environ  $2,5 \text{ mm}^3$  de produit, alors que  $25 \text{ mm}^3$  ont été nécessaires dans les études calorimétriques effectuées par Wiegeleben et Demus pour mesurer une variation d'enthalpie à la transition de  $0,0005 \text{ kcal mole}^{-1}$ .

Le thermobarogramme de la figure 4.8 montre que les transitions  $S_C-S_A$  et  $S_A-L$ , bien que très proches l'une de l'autre sont très facilement observables. La courbe (b) de la figure 4.6 représente un enregistrement effectué lors d'un refroidissement. La surfusion de la phase  $S_G$  et la cristallisation y sont observables. Au début de la cristallisation, un dégagement important de chaleur quasi instantané, fait chuter la pression de 150 bars. La température de cristallisation à pression atmosphérique est de  $59^\circ\text{C}$  et coïncide avec la valeur obtenue par J.J. Benattar [129] par observations microscopiques :  $60^\circ\text{C}$ .

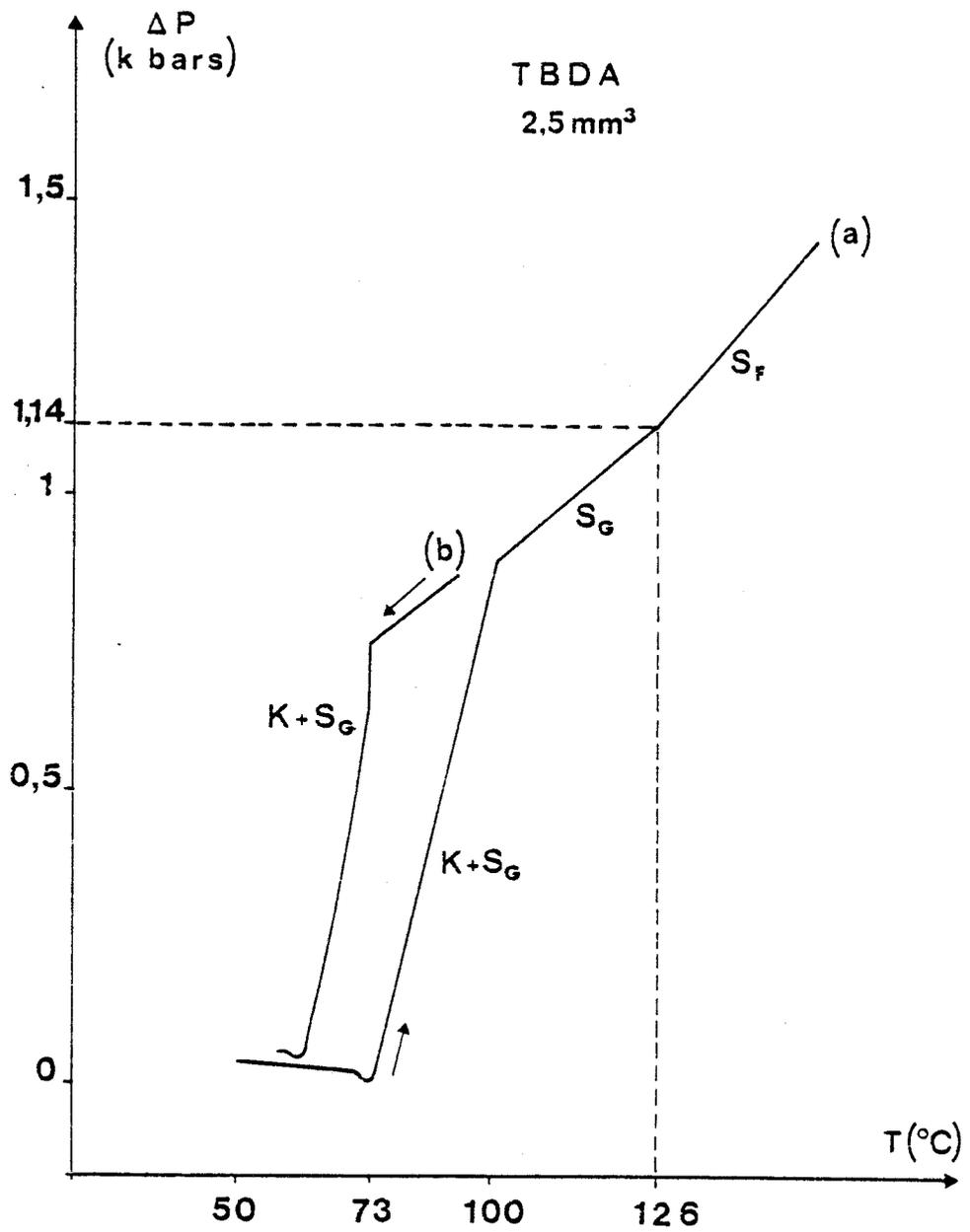


Figure 4.6 : Thermobarogrammes expérimentaux montrant, pour un échantillon de 2,5 mm<sup>3</sup>, les transitions K-S<sub>G</sub> et S<sub>G</sub>-S<sub>F</sub>, obtenues au chauffage (courbe a) et la transition K-S<sub>G</sub>, obtenue au refroidissement (courbe b) de TBDA.

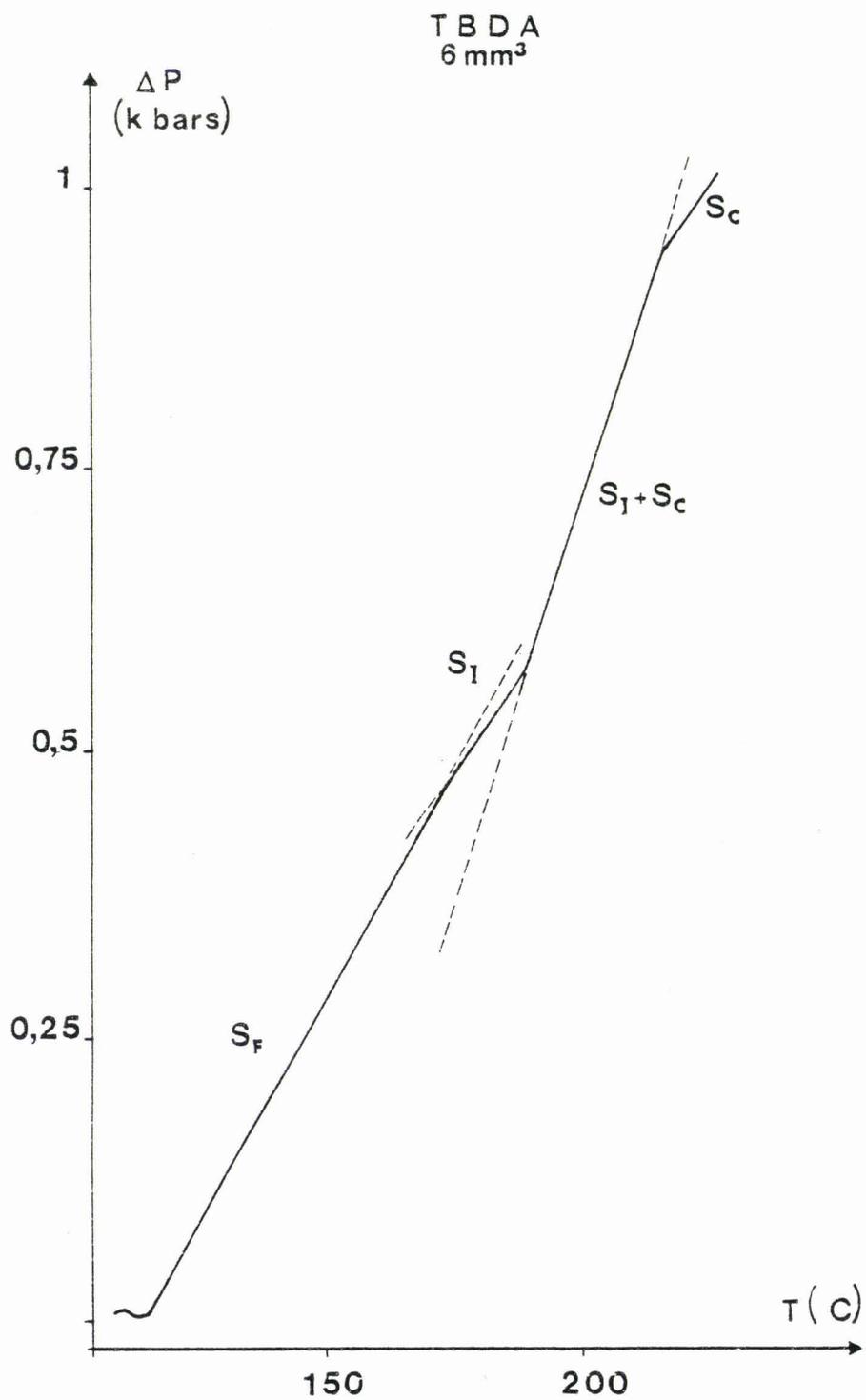


Figure 4.7 : Thermobarogramme expérimental, obtenu au chauffage, montrant, pour un échantillon de  $6 \text{ mm}^3$ , les transitions  $S_F$ - $S_I$  et  $S_I$ - $S_C$  de TBDA.

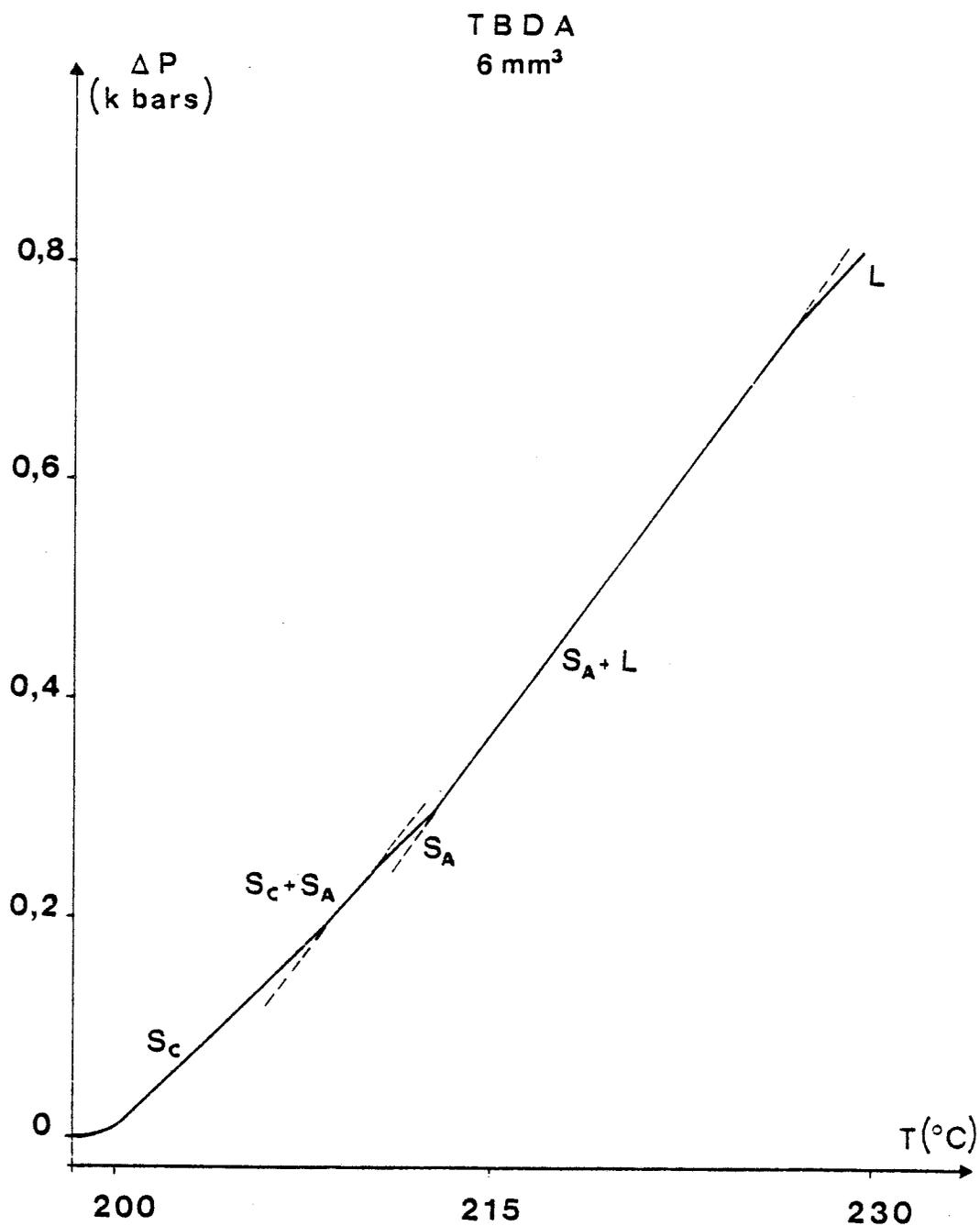


Figure 4.8 : Thermobarogramme expérimental, obtenu au chauffage, montrant, pour un échantillon de 6 mm<sup>3</sup>, les transitions  $S_c - S_A$  et  $S_A - L$  de TBDA.

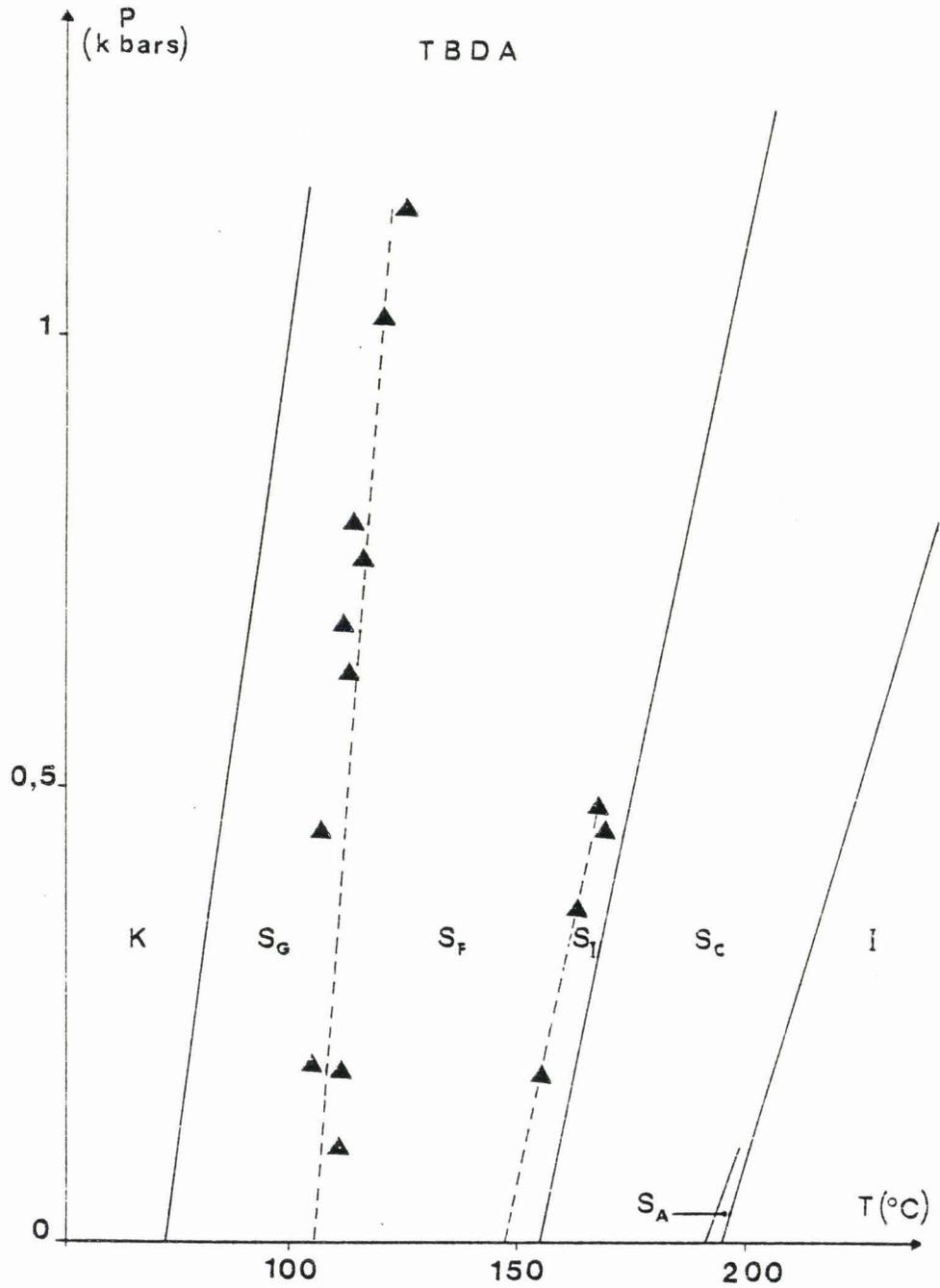


Figure 4.9 : Diagramme de phase pression-température de TBDA :

Traits pleins : courbes d'équilibre tracées en utilisant des valeurs moyennes pour les coefficients de Clapeyron et pour les températures de transitions à pression atmosphérique.

▲ : températures de transitions sous pression (mesurées au changement de pente sur les thermobarogrammes).

Le diagramme (P-T) est donné figure 4.9 ; pour les transitions du premier ordre, les courbes d'équilibre, supposées rectilignes sont tracées en utilisant des valeurs moyennes des coefficients de Clapeyron et des températures de transition à pression atmosphérique obtenues à partir de plusieurs thermobarogrammes. Pour les autres transitions, les courbes d'équilibre sont tracées à partir de différentes valeurs de la température de transition sous différentes pressions (mesurées au changement de pente) données par des mesures effectuées avec des remplissages différents. Les domaines de température de stabilité des phases  $S_G$  et  $S_A$  diminuent lorsque la pression augmente, mais il n'est pas possible, compte tenu de la précision des mesures, d'affirmer avec certitude l'existence de points triples. Pour chaque transformation, la température de transition, la pente de la courbe d'équilibre (figure 4.9) et la variation de volume calculée à partir de la relation de Clapeyron en utilisant les données de Wiegeleben et Demus [40] sont reportées dans le tableau II. Les valeurs de la pente  $\alpha/\chi$  en dehors d'une transition sont aussi reportées dans le tableau II.

#### Etude de HBPD

Le volume de produit utilisé dans ces études est de  $2,5 \text{ mm}^3$ . Les figures 4.10, 4.11 et 4.12 présentent des thermobarogrammes montrant les transitions entre les phases cristalline et smectique de HBPD. Les deux dernières transitions ( $S_G$ -N et N-L) n'ont pu être étudiées car leur observation sous pression exigerait des températures supérieures à la température limite de fonctionnement du métabolémètre. Sur le thermobarogramme de la figure 4.10, la dilatation de la phase cristalline  $K_1$  est observable jusqu'à 1,15 kbars ; la pente du thermobarogramme en phase  $K_1$  est voisine de  $16,7 \text{ bars} \cdot \text{K}^{-1}$  ; ceci montre que le métabolémètre donne accès au rapport  $\alpha/\chi$ , non seulement dans le cas des phases fluides (cf. § 1 à 4) mais aussi dans le cas des phases cristallines.

Sur le thermobarogramme de la figure 4.11 b obtenu au refroidissement est observable un changement de pente à  $153^\circ\text{C}$  sous 430 bars, correspondant à la transition  $K_4$ - $K_3$ . Cette transition est faiblement exothermique (tableau I) et il est normal de ne pouvoir détecter d'accroissement de pression dû au changement de phase (cf. chap. 2 § II.D.3). La transition  $K_3$ - $K_2$  a lieu, sous la pression atmosphérique à  $121^\circ\text{C}$  ; ces résultats concordent avec les observations de Barall II E.M. et coll. [127] (cf. § I.A).

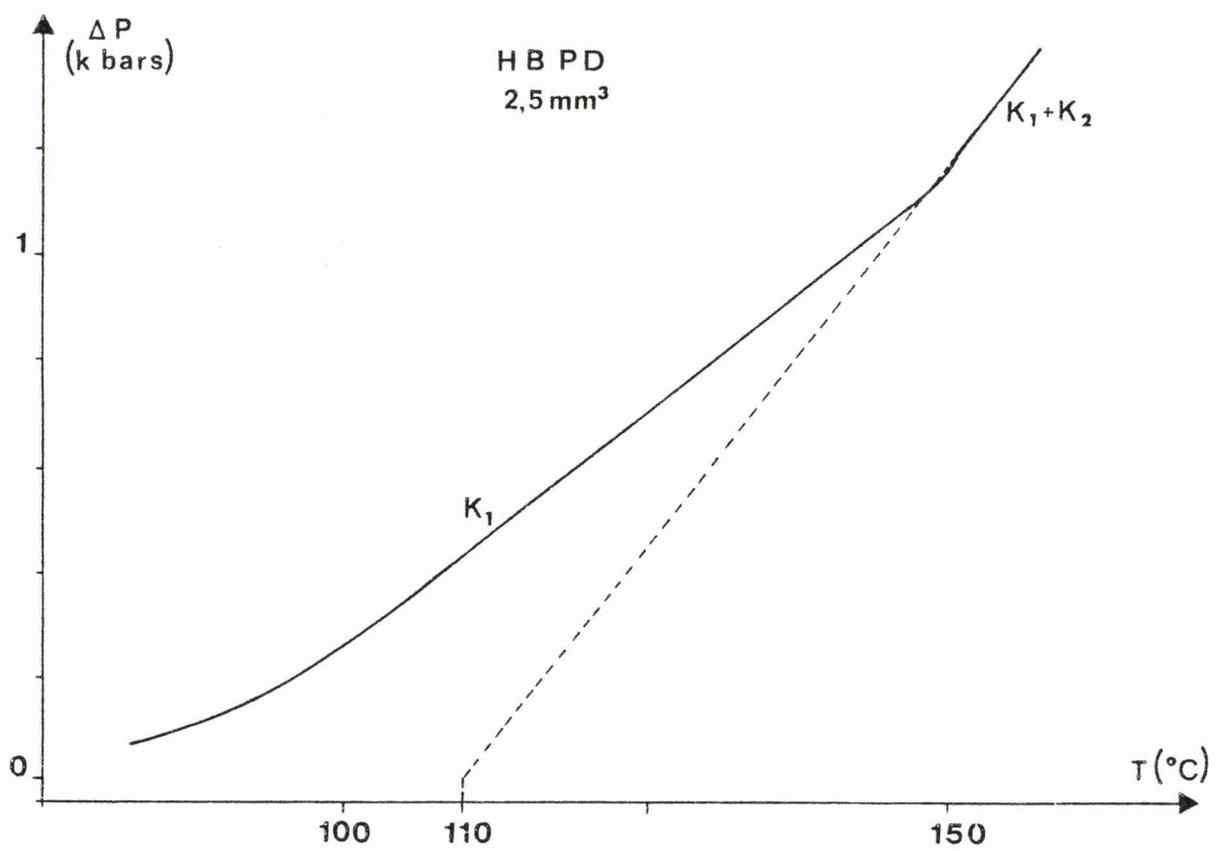


Figure 4.10 : Thermobarogramme expérimental, obtenu au chauffage, montrant, pour un échantillon de 2,5 mm<sup>3</sup>, la transition  $K_1-K_2$  de HBPD.

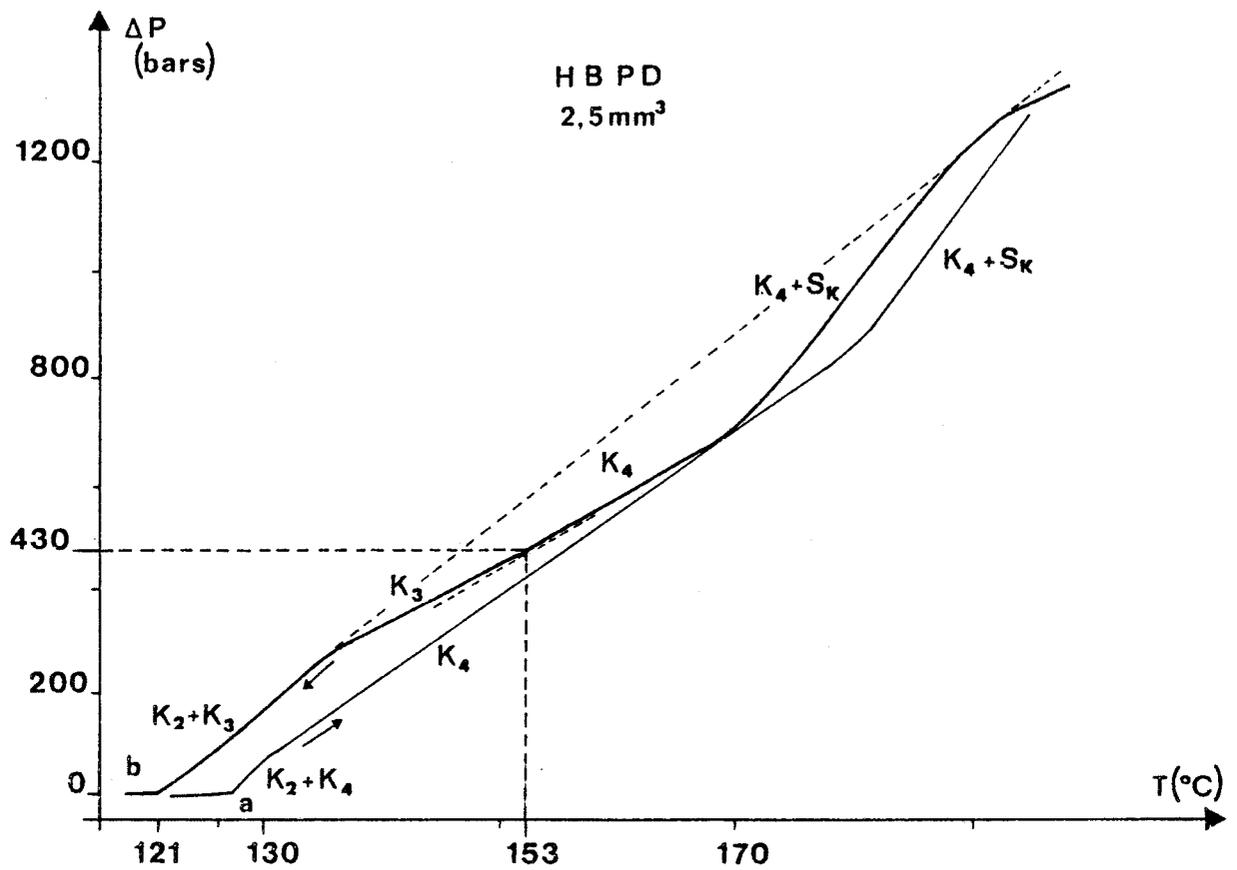


Figure 4.11 : Thermobarogramme expérimental, montrant, pour un échantillon de 2,5 mm<sup>3</sup>, les transitions  $K_2-K_4$  et  $K_4-S_K$  obtenues au chauffage (courbe a) et les transitions  $K_2-K_3$ ,  $K_3-K_4$  et  $K_4-S_K$  obtenues au refroidissement (courbe b) de HBPD.

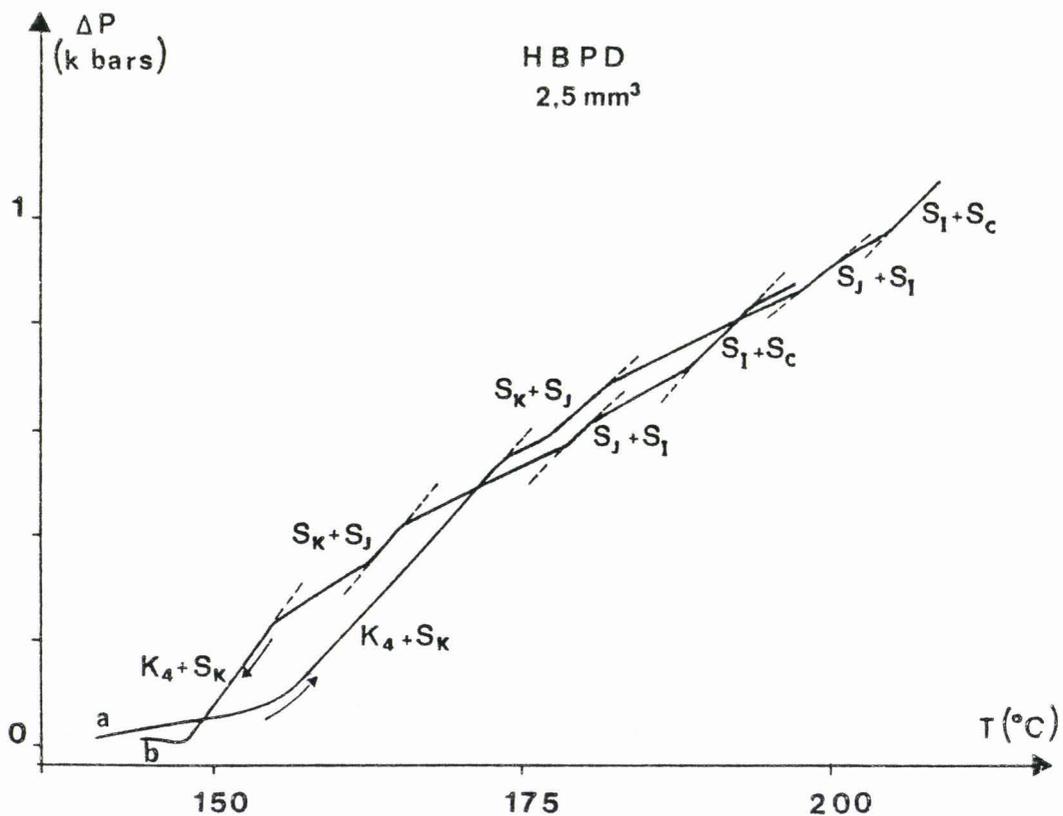


Figure 4.12 : Thermobarogramme expérimental obtenu au chauffage (courbe a) et au refroidissement (courbe b) montrant les transitions  $K_4-S_K$ ,  $S_K-S_J$ ,  $S_J-S_I$  et  $S_I-S_C$  pour un échantillon de 2,5 mm<sup>3</sup> de HBPD.

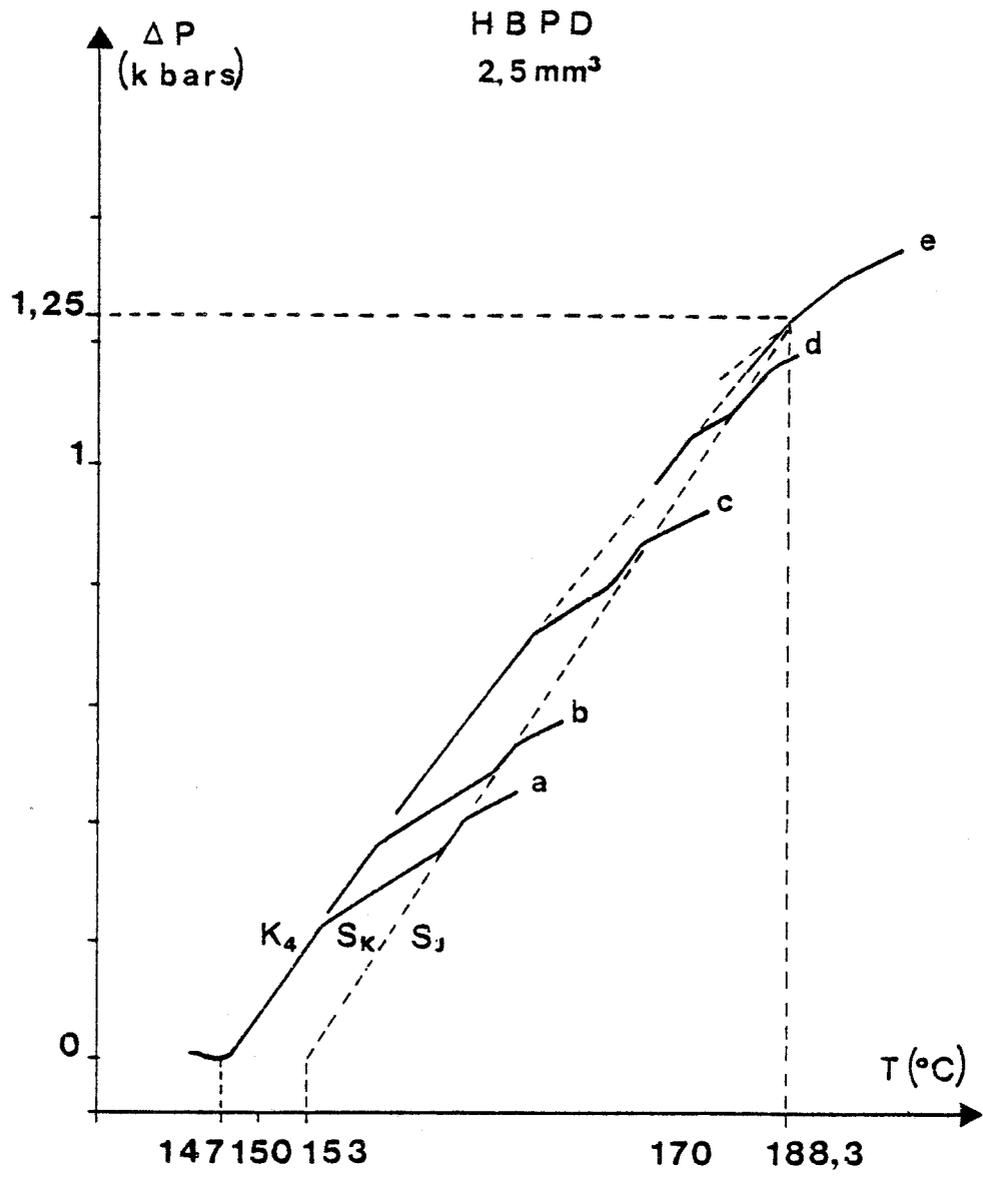


Figure 4.13 : Thermobarogrammes expérimentaux obtenus pour des remplissages de la cavité effectués dans des conditions initiales de pression et de température différentes montrant :  
 courbes a, b, c et d les transitions  $K_4-S_K$  et  $S_K-S_J$  sous pression et, courbe e, le point triple  $K_2-K_4-S_J$ .

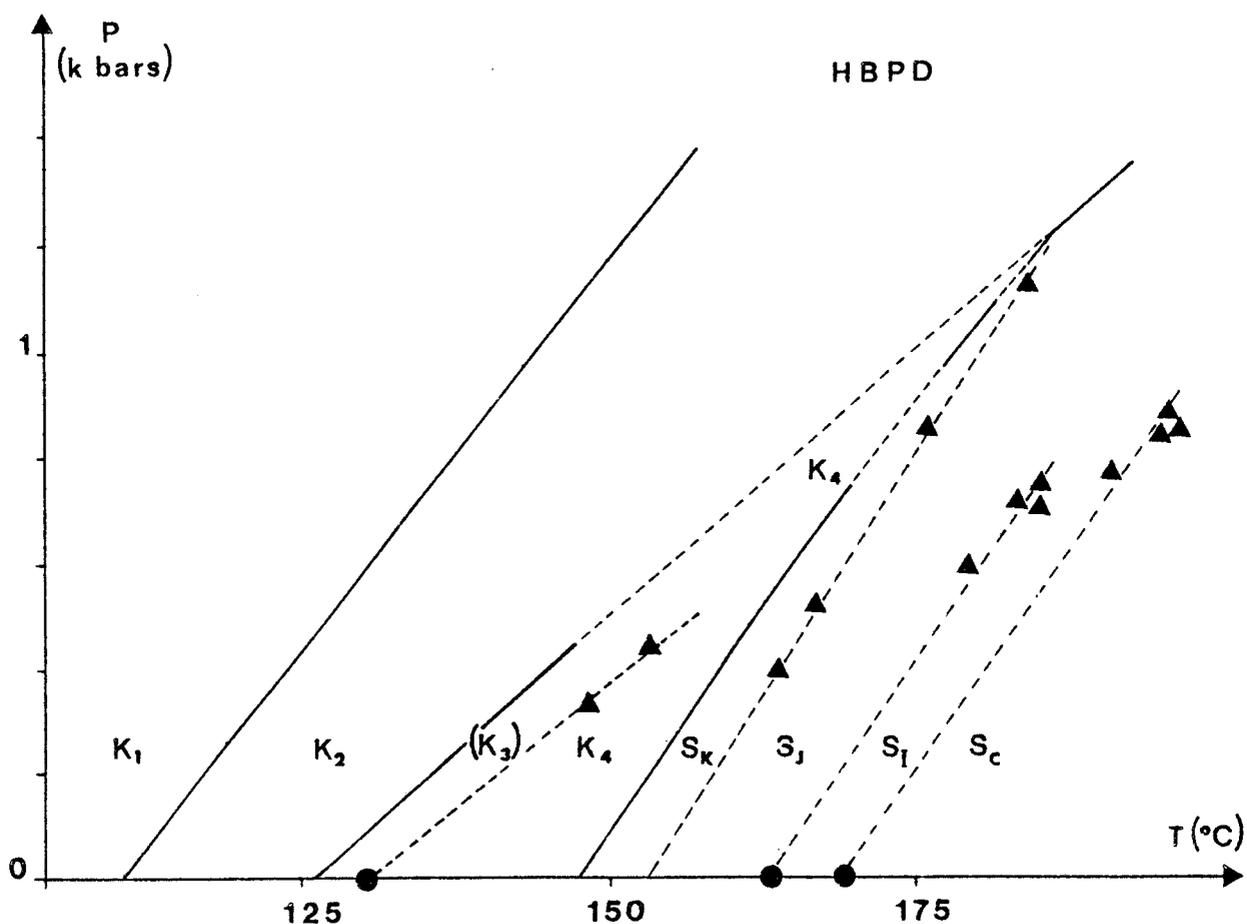


Figure 4.14 : Diagramme de phase pression température de HBPD

● : Wiegeleben, Demus [40]

▲ : Température de transition sous pression relevée au milieu de la courbe d'équilibre des thermobarogrammes.

traits pleins : courbes d'équilibre tracées en utilisant des valeurs moyennes pour les coefficients de Clapeyron et pour les températures de transitions à pression atmosphérique des thermobarogrammes.

Sur la figure 4.12, les transitions  $S_J-S_I$  et  $S_I-S_C$ , non détectées sous pression par Spratte et coll. [54] sont ici très aisément observables. Pour ces deux transitions, les variations de volume molaire, calculées à partir de la relation de Clapeyron, en utilisant les données de Spratte pour les températures de transition et les coefficients de Clapeyron sont reportées dans le Tableau II.

Sur la figure 4.13 sont représentés plusieurs enregistrements obtenus au refroidissement\* pour des pressions différentes relatives aux phases  $K_4$ ,  $S_K$  et  $S_J$ . Sur les courbes a, b, c et d, trois changements de pentes sont observables correspondant aux deux transitions successives  $K_4-S_K$  et  $S_K-S_J$ . Le domaine de température de stabilité de la phase  $S_K$  disparaît sous pression. Sur la courbe e, seuls deux changements de pentes sont détectables ; le report sur le diagramme (P-T) (figure 4.14) nous permet d'interpréter le premier changement de pente par la présence d'un point triple ( $K_2-K_4-S_J$ ) à  $188^\circ\text{C}$  et 1250 bars (voir aussi figure 4.11.b). Le second changement de pente correspond à la fin de la transition  $K_2-S_J$ . Le second point triple ( $K_4-S_K-S_J$ ) est détectable sous une pression et à une température légèrement inférieures au premier. L'ensemble du diagramme (P-T) est en parfait accord avec celui proposé par Spratte et coll. [54] ; particulièrement, Spratte détecte un point triple ( $K_2-K_4-S_J$ ) sous 1140 bars à  $188^\circ\text{C}$  et un autre ( $K_4-S_K-S_J$ ) à une pression et température légèrement plus basses. De plus, la courbe d'équilibre de la transition monotrope  $K_3-K_4$  est déterminée. Les valeurs des pentes des courbes d'équilibre et des températures de transition à pression atmosphérique de la figure 4.14 ainsi que les valeurs des pentes en dehors des transitions sont reportées dans le tableau II. La variation de volume à la pression atmosphérique de la transition monotrope  $K_3-K_4$ , calculée en utilisant les données de Barail II E.M pour la température et la variation d'enthalpie à la transition est également reportée dans le tableau II.

---

\* La justification de l'exploitation des thermobarogrammes obtenus au refroidissement plutôt que de ceux obtenus au chauffage est donnée au paragraphe suivant.

## C - DISCUSSION

### 1 - Variations de volume et d'enthalpie molaires

Dans le cas des composés utilisés dans les études préliminaires (MBBA, EBBA et 8CB) les variations relatives de volume et les variations d'enthalpie molaires aux transitions N-L peuvent être calculées à partir des relations (6) et (7) en utilisant les données des thermobarogrammes obtenus pour un volume de mésogène de  $6 \text{ mm}^3$  (volume optimal). En utilisant des valeurs moyennes pour la masse volumique  $\rho$  ( $1 \text{ g cm}^{-3}$ ) et pour le coefficient de dilatation thermique ( $8,3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ) les variations relatives de volume sont respectivement pour les trois composés 0,1 %, 0,2 % et 0,27 % et la variation d'enthalpie molaire 0,035 kcal/mole, 0,103 kcal/mole et 0,166 kcal/mole. L'ordre de grandeur de ces valeurs correspond aux valeurs de la littérature (qui d'ailleurs sont très imprécises) (tableau I).

Dans le cas de HBPD, un ordre de grandeur des variations d'enthalpie molaire aux transitions  $S_J-S_I$  et  $S_I-S_C$  peut être calculé à partir des variations de pression mesurées sur les thermobarogrammes obtenus au refroidissement (justification au paragraphe suivant) - respectivement 45 bars et 134 bars - en prenant pour  $\alpha$  et  $\rho$  les mêmes valeurs que précédemment ; elles sont reportées dans le tableau II. La variation d'enthalpie molaire globale pour les deux transitions est  $0,664 \text{ kcal mole}^{-1}$ , valeur proche de celle donnée par Spratte [54] ( $0,76 \text{ kcal mole}^{-1}$ ).

### 2 - Précision des mesures

Dans toutes les expériences précédentes, la température qui est relevée est celle du four (cf. chap. 3 § II.D) ce qui entraîne l'existence d'une différence de température entre la sonde et la cellule de mesure, fonction croissante de la vitesse de chauffage. Dans le cas des thermobarogrammes des figures 4.3 a, b et c, la vitesse de chauffage a été choisie, faible (courbe a), moyenne (courbe b) et importante (courbe c). Pour les faibles vitesses de chauffe, les valeurs expérimentales des pentes des courbes d'équilibre ( $29 \text{ bars } ^\circ\text{K}^{-1}$ ) concordent avec les valeurs de la littérature (tableau I)

et l'extrapolation à la pression atmosphérique de la température de transition donne une valeur (43°C) en accord avec celles de la littérature. Pour des vitesses de chauffe plus importantes, la pente des courbes d'équilibre décroît et la valeur de la température extrapolée à la pression atmosphérique est alors trop faible ; mais l'importance du phénomène est toujours le même et les études qualitatives restent possibles.

Dans le cas de la figure 4.12 des différences existent entre les données obtenues au chauffage ou au refroidissement pour les températures de transitions et les pentes des courbes d'équilibre. Or les observations de Barall montrent que, pour les transitions  $K_4-S_K$ ,  $S_K-S_J$ ,  $S_J-S_I$  et  $S_I-S_C$ , il n'existe qu'une très faible différence entre les températures de transitions observées au chauffage ou au refroidissement. Les différences observées sur la figure 4.12 sont donc essentiellement dues aux différences des températures qui ne sont pas identiques au chauffage et au refroidissement. De plus, la vitesse de refroidissement (environ 1°C/mn) est plus faible que la vitesse de chauffage (environ 5°C/mn) : les transitions sont plus clairement détectables au refroidissement qu'au chauffage et les enregistrements plus précis. C'est pourquoi c'est uniquement à partir de thermobarogrammes de refroidissement qu'a été tracée la figure 4.13 et qu'ont été calculés les  $\Delta H$  des transitions  $S_J-S_I$  et  $S_I-S_C$ .

3 - Transitions de phases à variation de volume négative

Pour HBPD, certains résultats sont en désaccord avec les résultats obtenus par Demus et coll. [126], en effet, ceux-ci trouvent, par des mesures de densité une variation négative de volume au chauffage ( $-1,5 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$  à la transition  $S_J-S_I$ . En dehors des phénomènes de rentrance, une seule autre transition s'accompagnant d'une variation négative de volume au chauffage donnée par Demus [126] est connue :  $-2,9 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$  pour la transition  $S_2-S_B$  du bis - [4'-n-octyloxybenzylidène] - 1-4 phenylenediamine ; mais Spratte et coll. [54] observent un accroissement de volume ( $0,35 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$ ). Il semble donc que, pour les mésogènes, en dehors des phénomènes de rentrance, aucune transition s'accompagnant d'une variation de volume négative au chauffage ne soit connue à ce jour.

## II - MELANGES BINAIRES DE MESOGENES

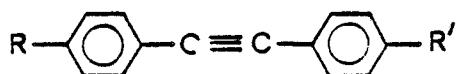
L'objet des études rapportées ci-après est de vérifier les prédictions relatives aux thermobarogrammes de mélanges (chap. 2 § II.C) puis d'utiliser la méthode barométrique pour la mise en évidence d'une phase intermédiaire.

### A - CAS D'UN MELANGE BINAIRE CONNU

Le but de ce paragraphe est de montrer, qu'à partir de thermobarogrammes de mélanges, il est possible de retrouver l'allure d'un diagramme de phase isobare ; une grande précision sur les températures de transition n'est donc pas recherchée.

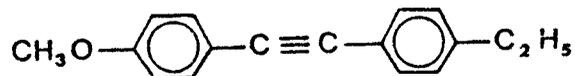
#### 1 - Choix des composés

Les composés choisis doivent être disponibles en quantité suffisante pour effectuer, si nécessaire, plusieurs manipulations. De plus, le travail est facilité si leurs températures de transitions sont proches de la température ambiante. Afin de simplifier l'interprétation des thermobarogrammes, il est aussi intéressant de choisir des composés présentant une seule mésophase. Des tolanes [132], dont la formule chimique générale est

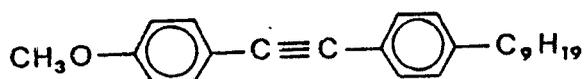


conviennent.

Parmi les différents couples possibles de ces corps, a été choisi le couple 4-méthoxy-4'-éthyltolane (MET)



4-méthoxy-4'-nonyl-tolane (MNT)



synthétisés par Malthête et Leclercq [132] et dont les caractéristiques sont rappelées dans le tableau III. Le diagramme binaire de ces deux corps a déjà été étudié [133]. La température de la transition virtuelle nématique-liquide de MET est déterminée par la méthode de la gouttelette [136] ; les autres températures de transitions sont déterminées par la méthode de contact [41]. Les concentrations au point eutectique et à l'intersection du fuseau et de la courbe de solubilité des cristaux de MET sont des valeurs calculées [137].

Le diagramme binaire présente :

- une température d'eutexie supérieure à la température ambiante (valeur expérimentale de  $T_E = 32,5^\circ\text{C}$ ),
- pour les faibles concentrations en MET, une dissolution des cristaux dans le nématique sur une plage de température importante ( $\approx 10^\circ\text{C}$ ),
- une plage de température d'existence de la phase nématique suffisante,
- un fuseau (ensemble des courbes d'équilibre des phases nématique et liquide) qui coupe la courbe de solubilité des cristaux de MET pour une concentration en moles de MET dans le mélange de 50 % (valeur calculée) à une température de  $43,4^\circ\text{C}$  (valeur expérimentale) et qui met en évidence une température de clarification virtuelle de MET (valeur expérimentale :  $34,6^\circ\text{C}$  ; valeur calculée comprise entre  $23,2^\circ\text{C}$  et  $40,6^\circ\text{C}$ ).

## 2 - Choix des concentrations étudiées

Outre les deux composés purs, des mélanges de différentes concentrations sont étudiés :

+ voisine de 10 % (en masse) de MET pour observer la succession

- fusion de l'eutectique,
- dissolution des cristaux de MNT dans la phase nématique,
- dilatation de la phase nématique,
- traversée du fuseau,
- dilatation de la phase liquide

+ voisine de 70 % (en masse) de MET pour observer la succession

- fusion de l'eutectique,
- dissolution des cristaux de MET dans la phase nématique,
- transformation N-L,
- dissolution de l'excès des cristaux de MET dans le liquide,
- dilatation du liquide.

TABLEAU III :

CARACTERISTIQUES DE TRANSITIONS RELEVÉES DANS LA LITTÉRATURE DES

Méthoxy éthyl tolane MET (Tableau III<sub>a</sub>)  
 Méthoxy nonyl tolane MNT (Tableau III<sub>b</sub>)  
 Téréphtal bis amino cinnamate de 1-méthyl - heptanol MHTAC (Tableau III<sub>c</sub>)

Tableau III<sub>a</sub>

PHASES	K	N	I	REFERENCES
Température (°C)	• 72,5	• (34,6) <sup>a</sup>	•	132 133
Variation d'enthalpie molaire (kcal mole <sup>-1</sup> )	5,62	0,17 <sup>a</sup>		134 133

a : transition virtuelle

MET

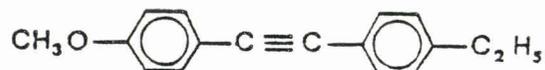


Tableau III<sub>b</sub>

PHASES	K	N	L	REFERENCES
Température (°C)	• 41 • 43,4	• 53,5 • 54,5	•	132 133
Variation d'enthalpie molaire (kcal mole <sup>-1</sup> )	7,45	0,214		132
Coefficient de Clapeyron (bars K <sup>-1</sup> )	43,5	41,6		135
Variation de volume molaire (cm <sup>3</sup> mole <sup>-1</sup> )	22,8	0,65		135

MNT

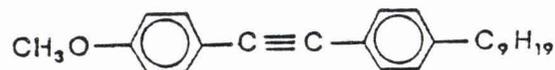
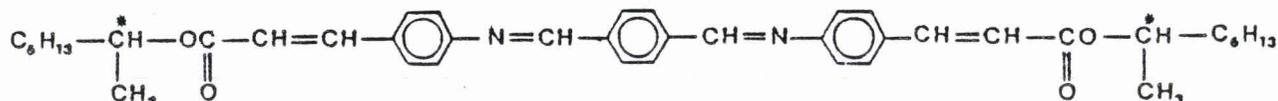


Tableau III<sub>c</sub>

PHASES	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	S <sub>0</sub>	S <sub>0</sub>	L	REFERENCES
Température (°C)	• 88	• 95	• 130	• 133	•	21
Variation d'enthalpie molaire (kcal mole <sup>-1</sup> )	0,95	4,02	0,285	0,097		21

MHTAC



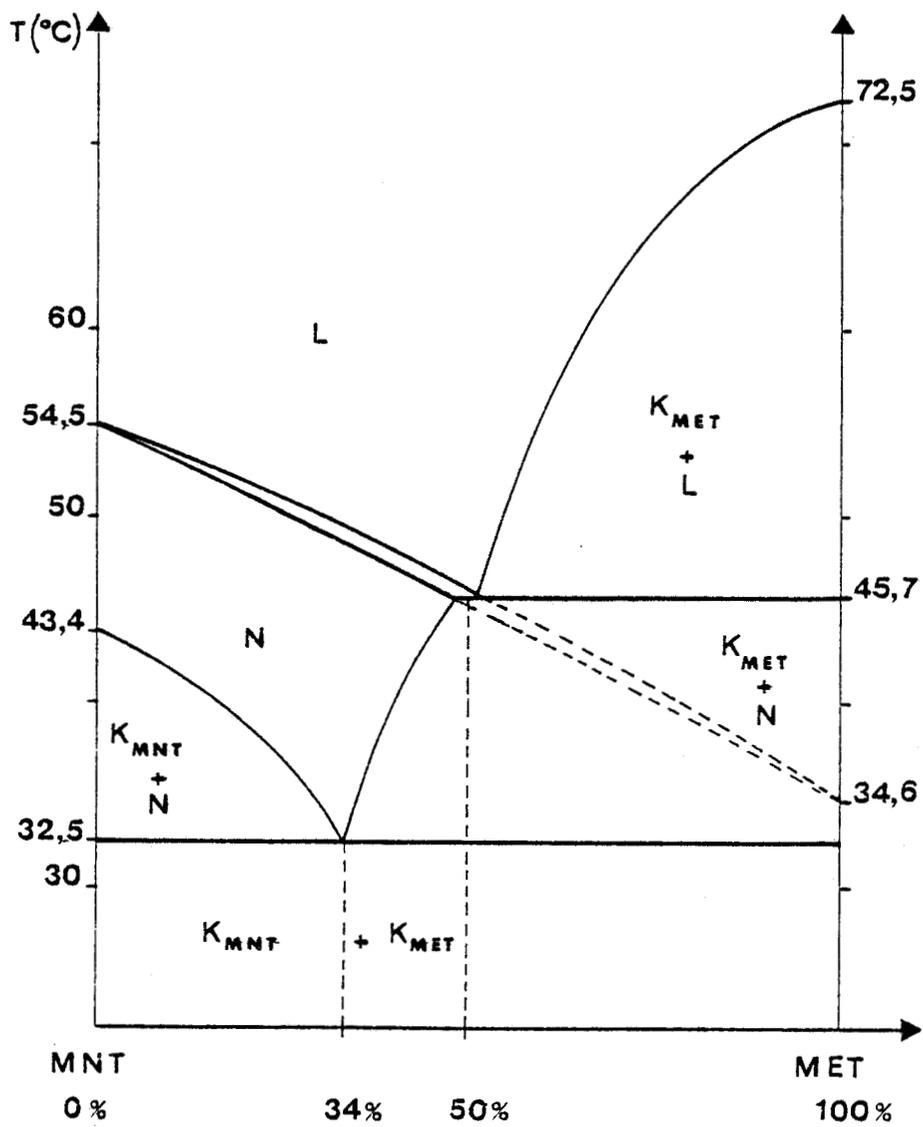


Figure 4.15 : Diagramme de phase binaire isobare de MNT et MET.

### 3 - Etude des composés purs

Les figures 4.16 a et b et 4.17 a et b donnent des exemples de thermobarogrammes obtenus au chauffage (courbe a) et au refroidissement (courbe b) respectivement pour les composés purs MET et MNT (échantillons de  $1,2 \text{ mm}^3$ ). Les valeurs des pentes des enregistrements obtenus au chauffage ainsi que les températures de transitions à pression atmosphérique sont reportées dans le tableau IV. Les variations de volume molaire aux transitions à pression atmosphérique peuvent être calculées par la relation de Clapeyron à partir, d'une part, des données de Malthête et coll. pour les températures de transitions et les variations d'enthalpie molaire et d'autre part, des valeurs des pentes aux transitions des thermobarogrammes.

### 4 - Etude d'un mélange riche en méthoxy-nonyltolane

Les figures 4.18 a et b sont des exemples de thermobarogrammes obtenus au chauffage (courbe a) et au refroidissement (courbe b) d'un mélange de MET et MNT à 11,9 % en masse de MET et de masse totale 1 mg. La comparaison avec le thermobarogramme prévisionnel de la figure 2.22 permet l'interprétation suivante :

- la fusion eutectique apparaît sous la pression atmosphérique à  $32^\circ\text{C}$ , la pente de la courbe d'équilibre étant  $31,4 \text{ bars K}^{-1}$ ,

- la transition nématique liquide (traversée du fuseau) apparaît à  $63,5^\circ\text{C}$  sous 500 bars (pente de la courbe d'équilibre :  $21 \text{ bars K}^{-1}$ ) ; elle est suivie à plus haute pression par la dilatation du liquide (pente de  $9,8 \text{ bars K}^{-1}$ ),

- la partie du thermobarogramme comprise entre la fusion eutectique et la transition nématique-liquide correspond à la dissolution des cristaux de MNT dans la solution nématique et à la dilatation du nématique. A  $60^\circ\text{C}$  et sous 450 bars, apparaît un faible changement de pente qui peut être interprété comme la fin de la dissolution et le début de la dilatation du nématique ; mais le changement de pente est faible (de l'ordre des imprécisions des enregistrements) et cette interprétation n'est pas certaine.

De même, il n'est pas possible de distinguer deux parties sur la portion du thermobarogramme obtenu au refroidissement (courbe b) comprise entre la transition L-N et la cristallisation (prise en masse) du mélange.

TABLEAU IV :

CARACTERISTIQUES CALCULEES ET EXPERIMENTALES DE PHASES ET DE TRANSITIONS DES

Méthoxy éthyl tolane	MET	(Tableau IV <sub>a</sub> )
Méthoxy nonyl tolane	MNT	(Tableau IV <sub>b</sub> )
Téréphtal bis amino cinnamate de 1-méthyl - heptanol	MHTAC	(Tableau IV <sub>c</sub> )

Tableau IV<sub>a</sub>

PHASES	K	N	L
Température (°C)	75	(32,5) <sup>a</sup>	
Coefficient de Clapeyron (bars K <sup>-1</sup> )	32,5		
Variation de volume molaire (cm <sup>3</sup> mole <sup>-1</sup> )	20,92	0,85 <sup>b</sup>	
Pente hors transition (bars K <sup>-1</sup> )			8,7

a : Température de la transition virtuelle obtenue par extrapolation sur le diagramme de phase isobare.

b : Valeur calculée à partir de la relation (16).

MET

Tableau IV<sub>b</sub>

PHASES	K	N	L
Température (°C)	• 48	• 56	•
Coefficient de Clapeyron (bars K <sup>-1</sup> )	46,4	31,9	
Variation de volume molaire (cm <sup>3</sup> mole <sup>-1</sup> )	21,37	0,85	
Pente hors transition (bars K <sup>-1</sup> )		13,6	11,6

MNT

Tableau IV<sub>c</sub>

PHASES	K <sub>2</sub>	K <sub>1</sub>	S <sub>0</sub>	S <sub>Q</sub>	L
Température (°C)	• ~ 84	• ~ 94	•	•	•
Coefficient de Clapeyron (bars K <sup>-1</sup> )	18	19	22,5		
Variation de volume molaire (cm <sup>3</sup> mole <sup>-1</sup> )	6,1	24	1,3		
Pente hors transition (bars K <sup>-1</sup> )	8	6	6,5	5,5	

MHTAC

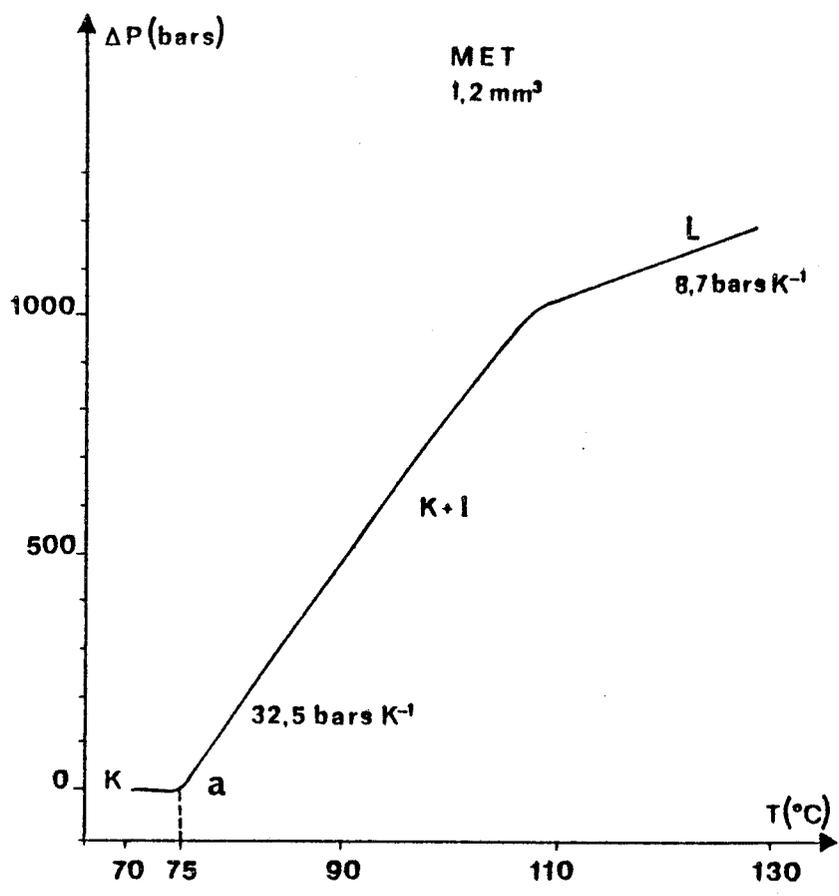


Figure 4.16 : Thermobarogramme expérimental montrant, pour un échantillon de 1,2 mm<sup>3</sup>, la fusion (courbe a) et la cristallisation (courbe b) de MET.

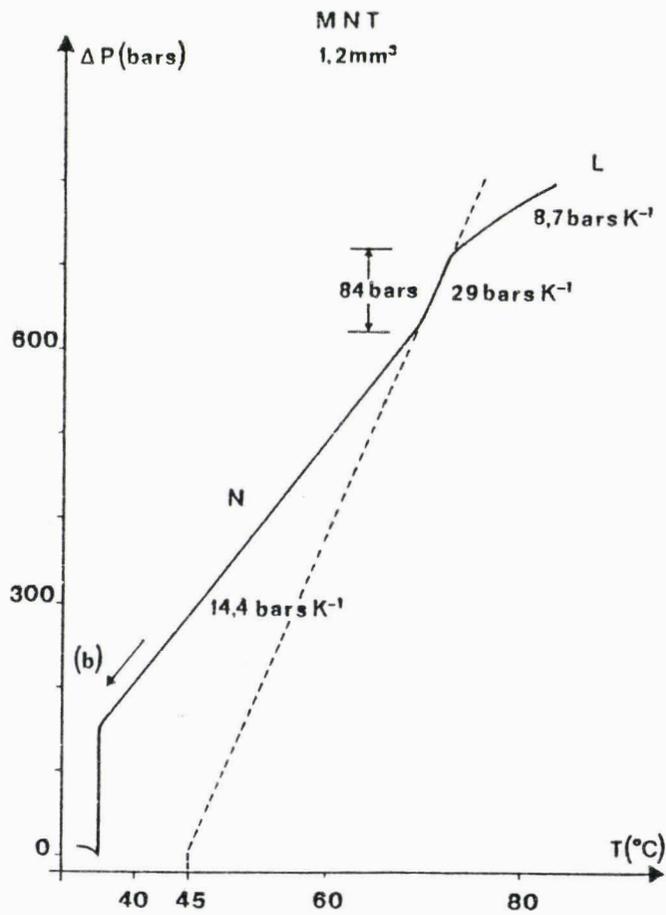
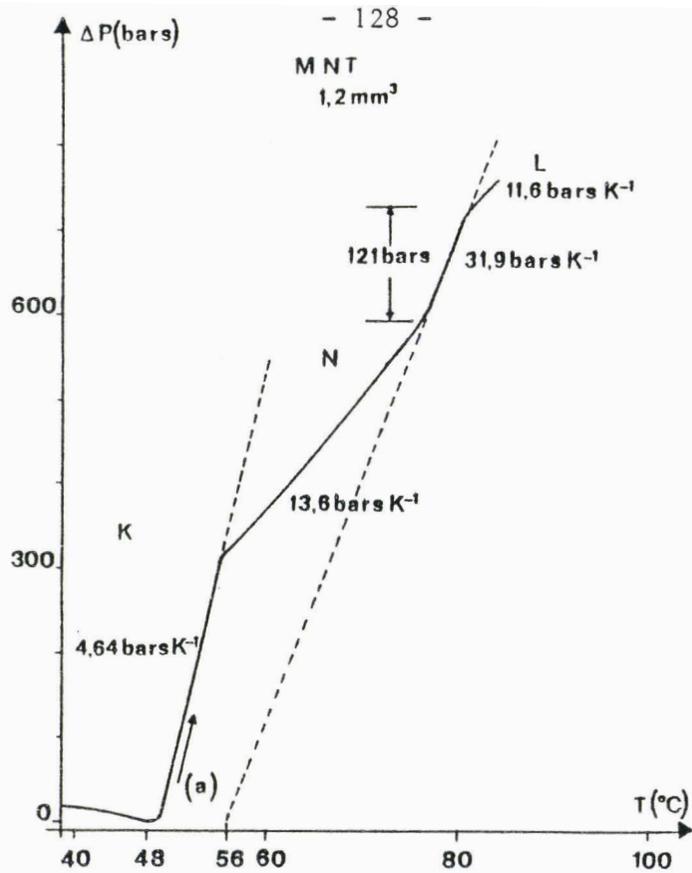


Figure 4.17 : Thermobarogrammes expérimentaux montrant, pour un échantillon de 1,2 mm<sup>3</sup>, les transitions K-N et N-L obtenues au chauffage (courbe a) et au refroidissement (courbe b) de MNT.

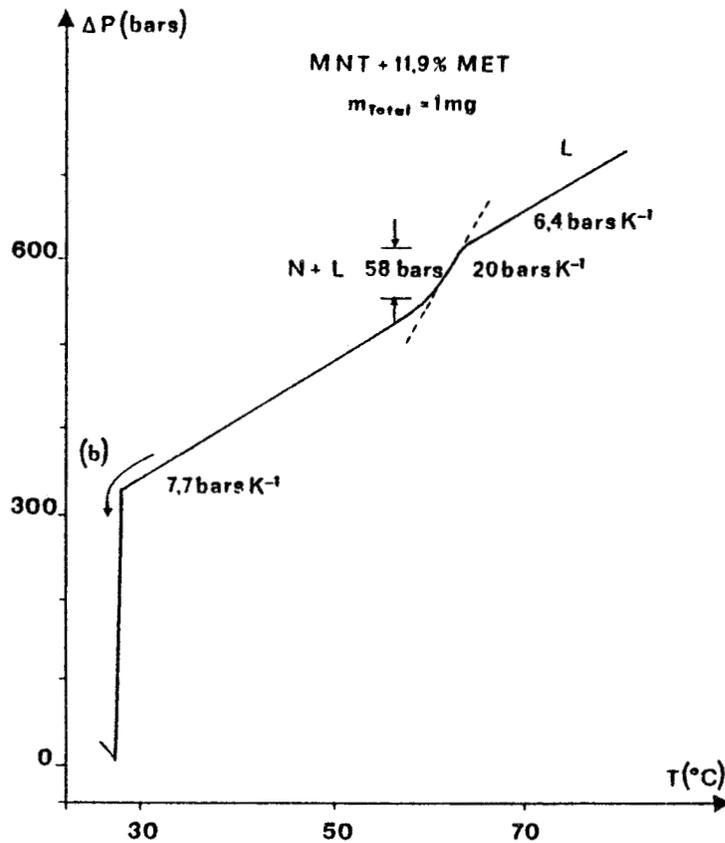
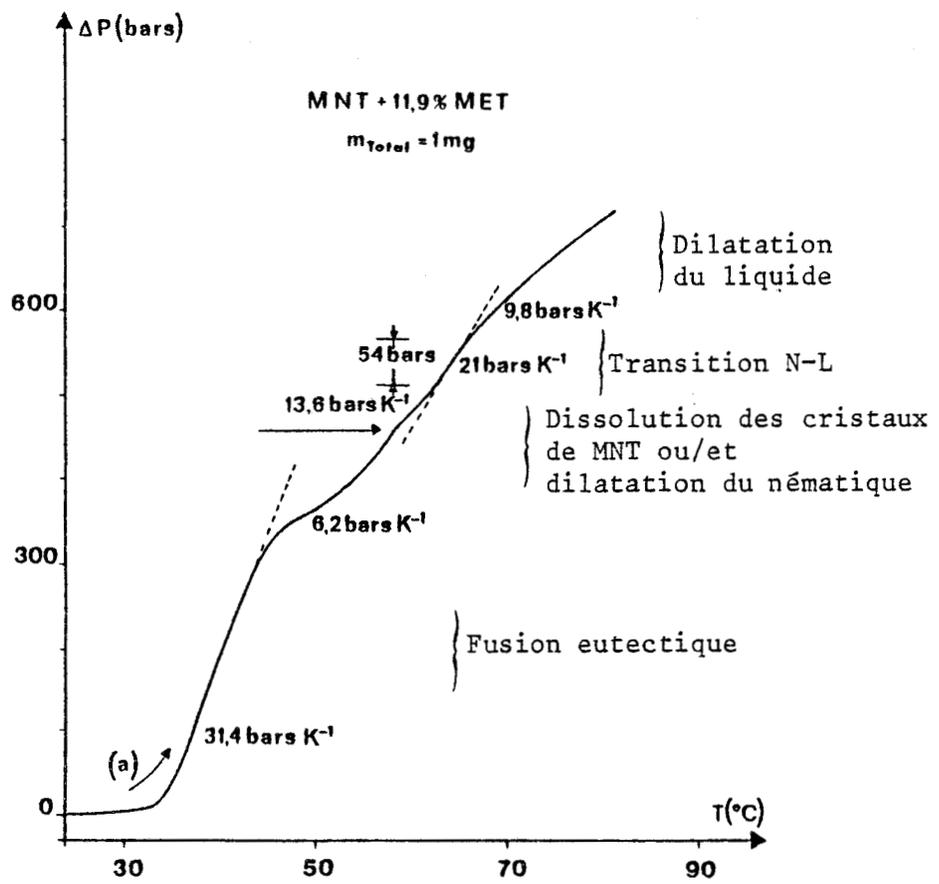


Figure 4.18 : Thermobarogrammes expérimentaux obtenus au chauffage (courbe a) et au refroidissement (courbe b) montrant les différentes transformations d'un mélange de MET et MNT à 11,9 % en masse de MET et de masse totale 1 mg.

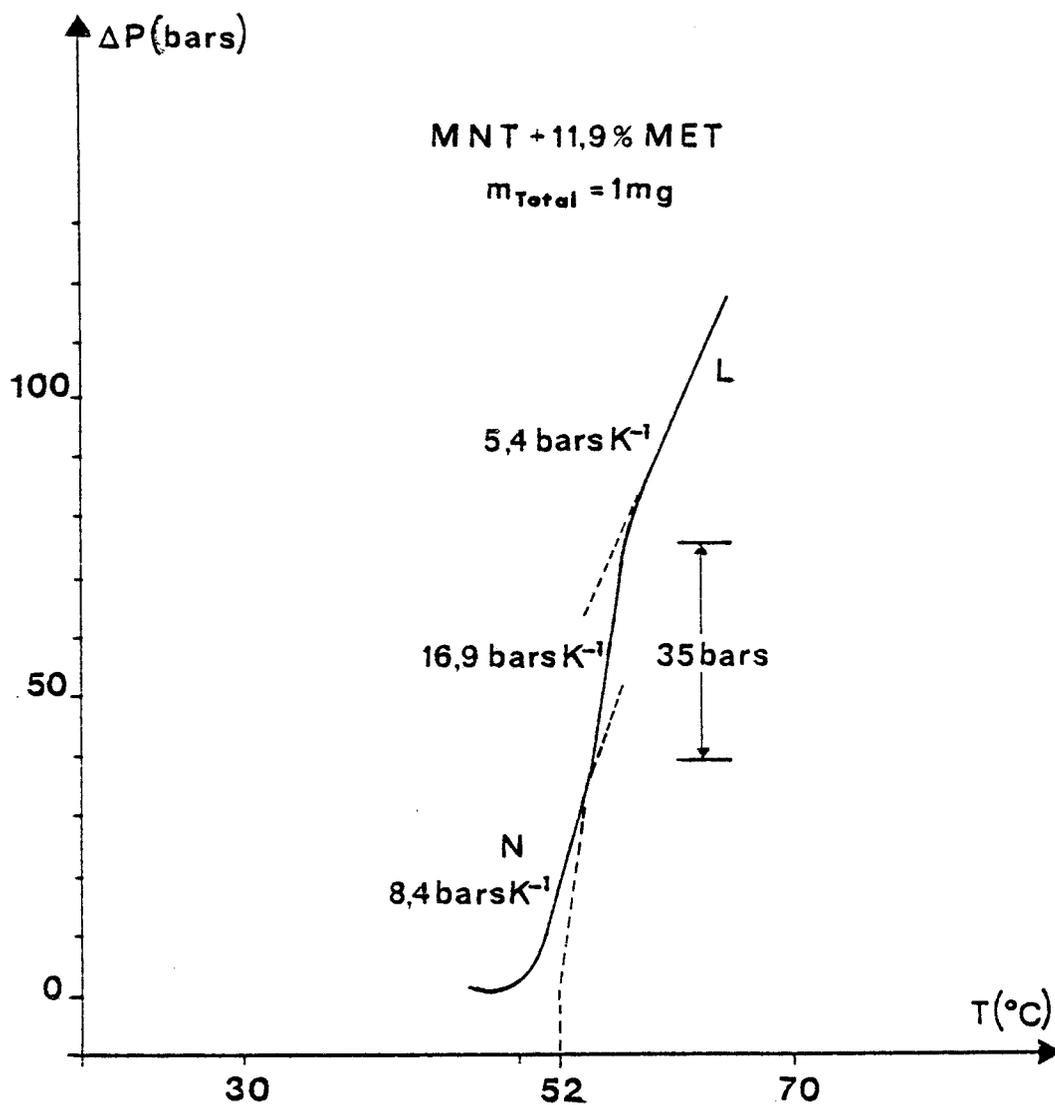


Figure 4.19 : Thermobarogramme expérimental, obtenu pour une faible vitesse de chauffage, montrant la transition N-L d'un mélange de MET et MNT à 11,9 % en masse de MET et de masse totale 1 mg.

La figure 4.19 fournit un exemple de détection de la transition N-L observée sous faible pression pour une vitesse de chauffage faible ; l'extrapolation à pression atmosphérique est alors possible et donne 52°C, valeur qui correspond avec celle de la littérature. Sur la figure 4.20 sont représentés plusieurs enregistrements obtenus pour des vitesses de chauffe élevées (l'extrapolation à pression atmosphérique est alors imprécise) pour différents remplissages. En utilisant la méthode d'extrapolation précédemment proposée (cf. § I.B.5 - HBPD) la température de transition N-L est 51°C.

#### 5 - Etude d'un mélange riche en méthoxy-éthyltolane

Les figures 4.21 a, b, 4.21' et 4.22 fournissent des thermobarogrammes d'un mélange à 71,9 % en masse de MET de masse totale de 0,8 mg.

Sur la figure 4.21 a sont observables successivement :

- la fusion eutectique qui apparaît au voisinage de 30°C à pression atmosphérique,
- la dissolution des cristaux de MET dans la solution nématique (partie courbe et croissante du thermobarogramme),
- la clarification (pente voisine de 16 bars K<sup>-1</sup>),
- la dissolution des cristaux de MET dans le liquide.

Sur la figure 4.21' sont représentés deux enregistrements de la transition N-L dont l'exploitation conduit à la température de transition sous la pression atmosphérique : 41°C. La figure 4.21 b montre qu'au refroidissement, il y a surfusion puis cristallisation du mélange. Enfin, la figure 4.22 obtenue au chauffage illustre la partie supérieure du thermobarogramme et met en évidence la transition N-L et la dissolution des cristaux dans le liquide (partie courbe de concavité positive).

#### 6 - Etudes thermomicroscopiques des mélanges

Dans le cas des deux mélanges étudiés, des études de thermomicroscopie ont été entreprises dans le but de comparer la sensibilité de la méthode baro-

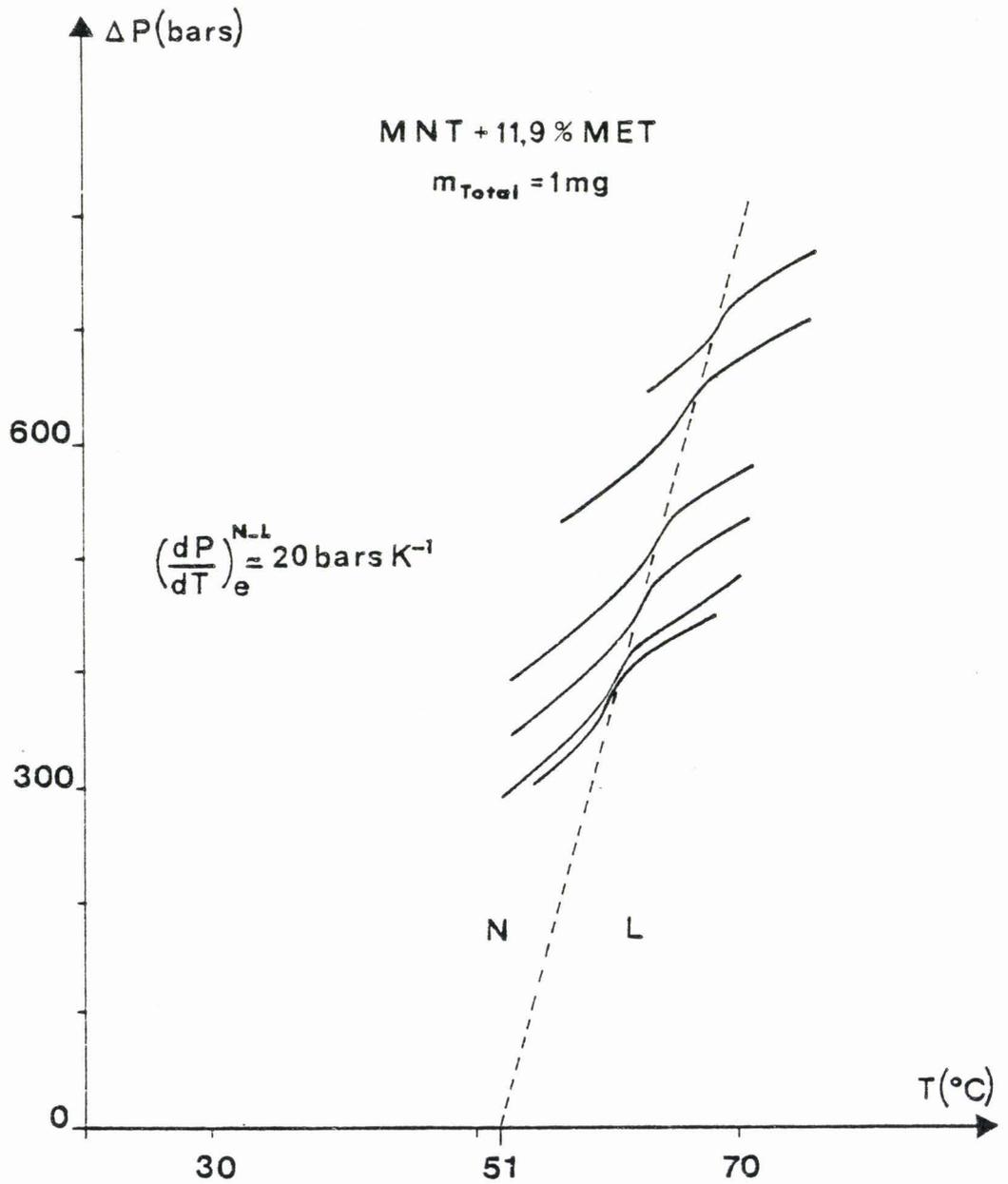


Figure 4.20 : Thermobarogrammes expérimentaux montrant la transition N-L et obtenus pour des remplissages de la cavité effectués dans des conditions initiales de pression et de température différentes, d'un mélange de MET et MNT à 11,9 % en masse de MET et de masse totale 1 mg, dans le cas où la vitesse de chauffage est importante.

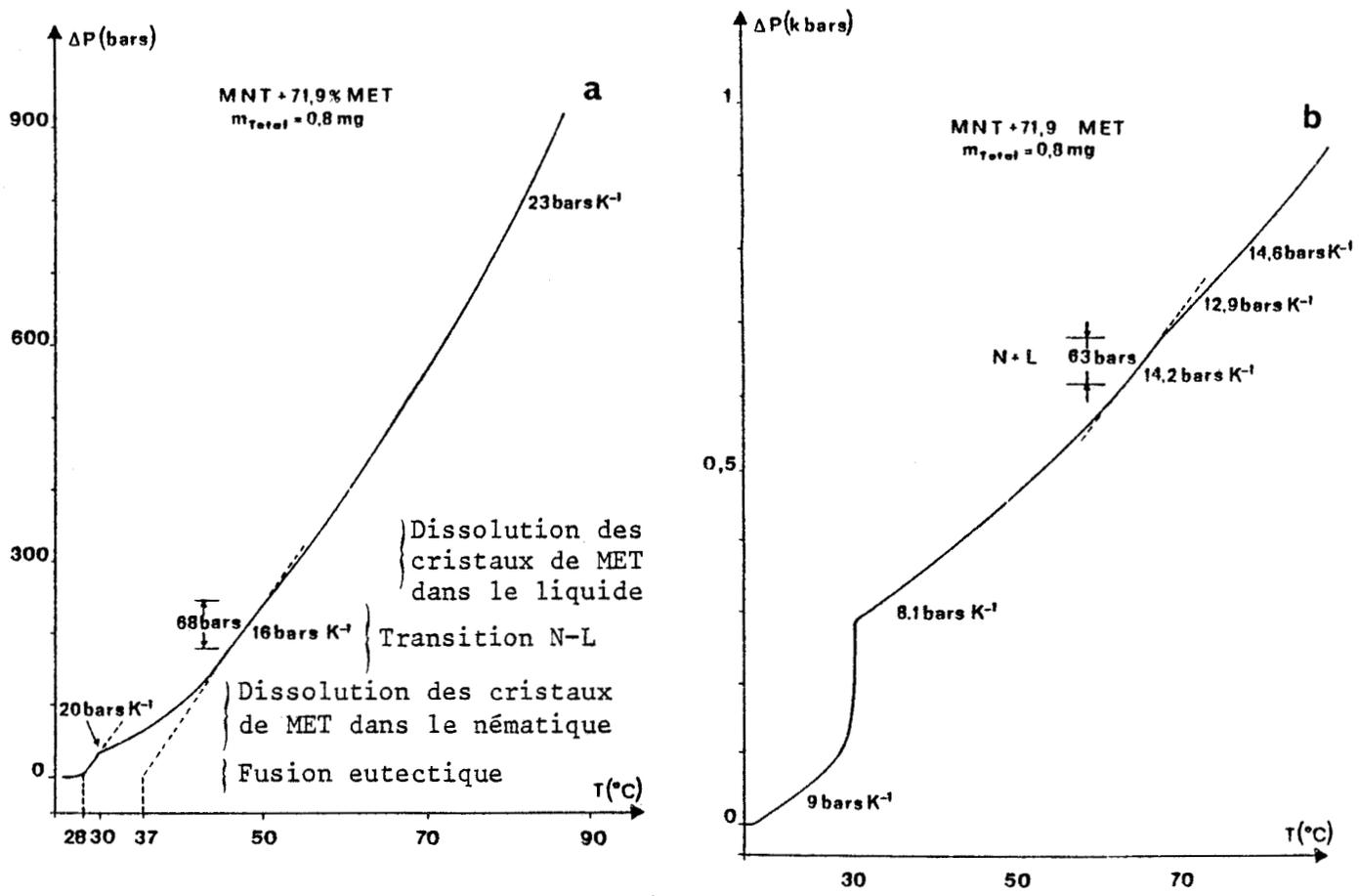


Figure 4.21 : Thermobarogrammes expérimentaux obtenus au chauffage (courbe a) et au refroidissement (courbe b) montrant les transitions K-N et N-I d'un mélange de MET et MNT à 71,9 % en masse de MET et de masse totale 0,8 mg.

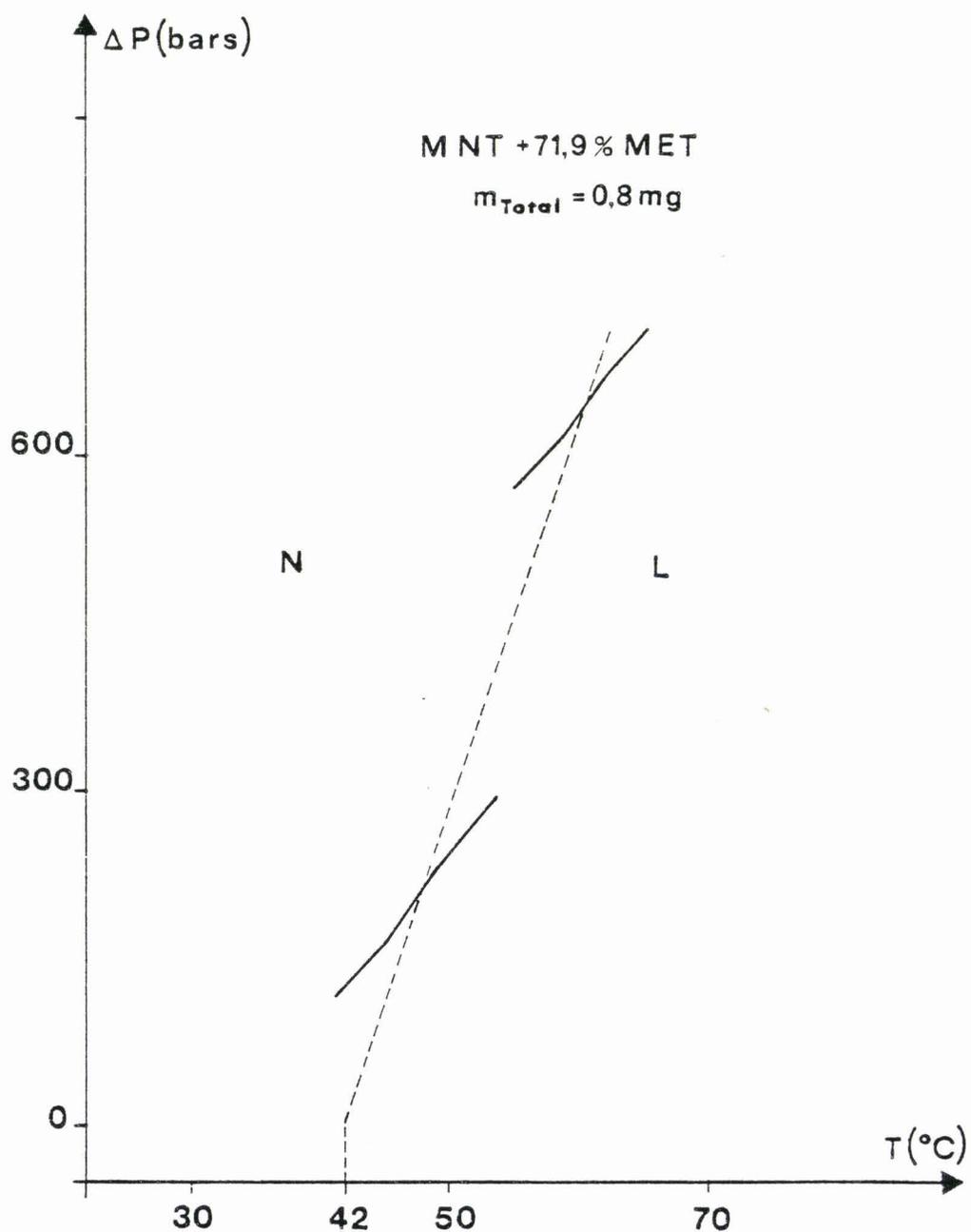


Figure 4.21': Thermobarogrammes expérimentaux obtenus pour deux remplissages de la cavité effectués dans des conditions initiales de pression et de température différentes montrant la transition N-L d'un mélange de MET et MNT à 71,9 % en masse de MET et de masse totale 0,8 mg.

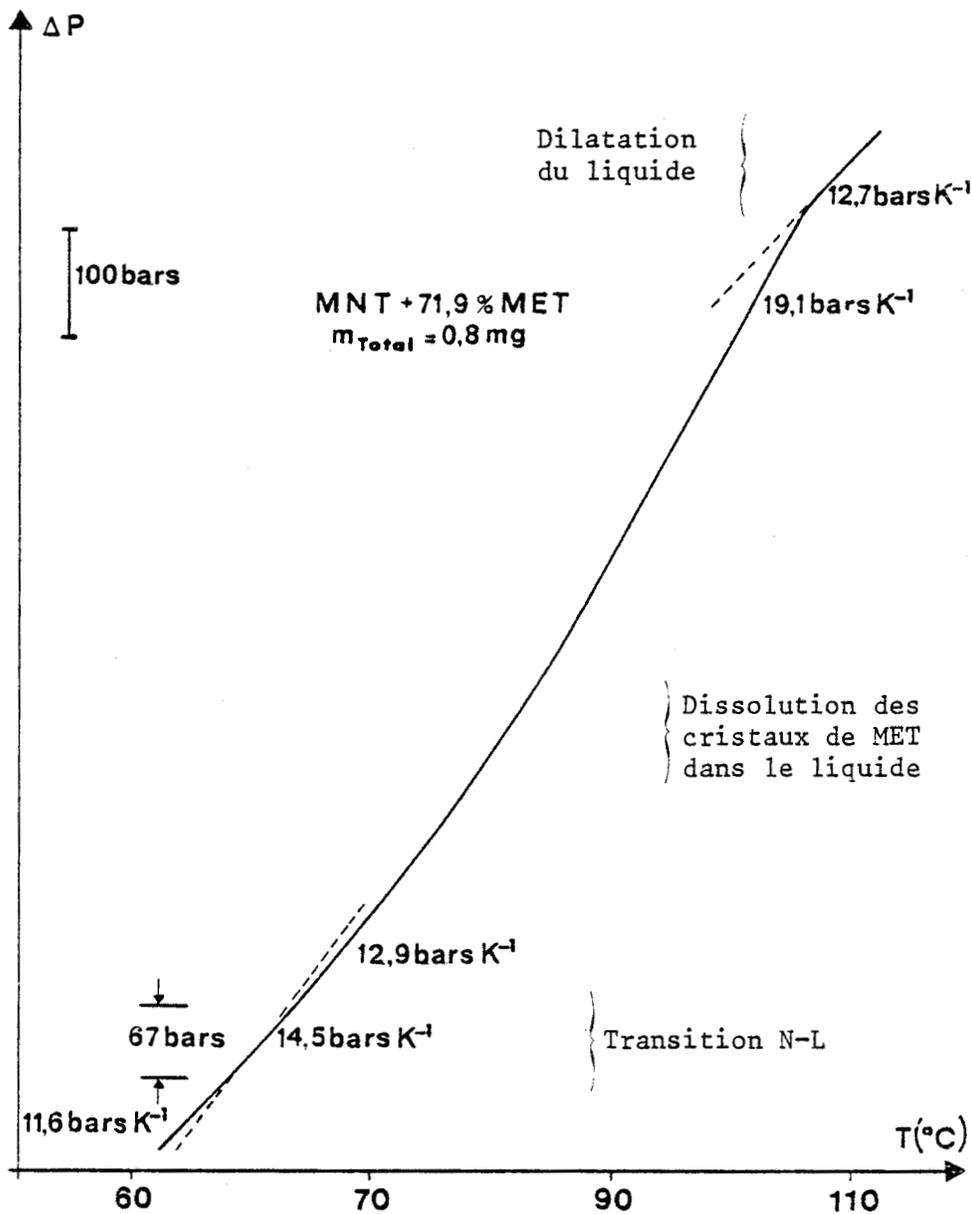


Figure 4.22 : Thermobarogramme expérimental montrant la transition N-L et la dissolution des cristaux de MET dans le liquide d'un mélange de MET et MNT à 71,9 % en masse de MET et de masse totale 0,8 mg.

métrique à celle de méthodes existantes. Ces études ont été effectuées à l'aide du microscope polarisant\* muni d'une platine chauffante et réfrigérante\*\* permettant d'effectuer simultanément sur le même échantillon des observations microscopiques et des études d'analyse thermique différentielle (ATD). Les masses utilisées sont les mêmes que celles introduites dans la cellule du métabolémètre soit respectivement pour les mélanges de 11,9 % et 71,9 % : 1 mg et 0,8 mg.

Les thermogrammes obtenus au chauffage (vitesse de chauffe de  $1^{\circ}\text{C mn}^{-1}$ ) pour ces deux mélanges sont donnés figure 4,23 a et b ; les températures auxquelles apparaissent les changements de texture observées au microscope sont indiquées sur les figures.

Sur chacun des deux thermogrammes, seul un pic qui correspond à la somme des énergies de fusion et de dissolution des cristaux dans le nématique est observable. Les quantités de produit mises en jeu sont trop faibles pour :

- distinguer séparément la fusion eutectique de la dissolution des cristaux ,
- observer les transformations N-L,
- détecter dans le cas de mélange à 70 % de MET, la fin de la dissolution des cristaux dans le liquide.

Ces deux exemples illustrent bien l'inconvénient de la mesure de grandeurs extensives pour détecter les transitions de phase et justifient la mise au point de la méthode barométrique.

## 7 - Discussion

Dans le cas des mélanges binaires étudiés, les thermobarogrammes expérimentaux concordent avec les diagrammes prévus (chap. 2 § II.C) :

- la fusion des cristaux et la clarification sont facilement observables ; les températures de ces transitions peuvent être déduites des thermobarogrammes,

---

\* *Microscope polarisant Leitz-Panphot*

\*\* *Platine Mettler - FP 52*

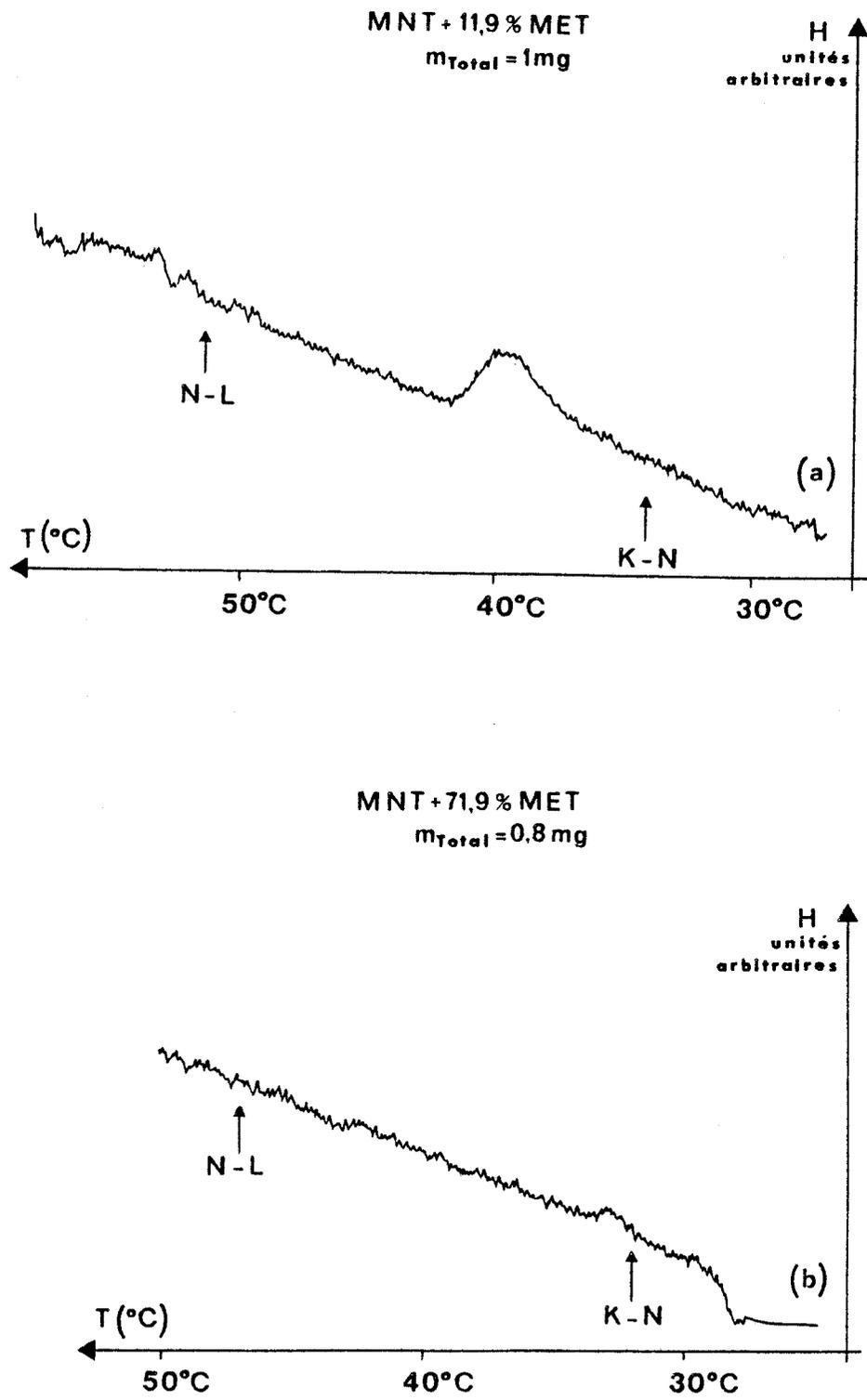


Figure 4.23 : Thermogrammes expérimentaux de mélanges de MET et MNT

courbe (a) : à 11,9 % en masse de MET et de masse totale 1 mg.

courbe (b) : à 71,9 % en masse de MET et de masse totale 0,8 mg.

Les températures auxquelles apparaissent les changements de textures au microscope sont indiquées par une flèche.

- les pentes des courbes à la fusion eutectique sont du même ordre de grandeur que les pentes des courbes d'équilibre à la fusion des corps purs,
- la pente à la clarification peut être considérée comme constante,
- les pentes correspondant à la dilatation des solutions nématique et liquide sont proches des pentes obtenues pour les composés purs,
- les courbes de dissolution ont une concavité positive.

Mais la température de fin de dissolution des cristaux dans un cas (mélange à 10 % de MET) n'a pu être déterminée avec certitude et dans l'autre (mélange à 70 % de MET) n'a pu être détectée sous différentes pressions (une fuite importante étant survenue à haute pression lors du premier enregistrement). Aussi, l'extrapolation à pression atmosphérique n'a pas été possible et a empêché la détermination des concentrations au point eutectique et à l'intersection du fuseau avec la courbe de solubilité des cristaux de MET dans le nématique à partir de plusieurs points des courbes de solubilité.

Aucune étude quantitative permettant de comparer les valeurs expérimentales et calculées des variations de pression aux différentes transitions de mélanges binaires n'a été effectuée, étant donné que d'une part, les expressions littérales des  $\Delta P$  ne sont qu'approchées et que d'autre part les valeurs des grandeurs thermodynamiques nécessaires aux calculs ne sont pas connues.

A partir de l'expression de la pente à la fusion eutectique, il est possible de déduire la variation de volume d'un des constituants purs (relation (16)) :

$$\Delta V_B = \frac{\frac{x_A^E}{x_B^E} \Delta H_A + \Delta H_B}{T_E \left( \frac{dP}{dT} \right)_e^E} - \frac{x_A^E}{x_B^E} \Delta V_A$$

Ainsi, dans le cas du diagramme étudié, la variation de volume à la transition virtuelle N-L de MET, calculée à partir des données des tableaux III et IV est de  $0,85 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$ .

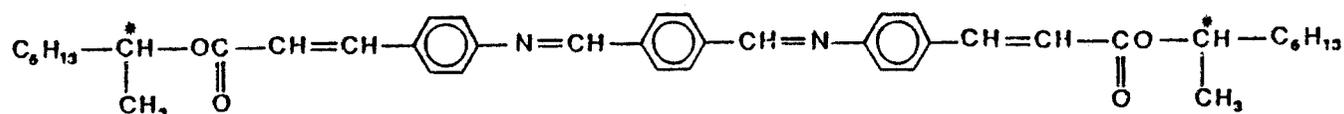
Les points expérimentaux obtenus au métabolémètre sont reportés sur le diagramme de phase (figure 4.24). Pour la température de la clarification du mélange à 10 % et la température d'eutexie, il y a bon accord entre les valeurs obtenues par la méthode de contact et celles obtenues par la méthode barométrique. L'accord est moins bon en ce qui concerne la température de la transition nématique-liquide du mélange à 70 %. L'écart avec la température fourni par la méthode de contact est de 5°C ; il peut s'expliquer par l'imprécision de nos mesures (la température de transition sous la pression atmosphérique a été obtenue par extrapolation à partir de deux points seulement). La concentration au point d'apparition du liquide est alors de 60% et diffère de la valeur calculée (50 %). La température de la transition virtuelle nématique-liquide de MET obtenue à partir des mesures barométriques est de 33°C et concorde avec les valeurs obtenues par la méthode de la gouttelette.

B - CAS D'UN MELANGE BINAIRE PRESENTANT UNE MESOPHASE INCONNUE

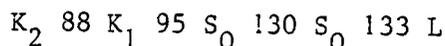
1 - Position du problème

Deux nouvelles phases smectiques  $S_0$  et  $S_Q$  ont récemment été observées dans les énantiomères du téréphtal bis amino cinnamate de 1 méthyl heptanol [21] (Tableau III) :

MHTAC



A pression atmosphérique la séquence des phases est



Le diagramme de phase isobare du mélange binaire de MHTAC et de HBPD a été étudié au microscope à l'aide de la méthode de contact [41], par J. Billard [138] ; le diagramme obtenu est présenté figure 4.25. Ce diagramme est particulièrement intéressant ; en effet, outre le fait que MHTAC induit une torsion dextre des phases  $S_I$ ,  $S_C$  et  $N$ , une phase intermédiaire notée  $M_3$  est observée entre 115°C et 125°C au centre de la préparation. Afin de déterminer si la phase  $M_3$  est une nouvelle mésophase, des études de structure par diffraction des rayons X sont nécessaires. Mais, bien que très précise pour déterminer les températures de transition, la méthode de contact ne permet pas

(a) \*C est un carbone assymétrique avec la chiralité + ou -

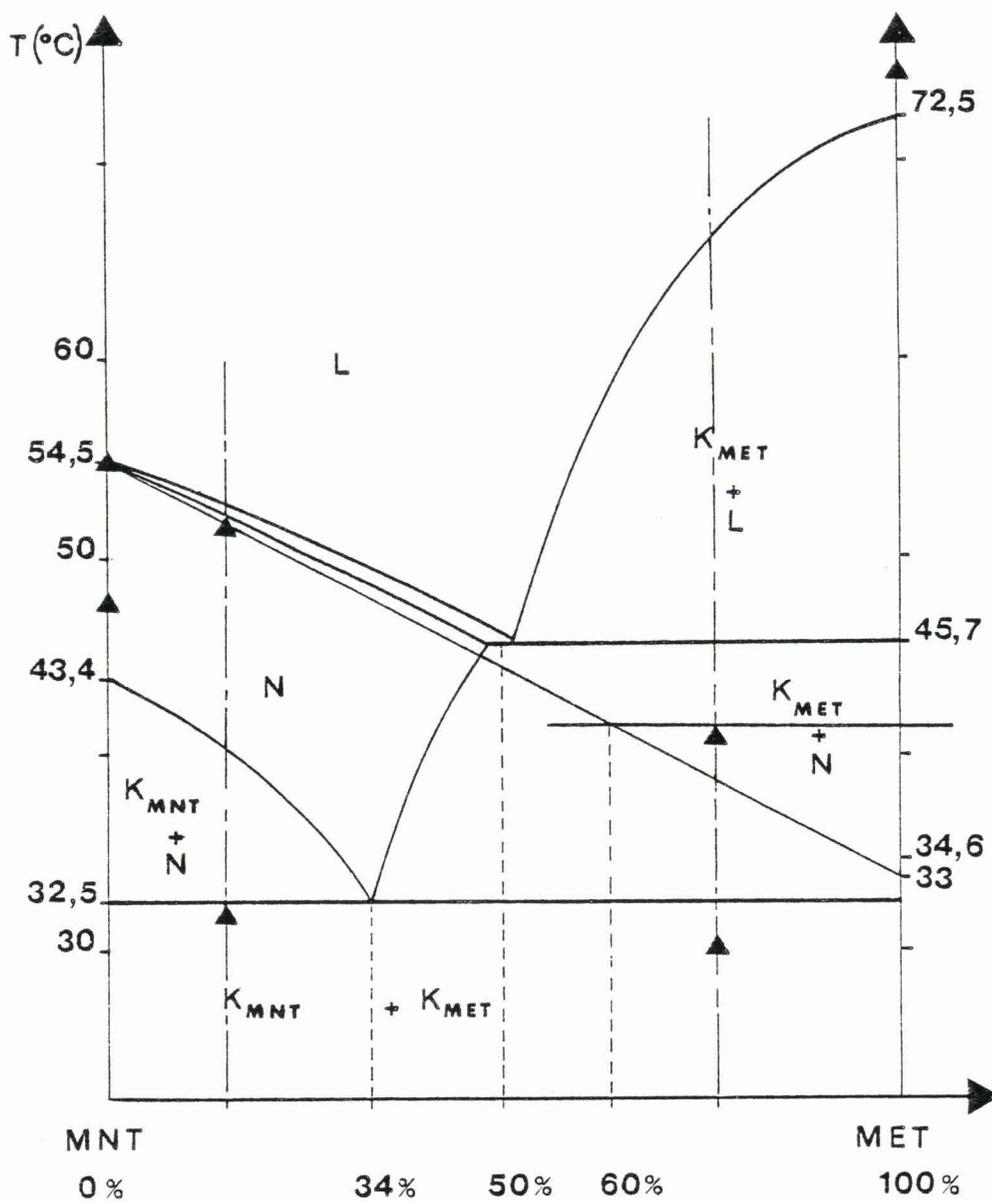


Figure 4.24 : Diagramme de phase binaire isobare de MNT et MET sur lequel sont reportés les points expérimentaux ( $\blacktriangle$ ) obtenus avec le métabolémètre.

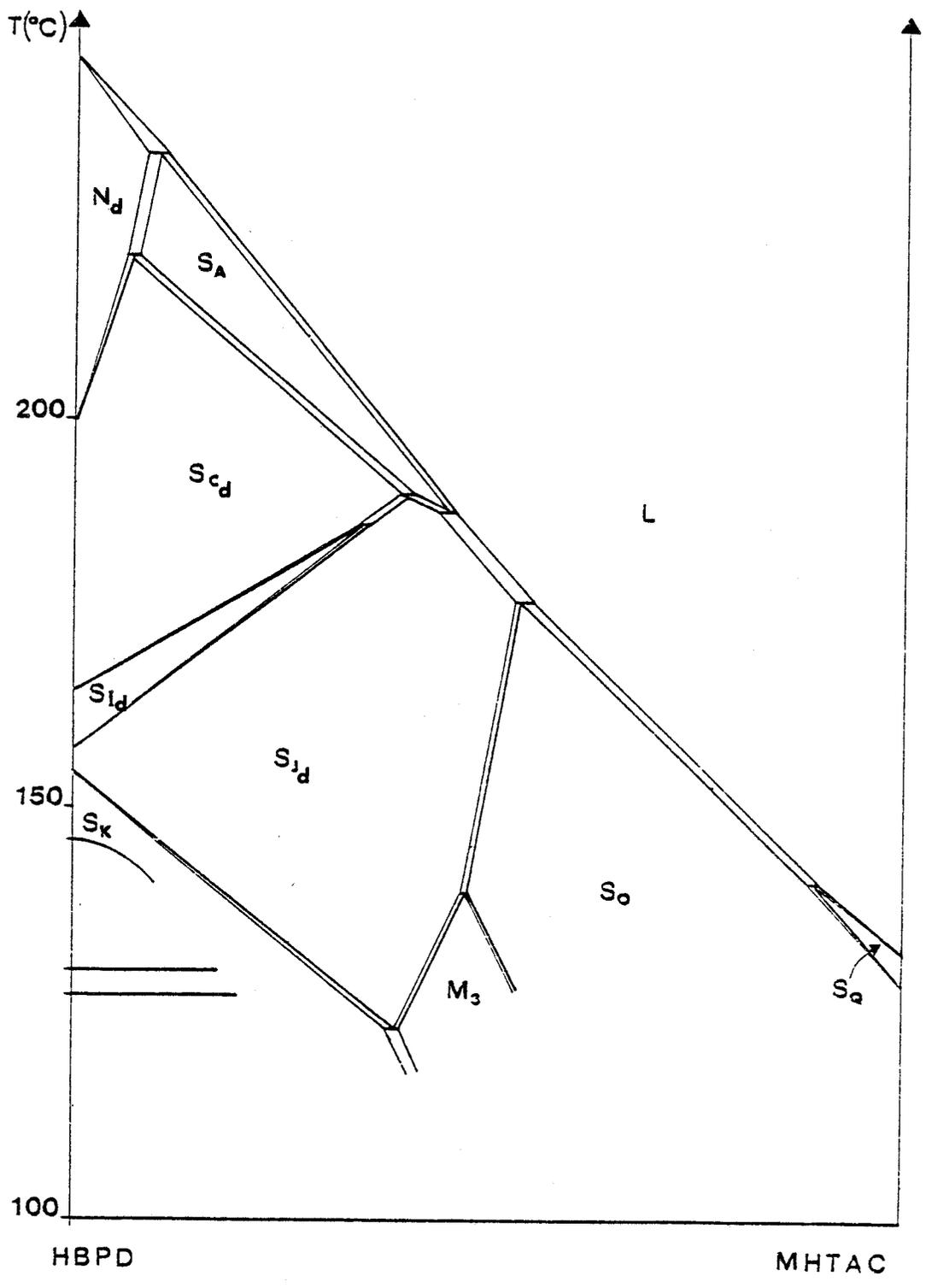


Figure 4.25 : Diagramme de phase binaire isobare de HBPD et MHTAC obtenu d'après des observations optiques.

de définir avec précision les domaines d'existence en concentration des phases. Afin de tracer avec une plus grande précision le diagramme, des études d'analyse thermique différentielle ont été effectuées pour différentes concentrations par L. Liebert [146] ; mais, il n'a pas été possible d'exploiter les résultats. Il était donc intéressant d'étudier ce diagramme à l'aide de la méthode barométrique, et, dans un premier temps, de tenter de vérifier l'existence de la phase  $M_3$ .

## 2 - Etude des composés purs

L'étude relative à HBPD pur a été présentée précédemment (cf. § I.B.5). Pour MHTAC pur, les figures 4.26 et 4.27 donnent des exemples de thermobarogrammes montrant les transitions  $K_1-K_2$ ,  $K_2-S_0$  et  $S_0-S_Q$ . Sur la figure 4.27 un changement de pente est observable à  $180^\circ\text{C}$  sous 620 bars qui peut être interprété comme correspondant à la transition  $S_Q-L$  (transition faiblement du premier ordre :  $\Delta H = 0,097 \text{ kcal mole}^{-1}$  sous la pression atmosphérique). Mais les changements de pente sont faibles et cette interprétation est incertaine. Le diagramme de phase P-T de MHTAC est présenté figure 4.28. Les valeurs des pentes des thermobarogrammes en dehors des transitions et des pentes des courbes d'équilibre du diagramme de phase P-T sont reportées dans le tableau IV. Les variations de volume, calculées à partir de la relation de Clapeyron en utilisant les valeurs des données thermodynamiques des tableaux III et IV sont reportées dans ce dernier tableau.

## 3 - Mise en évidence de la phase intermédiaire

L'observation du diagramme de la figure 4.25 suggère l'étude, pour la mise en évidence de la phase  $M_3$ , d'un mélange de concentration comprise entre 50 et 60 % en moles de HBPD. Pour un mélange à 58 % en moles et de masse totale 0,8 mg, un exemple de thermobarogramme obtenu au chauffage est présenté figure 4.29 ; la présence de deux transitions successives y est observable. A partir de différents enregistrements obtenus dans des conditions de pression et de température différentes, le diagramme de phase P-T peut être tracé (figure 4.30) : pour la concentration étudiée, la phase intermédiaire  $M_3$ , comprise entre  $S_K$  et  $S_J$  existe sous la pression atmosphérique entre  $113$  et  $124^\circ\text{C}$ . Le diagramme de phase est retracé pour satisfaire aux deux points obtenus avec le métabolémètre (figure 4.31).

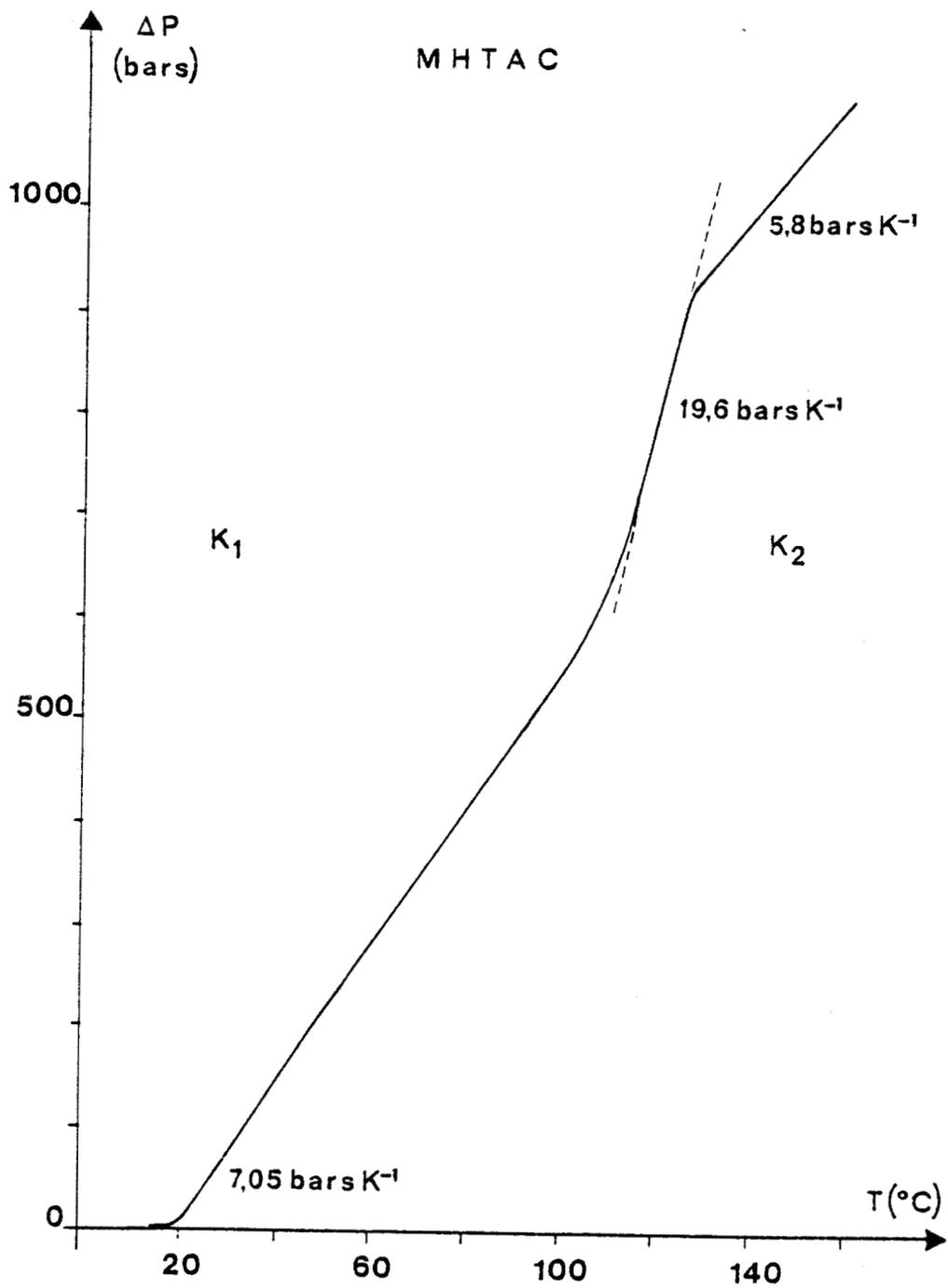


Figure 4.26 : Thermobarogramme expérimental, obtenu au chauffage, montrant la transition  $K_1$ - $K_2$  de MHTAC.

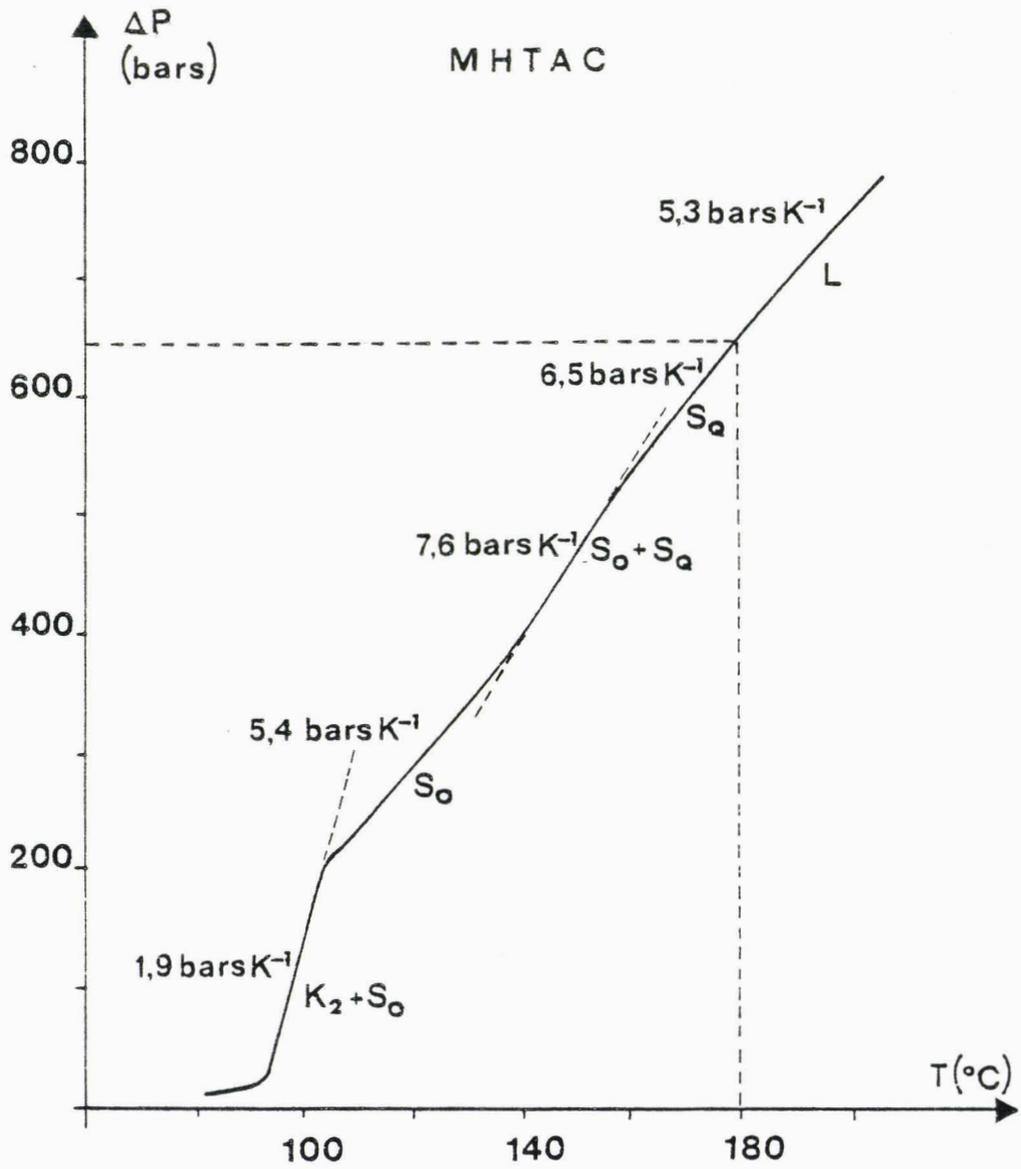


Figure 4.27 : Thermobarogramme expérimental obtenu au chauffage, montrant les transitions  $K_2-S_0$ ,  $S_0-S_Q$  (et peut-être  $S_Q-L$ ) de MHTAC.

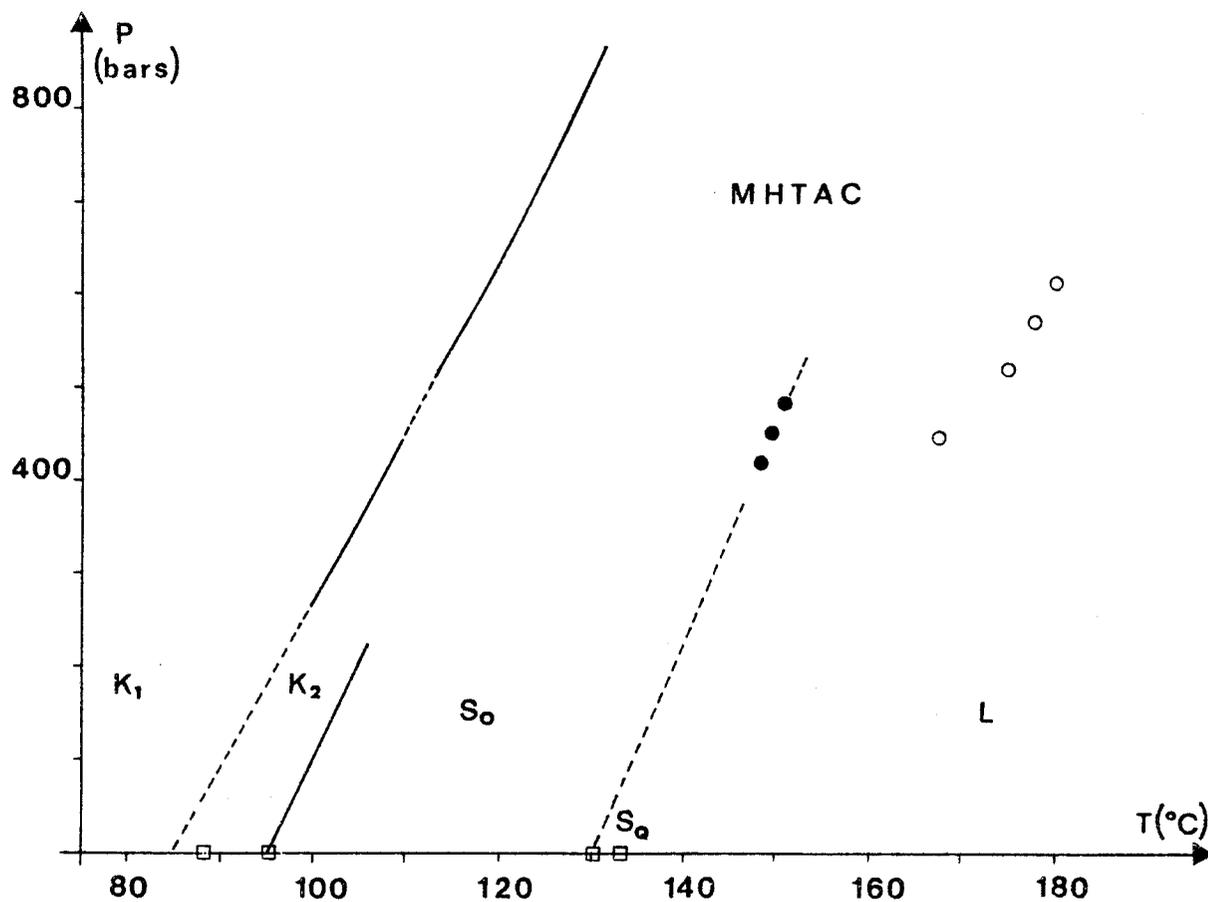


Figure 4.28 : Diagramme de phase pression-température de MHTAC

- : Levelut et coll. [21]
- : Températures de la transition  $S_0-S_Q$  sous pression relevée au milieu de la courbe d'équilibre des thermobarogrammes.
- : Températures de la transition  $S_Q-L$  sous pression (mesurée au changement de pente sur les thermobarogrammes)

traits pleins : courbes d'équilibre des thermobarogrammes.

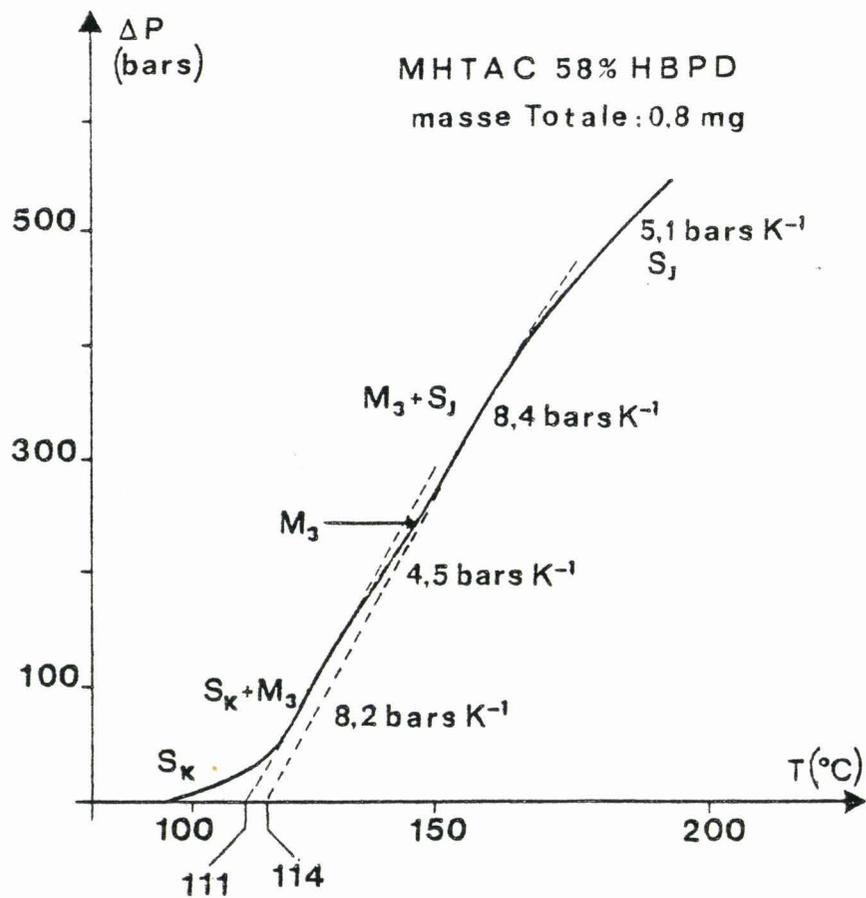


Figure 4.29 : Thermobarogramme expérimental, obtenu au chauffage, montrant les transitions  $S_K - M_3$  et  $M_3 - S_J$  d'un mélange de MHTAC et HBPD à 58 % en mole de HBPD et de masse totale 0,8 mg.

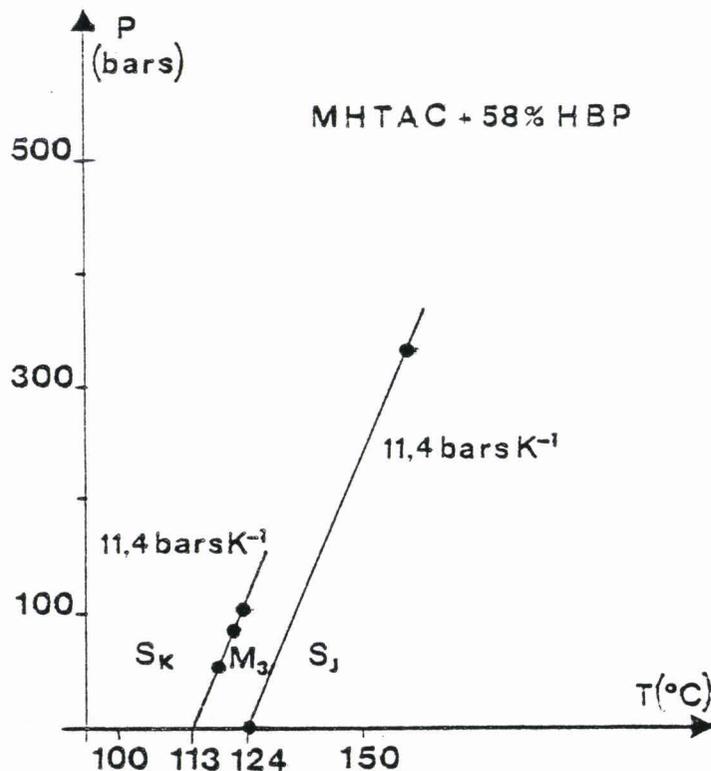


Figure 4.30 : Diagramme de phase pression-température d'un mélange de MHTAC et HBPD à 58 % en mole de HBPD.

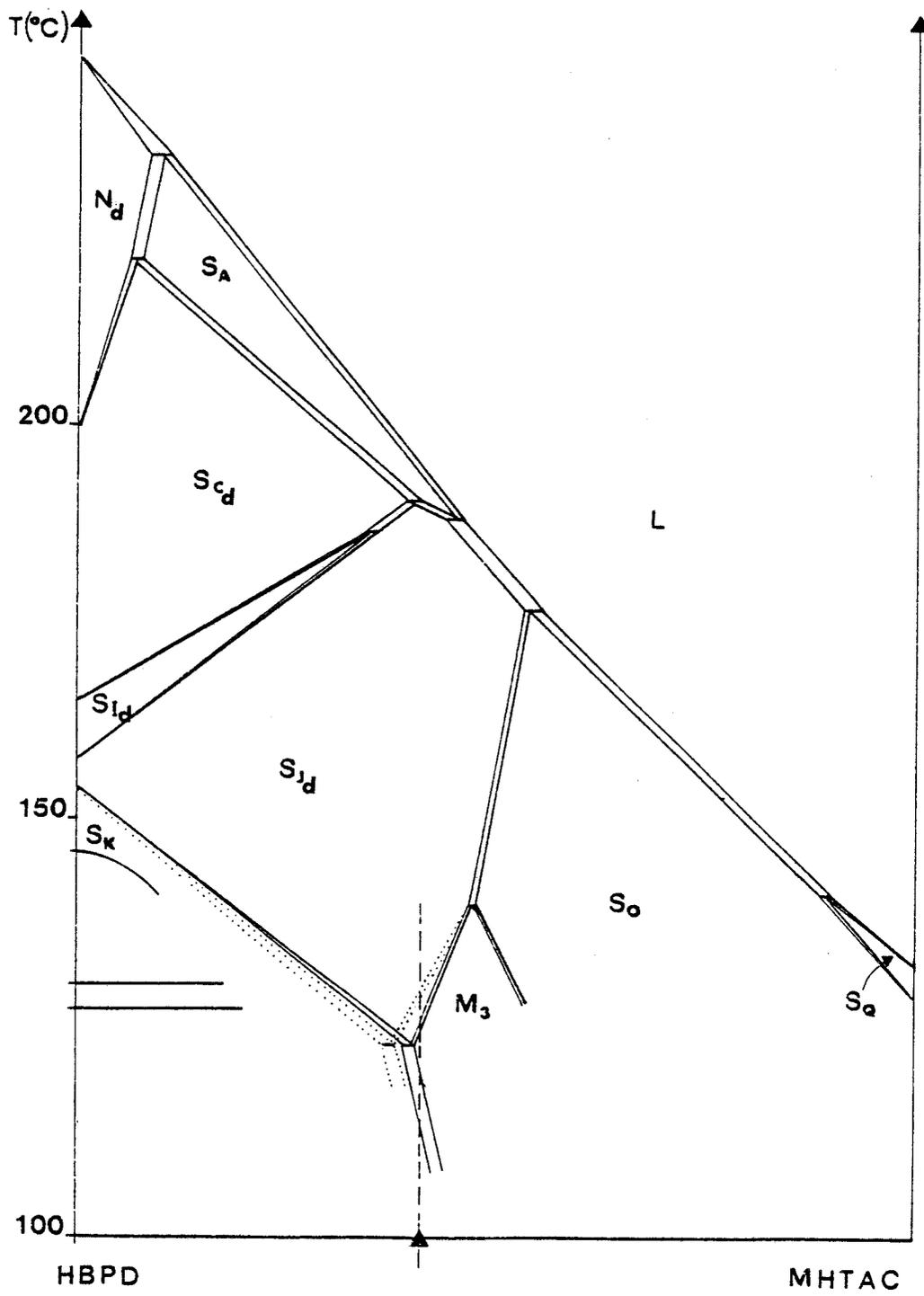


Figure 4.31 : Diagramme de phase binaire isobare de MHTAC et HBPD retracé pour satisfaire aux points obtenus au métabolémètre.

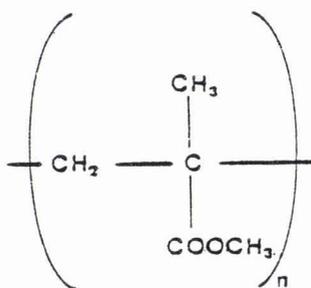
#### 4 - Conclusion

L'étude barométrique d'un mélange de MHTAC et HBPD à 58 % en mole de HBPD confirme et précise les observations effectuées par la méthode de contact relative à l'existence d'une phase intermédiaire  $M_3$ . Cette phase existe dans un domaine de température compris entre les phases  $S_K$  et  $S_J$  ; il semble donc que ce soit une nouvelle phase smectique. Il serait maintenant souhaitable d'étudier des mélanges de concentration en HBPD proches de 52 % et 49 % en moles en vue de déterminer avec précision le domaine d'existence en concentration de  $M_3$  et de pouvoir par la suite effectuer des études structurales de cette mésophase par diffraction des rayons X.

#### III - ETUDE D'UN POLYMERE

La détermination d'une température de transition vitreuse de polymères par les méthodes usuelles (essentiellement l'analyse enthalpique différentielle) est souvent malaisée [139]. Il est alors intéressant de vérifier si la méthode barométrique permet d'une part de détecter les transitions vitreuses et d'autre part de déterminer facilement une température de transition vitreuse. Tel est l'objet du travail reporté ci-dessous.

L'étude d'un cas simple de transition vitreuse d'un composé commercial présentant un taux de cristallinité nul a été entreprise. Notre choix a porté sur le polyméthacrylate de méthyl atactique\*



qui présente vers 110°C [140 à 142] une transition vitreuse entre une phase basse température vitreuse et une phase haute température amorphe.

---

\* Du Pont de Nemours (appellation commerciale : Elvacite)

L'étude présentée ci-dessous concerne les premiers résultats qui ont été obtenus sur ce corps avec le métabolémètre. La quantité de produit utilisée est ici de  $6 \text{ mm}^3$ . Pour un remplissage donné, le premier thermobarogramme ne peut être pris en compte à cause des phénomènes de relaxation du polymère. Mais tous les enregistrements suivants permettent de détecter facilement la transition vitreuse comme le montre la figure 4.32. L'enregistrement a été obtenu par chauffage à la vitesse de  $10^\circ\text{C mn}^{-1}$ . Le début de la courbe correspond à la dissolution dans le polymère de l'air emprisonné dans la cellule ; ensuite elle représente les dilatations, tout d'abord de la phase vitreuse puis de la phase amorphe. La température  $T_G$  de la transition vitreuse est arbitrairement déterminée par l'intersection des prolongements des parties rectilignes de la courbe ; elle est égale à  $127^\circ\text{C}$  sous 270 bars.

Les résultats de l'analyse enthalpique différentielle\* peuvent être comparés. L'enregistrement de la figure 4.33 a été obtenu pour une vitesse de chauffage de  $20^\circ\text{C mn}^{-1}$ . La quantité de produit utilisée est de 10 mg. La température de la transition vitreuse y est de  $107^\circ\text{C}$ .

Les valeurs de  $T_G$  sont généralement reproductibles pour une technique donnée, mais ne concordent pas toujours si l'on compare différentes méthodes (exemple : pour PMMA,  $T_G$  varie de  $105^\circ\text{C}$  [143] à  $112^\circ\text{C}$  [144]). De plus, les données de la littérature relatives à la dépendance de la température de transition vitreuse en fonction de la pression sont rares et incertaines [58-59]. D'autre part, il ne semble pas satisfaisant d'utiliser la relation d'Ehrenfest pour obtenir la pente de la courbe de séparation de phase du diagramme (P-T) (cf. chap. 2 § II.B.3). Il n'est donc pas possible d'obtenir une valeur approchée des pentes à partir des coefficients de dilatation thermique et de compressibilité isotherme. Cependant, à partir des valeurs de  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_T$  données par Kovacs, la valeur  $T_G$  précédemment obtenue sous pression peut être extrapolée à pression atmosphérique ; les valeurs extrêmes calculées sont  $117^\circ\text{C}$ - $120^\circ\text{C}$  : elles sont supérieures à celles obtenues par calorimétrie, mais la différence est faible et peut être comprise d'une part, à partir des remarques précédentes et d'autre part, par le fait qu'il n'est pas certain que l'échantillon d'Elvacite utilisé est de la même nature que ceux utilisés par les auteurs de la littérature.

---

\* Perkin Elmer - DSC 2

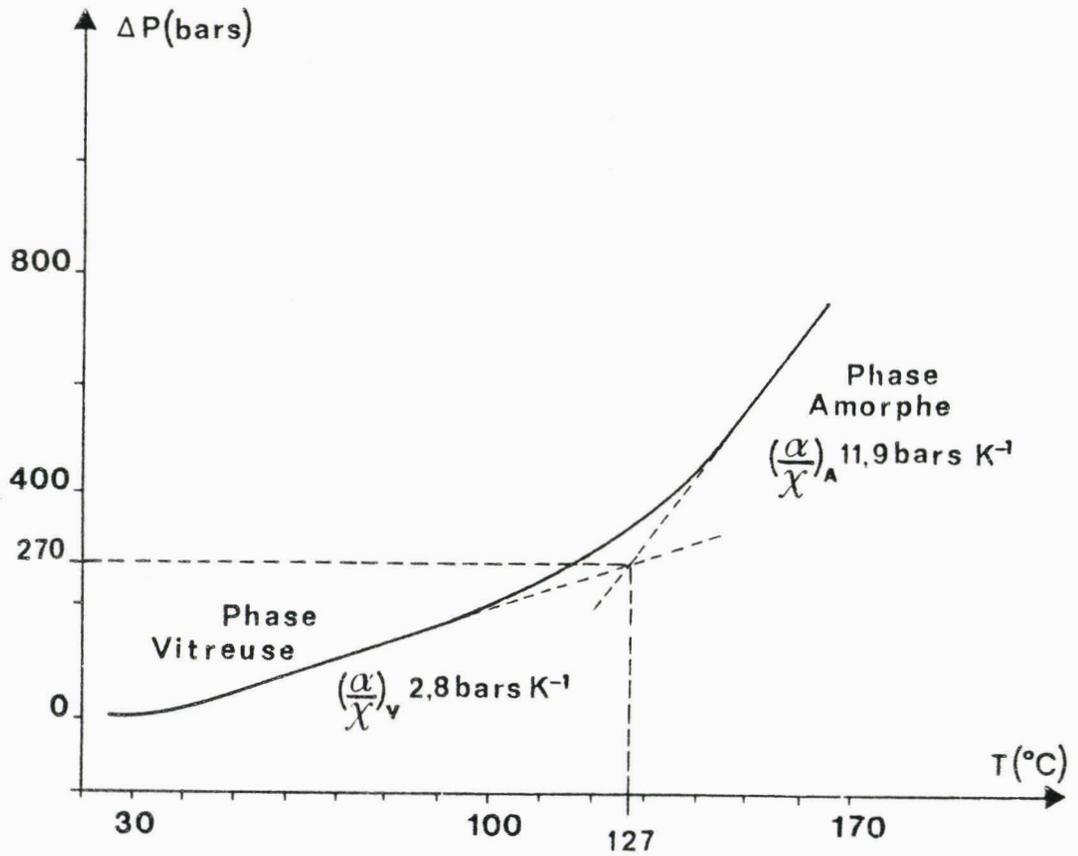


Figure 4.32 : Thermobarogramme expérimental montrant, pour un échantillon de  $6 \text{ mm}^3$ , la transition vitreuse de PMMA obtenu pour une vitesse de chauffage de  $10^{\circ}\text{C mn}^{-1}$ .

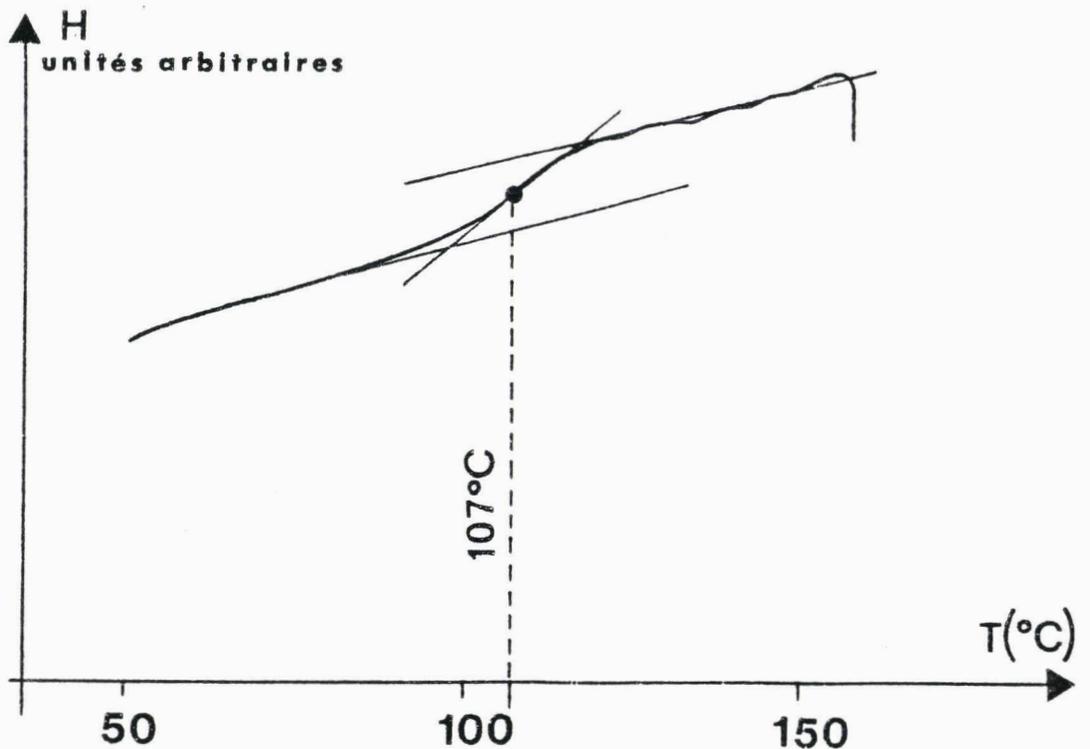


Figure 4.33 : Thermogramme expérimental de PMMA obtenu pour une vitesse de chauffage de  $20^{\circ}\text{C mn}^{-1}$ .

des remplissages différents de la cavité afin d'obtenir différentes valeurs de  $T_G$  pour plusieurs pressions, déduire le diagramme de phase (P-T) et obtenir la température  $T_G$  à pression atmosphérique. Mais, tel n'était pas le but de ces premières études de transitions vitreuses de polymères au métabolémètre.

Bien qu'il soit difficile de comparer nos résultats avec ceux de la littérature, l'étude présentée ci-dessus montre qu'il est possible, avec le métabolémètre, de détecter les transitions vitreuses sur de petits échantillons et de définir une température de transition vitreuse. Ainsi, à l'aide de la méthode barométrique, il sera possible d'étudier les polymères et en particulier les polymères mésogènes qui présentent souvent, outre des transitions du premier ordre, des transitions vitreuses.

#### IV - CONCLUSION

La validité de la méthode barométrique et l'efficacité du métabolémètre pour détecter les transitions de phases de mésogènes purs ou en mélanges binaires sont prouvées. Les résultats obtenus sur un polymère commercial permettent d'envisager l'exploitation du métabolémètre dans un autre domaine que celui des cristaux liquides. De plus, des améliorations techniques importantes peuvent être apportées d'une part afin de simplifier les manipulations et l'exploitation des résultats et d'autre part afin d'accroître la précision des mesures ; elles permettront peut être de trouver un avenir industriel au métabolémètre... Des études en ce sens sont en cours.



**CONCLUSION**



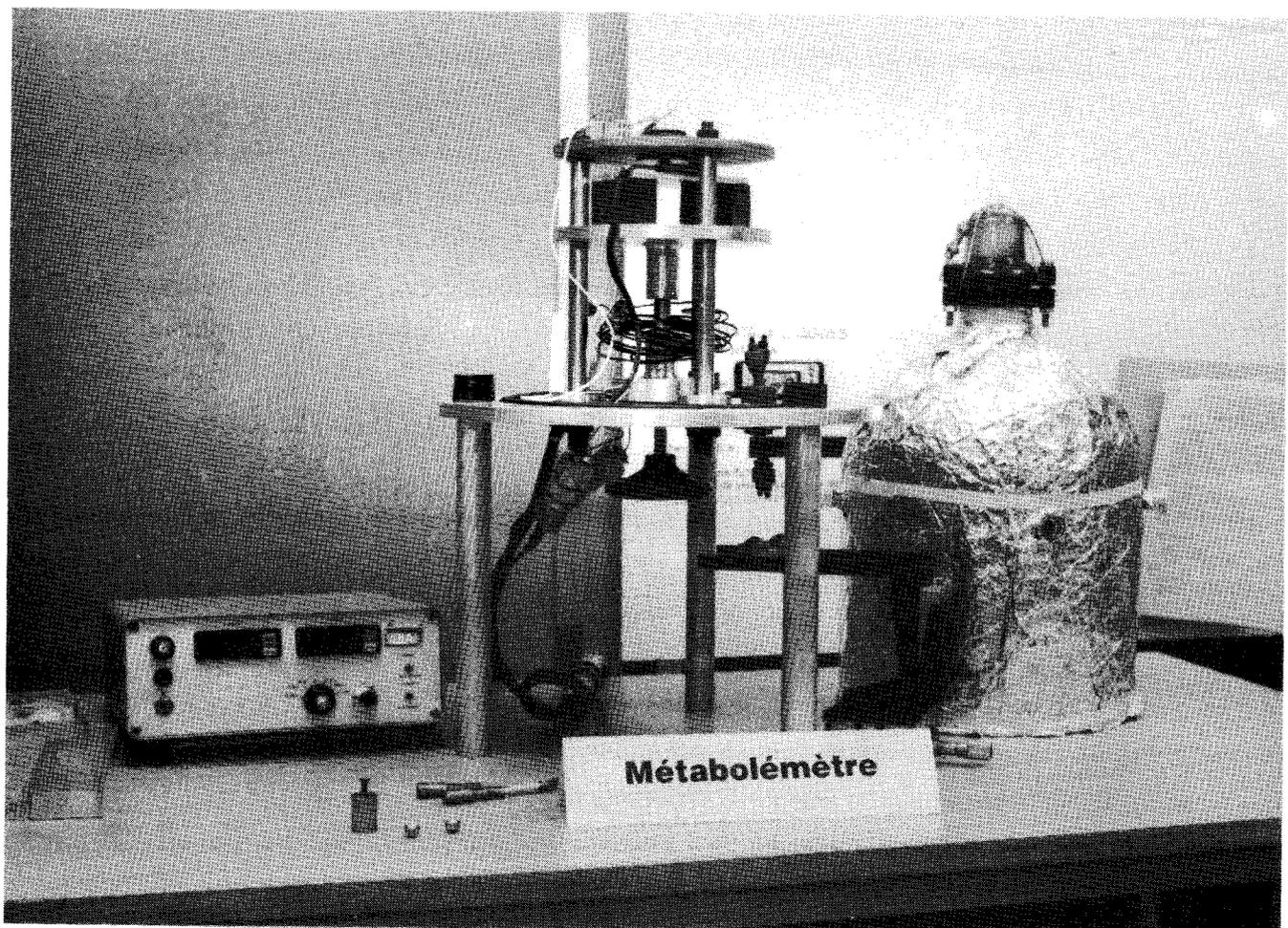
Les quantités de mésogènes élaborées par les chimistes étant en général faibles (quelques dizaines de milligrammes) les méthodes de détection des transitions de phases qui utilisent la variation d'une grandeur extensive en fonction de la température sont inadéquates. De plus, l'observation au microscope polarisant des changements de textures 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. Les calculs de thermobarogrammes montrent que cette méthode barométrique convient pour détecter les transitions des mésogènes purs ou en mélanges binaires, présentant éventuellement du polymorphisme.

La mise au point de cette méthode conduit à la réalisation d'un métabolémètre. L'échantillon du mésogène à étudier est introduit dans une cavité métallique, un capteur de pression est utilisé comme couvercle ; l'ensemble est placé dans une enceinte thermique. Des méthodes de remplissage de la cavité par des composés solides ou fluides à la température ambiante, pouvant ou non être fondus, ont été élaborées. De plus, des procédures expérimentales d'étude du polymorphisme mésogène sous pression ont été mises au point.

La vérification du principe de la méthode barométrique à l'aide du métabolémètre a été effectuée sur la fusion de différents mésogènes purs ; l'étude de leur clarification révèle que la méthode est assez sensible. L'influence de la quantité de matière sur l'accroissement de pression à la transition montre que des échantillons de l'ordre de 1 milligramme peuvent être utilisés sans diminuer sensiblement l'accroissement de pression au changement de phase. De plus, il a été montré que le métabolémètre convient pour détecter le polymorphisme mésogène sous pression. La méthode a été exploitée dans l'étude de composés présentant un riche polymorphisme ; des transitions faiblement du premier ordre, des transitions dont les températures sous la pression atmosphérique sont très peu différentes, ainsi que des points triples du diagramme de phase pression-température ont pu être déterminés.





**Métabolémètre**

L'exploitation des enregistrements permet de déterminer des ordres de grandeur pour les variations de volume et d'enthalpie molaires aux changements de phases sous la pression atmosphérique. Il a enfin été montré qu'en dehors du mésomorphisme rentrant, à notre connaissance pour les mésogènes purs, aucune transition à variation de volume molaire négative n'a été mise en évidence.

L'efficacité du métabolémètre dans la détection des transitions de phases de mélanges binaires a été montrée lors d'études de fusion et de clarification de mélanges de tolanes. Dans le cas étudié, l'un des composés présente une transition virtuelle dont il a été possible de déterminer la variation de volume molaire. La méthode a été exploitée pour confirmer l'existence d'une phase intermédiaire dans un mélange de deux corps qui ne la possèdent pas à l'état pur et préciser les concentrations pour lesquelles cette phase existe.

Enfin, la validité de la méthode barométrique dans la détection de la transition vitreuse de polymères a été montrée ; il a été possible de déterminer une température de transition vitreuse sous pression.

De nombreuses utilisations du métabolémètre sont prévues.

Elles concernent tout d'abord la détermination précise du domaine d'existence en concentration de la phase intermédiaire qui apparaît dans le mélange du bis-(4-4'-n-heptyloxybenzylidène)-1,4 phénylène diamine et du téréphtal bis amino cinnamate de l(méthyl)-heptanol.

Puis sera entreprise la détection de certaines transitions entre phases colonnaires de mésogènes discotiques purs ou en mélanges binaires, transitions observées au microscope dans certaines conditions et qu'aucun autre moyen d'investigation n'a permis de confirmer [23, 42].

Le métabolémètre pourra être ensuite utilisé pour étudier les composés présentant des phénomènes de double ou de triple rentrance [35] dans le but de déterminer leurs diagrammes de phases pression-température dont l'allure est certainement très particulière.

Dans certains mélanges de mésogènes, du polymorphisme smectique A a été détecté. Les études calorimétriques permettent difficilement de mettre en évidence

une variation d'enthalpie molaire aux transitions entre ces phases [145]. Il est alors intéressant de vérifier si la sensibilité du métabolémètre est suffisante pour mettre en évidence ces transitions.

Dans le cas de la méthode barométrique, les mesures sont effectuées dans une enceinte fermée; l'étude de phases à forte tension de vapeur comme les cristaux plastiques et les mésophases lyotropes sera donc possible. Ainsi, l'étude des cristaux plastiques à l'aide du métabolémètre permettra d'une part, la détermination du diagramme pression-température des composés purs et d'autre part, la constitution de diagrammes binaires de mélanges utiles pour l'identification des mésophases par la méthode des miscibilités totales.

Certains mésogènes interviennent dans la constitution de membranes artificielles. Sous certaines conditions ces membranes peuvent se constituer en vésicules - ou liposomes - qui permettent de véhiculer certaines substances chimiques tels que des médicaments. Aucune méthode de routine ne permet de suivre facilement le comportement des liposomes en fonction de la température. Nous tenterons, dans un proche avenir, d'utiliser dans ces études, le métabolémètre.

★  
★            ★  
★

Les résultats positifs obtenus à ce jour par la méthode barométrique à l'aide du métabolémètre et qui ont été présentés dans ce mémoire nous ont incités à étudier l'intérêt que pouvait avoir cet appareil dans d'autres laboratoires universitaires ou industriels. Les premiers résultats d'une étude de marché laissent penser qu'il est raisonnable d'envisager un avenir industriel et commercial pour le métabolémètre ; nous poursuivons actuellement la mise au point d'un prototype industrialisable avec l'aide financière de l'Agence Nationale pour la Valorisation de la Recherche.



## références

- [ 1 ]        WIRCHOW 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. der Phys. 18 (1922) 273.
- [ 5 ]        TIMMERMANN 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 Chim. 2 (1978) 535.
- [ 8 ]        MEIER G., SACKMANN E., GRADMAIER J.G.  
              Applications of Liquid Crystals  
              Springer Verlag, Berlin (1975).
- [ 9 ]        SACKMANN H., DEMUS D.  
              Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2 (1966) 81.
- [ 10 ]       DEMUS D., DIELE S., KLAPPERSTUCK M., LINK V., ZASCKKE H.  
              Mol. Cryst. Liq. Cryst. 15 (1971) 161.
- [ 11 ]       SACKMANN H., DEMUS D.  
              Mol. Cryst. Liq. Cryst. 21 (1973) 239.

- [ 12 ] DEMUS D., KÖLZ K.H., SACKMANN H.  
Z. phys. Chem. 252 (1973) 93.
- [ 13 ] BILLARD J.  
C.R. Acad. Sci. Paris 280 B (1975) 573.
- [ 14 ] RICHTER L., DEMUS D., SACKMANN H.  
J. de Phys. 37 C 3 (1976) 41.
- [ 15 ] GRAY G.W.  
Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 309 (1983) 77.
- [ 16 ] FOX D., LABES M.M., WEISSBERGER A.  
Physics and Chemistry of the organic Solid State  
vol. 1 ; J. Wiley, New York (1963)
- [ 17 ] BROWN G.M.  
Advances in Liquid Crystals  
Academic Press, New York (1975).
- [ 18 ] BILLARD J.  
Chem. Phys. Ser. vol. 11, Springer, Berlin (1980).  
DUBOIS J.C., BILLARD J.  
Liquid Crystals and Ordered Fluids  
vol. 4, édité par Griffin et Johnson (à paraître).
- [ 19 ] CHANDRASEKHAR S.  
Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 309 (1983) 93.
- [ 20 ] TARDIEU A., BILLARD J.  
J. de Phys. 37 C 3 (1976) 79.
- [ 21 ] LEVELUT A.M., GERMAIN C., KELLER P., LIEBERT L., BILLARD J.  
J. de Phys. 44 (1983) 623.
- [ 22 ] FRANCK F.C.  
Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 309 (1983) 71.

- [23] DESTRADE C., GASPAROUX H., FOUCHER P., NGUYEN HUU TINH, MALTHETE J.,  
JACQUES J.  
J. de Chim. Phys. **80** (1983) 137.
- [24] FINKELMANN H.  
Liquid Crystals of one and two Dimensional Order  
Springer Verlag, Berlin (1980).
- [25] FINKELMANN H.  
Phil. Trans. R. Soc. Lond. **A 309** (1983) 105.
- [26] FINKELMANN H.  
Polymer Liquid Crystals  
Academic Press, New York (1982).
- [27] GRAY C.W., WINSOR P.A.  
Liquid Crystals and Plastic Crystals  
Ellis Horwood, New York (1974).
- [28] CUVELIER P.  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. **64** (1980) 33.
- [29] CUVELIER P.  
C.R. Acad. Sc. Paris, Série II, **296** (1983) 519.
- [30] KELKER H., HATZ R.  
Handbook of Liquid Crystals  
Verlag Chemie, Weinheim (1980).
- [31] CLAPEYRON E.  
J. Ec. Polytech. **14** (1834) 153.
- [32] VAN HECKE G.R.  
C.R. Acad. Sc. Paris **84** (1976) 163613 a
- [33] BENATTAR J.J., MOUSSA F., LAMBERT M.  
J. de Chim. Phys. **80** (1983) 99.

- [ 34 ]      EHRENFEST P.  
            Leiden Comm. Suppl. 75 B (1933) 8.
- [ 35 ]      NGUYEN HUU TINH  
            J. de Chim. Phys. 80 (1983) 83.
- [ 36 ]      PARNEIX J.P., LEGRAND C., DECOSTER D.  
            Mol. Cryst. Liq. Cryst. 98 (1983) 361.
- [ 37 ]      GUILLON D., SKOULIOS A.  
            Mol. Cryst. Liq. Cryst. 39 (1977) 139.
- [ 38 ]      ARMITAGE D., PRICE F.P.  
            J. Polym. Sciences, Polymer Symposium 63 (1978) 95.
- [ 39 ]      MARYNISSEN H., THOEN J., VAN DAEL W.  
            Mol. Cryst. Liq. Cryst. 97 (1983) 149.
- [ 40 ]      WIEGELEBEN A., DEMUS D.  
            Cryst. Res. and Technol. 17 (1982) 161.
- [ 41 ]      KOFLER L., KOFLER A.  
            Thermomikromethoden zur Kennzeichnung organische Stoffe und  
            Stoffgemische ; Verlag Chemie, Weinheim (1954).
- [ 42 ]      MALTHETE J.  
            Nature 298 (1983) 46.
- [ 43 ]      CHANDRASEKHAR S., SHASHIDAR R.  
            Advances in Liquid Crystals, Vol. 4,  
            Academic Press, New York (1979).
- [ 44 ]      FLEURY P., MATHIEU J.P.  
            "Chaleur, Thermodynamique et Etats de la Matière"  
            Eyrolles, Paris (1954).
- [ 45 ]      BUISINE J.M.  
            Thèse, Lille (1979).

- [46] BEGUIN A., BILLARD J., BONAMY F., BUISINE J.M., CUVELIER P., DUBOIS J.C.,  
LE BARNY P.  
"Sources of thermodynamic Data on Mesogens" A paraître.
- [47] KACHINSKI V.N., IVANOV V.A., ZISMAN A.N., STISHOV S.M.  
Sov. Phys. J.E.P.T. 48 (1978) 273  
Zh. Eksp. Teor. Fiz. 75 (1978) 545.
- [48] SEMENCHENKO V.K., NEDOSTUP N.A., BASKAKOV V.Ya.  
Russ. J. Phys. Chem. 49 (1975) 909  
Zh. Fiz. Khim. 49 (1975) 1943.
- [49] SEMENCHENKO V.K., NEDOSTUP N.A., BASKAKOV V.Ya.  
Russ. J. Phys. Chem. 49 (1975) 912  
Zh. Fiz. Khim. 49 (1975) 1547.
- [50] NEDOSTUP N.A., SEMENCHENKO V.K.  
Russ. J. Phys. Chem. 51 (1977) 958  
Zh. Fiz. Khim. 51 (1977) 1628.
- [51] SEMENCHENKO V.K., BYANKIN V.M., BASKAKOV V.Ya.  
Sov. Phys. Crystallogr. 20 (1979) 111  
Kristallografiya 20 (1979) 187.
- [52] SPRATTE W., SCHNEIDER G.M.  
Ben. Bunsen Ges. 80 (1976) 886.
- [53] FEYZ M., KUSS E.  
Ber. Bunsen Ges. 78 (1974) 834.
- [54] SPRATTE W., SCHNEIDER G.M.  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 51 (1979) 101.
- [55] HERRMANN J., QUEDNAU J., SCHNEIDER G.M.  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 71 (1981) 249.
- [56] LIEBERT L., DANIELS W.B.  
J. de Phys. Lett. 38 (1977) 333.

- [ 57 ] CLADIS P.E., BOGARDUS R.K., AADSEN D.  
Phys. Rev. A 18 (1978) 2292.
- [ 58 ] KOVACS A.J.  
Trans. Soc. Rheology 5 (1961) 285.
- [ 59 ] KOVACS A.J.  
Fortschr. Hochpolym. Forsch. 35 (1963) 394.
- [ 60 ] BEKKEDAHL N.  
J. Res. Nat. Bur. Stand. 13 (1934) 411.
- [ 61 ] BEKKEDAHL N.  
Rubber Chem. Tech. 8 (1935) 5.
- [ 62 ] BOYER R.F., SPENCER R.S.  
J. Appl. Phys. 15 (1944) 398.
- [ 63 ] BOYER R.F., SPENCER R.S.  
J. Appl. Phys. 17 (1946) 398.
- [ 64 ] CHRISTENSEN R.M.  
Trans. Soc. Rheol. 21 (1977) 163.
- [ 65 ] BIRENDRA BAHADUR  
J. Chim. Phys. 73 (1976) 255.
- [ 66 ] BRUHAT G.  
"Thermodynamique", Masson, Paris (1962).
- [ 67 ] GUGGENHEIM E.A.  
"Thermodynamics" Interscience, New York (1950).
- [ 68 ] CHANDRASEKHAR S., SADASHIVA B.K., SURESH K.A., MADHUSUDANA N.V.,  
KUMAR S., SHASHIDHAR R., VENKATESH G.  
J. de Phys. 40 C.3 (1979) 120.
- [ 69 ] KEYES P.H., WESTON H.T., DANIELS W.B.  
Phys. Rev. Lett. 31 (1973) 628.

- [70] SHASHIDHAR R., CHANDRASEKHAR S.  
J. de Phys. C1 (1975) 9.
- [71] Mc KEE T.J., Mc COLL J.R.  
Phys. Rev. Lett. 34 (1975) 1076.
- [72] DANIELS W.B., CLADIS P., KEYES P.A.  
VIIth Inter. high Pressure Conf., Le Creusot (1979).
- [73] CLADIS P.E.  
Procedure Bangalore (1979) 105.
- [74] KALKURA A.N., SHASHIDHAR R., SUBRAMANYA RAJ URS N.  
J. de Phys. 44 (1983) 51.
- [75] KLUG D.D., WHALLEY E.  
J. Chem. Phys. 71 (1979) 74.
- [76] CLARK N.A.  
J. de Phys. 40 C3 (1979) 345.
- [77] LE CHATELIER H.  
Ann des Mines 13 (1888) 157.
- [78] BRAUN F.  
Zsch. Phys. Chem. 1 (1887) 209.
- [79] PRIGOGINE I., DEFAY R.  
"Thermodynamique chimique" Dunod, Paris (1950).
- [80] VAN LAAR J.J.  
Lehrbuch math Chemie  
J.A. Barth, Leipzig (1901).
- [81] DOMON M.  
Thèse, Lille (1973).
- [82] VAN LAAR J.J.  
Arch. Neerl. Sci. Exates Nature II 8 (1903) 264.

- [ 83 ] VAN LAAR J.J.  
Z. phys. Chem. 63 (1908) 216  
Z. phys. Chem. 64 (1908) 257.
- [ 84 ] VODAR B., SAUREL S.  
Mesures et Contrôle  
Technique de l'Ingénieur, Paris (1973) p. 4050.
- [ 85 ] KURTZ A.  
Conférence G.A.M.A.C.  
Ecole Phys. Chim., Paris (1967).
- [ 86 ] *Metal Data*  
Catalogue Searle chimie Instruments (1974).
- [ 87 ] CHANG R., JONES F.B., RATTO J.S.  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 33 (1976) 13.
- [ 88 ] LEVINE A.W., TOMECZECK K.D.  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 43 (1977) 183.
- [ 89 ] RONDELEZ F.  
Thèse, Orsay (1973).
- [ 90 ] SMITH G.W., GARDLUNG Z.G.  
J. Chem. Phys. 59 (1973) 3214.
- [ 91 ] SMITH G.W.  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. 34 (1976) 87.
- [ 92 ] OSTROVKII B.I., TARASSKIN S.A., STRUKOV B.A., SONIN A.S.  
Sov. Phys. J.E.T.P. 44 (1976) 363.
- [ 93 ] SMITH G.W.  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. 49 (1978) 27.
- [ 94 ] SHASHKOV A.G., ZHUK I.P., KAROLIK V.A.  
High Temp. High Press. 11 (1979) 485.

- [95] ALBERT R., HAIN E., YEE D.  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 51 (1979) 67.
- [96] LEWIS E.A.S., STRONG H.M., BROWN G.H.  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 53 (1979) 89.
- [97] ZAWISZA A.C., STECKI J.  
Solid State Comm. 19 (1976) 1173.
- [98] VAN HECKE G.R., STANTARSIERO B.D., THEODORE L.A.  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 45 (1978) 1.
- [99] KEYES P.H., WESTON H.T., LIN W.J., DANIELS W.B.  
J. Chem. Phys. 63 (1975) 5006.
- [100] KIM Y.B., OGINO K.  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 53 (1979) 307.
- [101] BARRALL E.M., PORTER R.S., HOHNSON J.F.  
J. Phys. Chem. 71 (1967) 1224.
- [102] HORN R.G.  
J. de Phys. 39 (1978) 167.
- [103] ARMITAGE D., PRICE F.P.  
Phys. Rev. A 15 (1977) 2496.
- [104] KUSS E.  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 47 (1978) 71.
- [105] SASABE H., OOTIZUMI K.  
Jap. J. Appl. Phys. 11 (1972) 1751.
- [106] FEIJOO L., RAJAN V.T., WOO G.W.  
Phys. Rev. Lett. A 19 (1979) 1263.
- [107] GULARI E., CHU B.  
J. Chem. Phys. 62 (1975) 795.

- [108] BENDLER J.  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 38 (1977) 19.
- [109] PRESS M.J., ARROTT A.S.  
Phys. Rev. A 8 (1973) 1459.
- [110] CHANG R.  
Solid State Comm. 14 (1974) 403.
- [111] KEYES P.H., DANIELS W.B.  
J. de Phys. 40 C 3 (1979) 380.
- [112] KIM Y.B., OGINO K.  
Phys. Lett. 61 A (1977) 40.
- [113] SANDROCK R., KAMPHAUER M., SCHNEIDER G.M.  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 45 (1978) 257.
- [114] FEYZ V.M., KUSS E.  
Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem. 78 (1974) 834.
- [115] SUBRAMHANYAM H.S., PRASAD J. SHASHIDHARA  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 37 (1976) 23.
- [116] SMITH G.M.  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. 41 (1977) 89.
- [117] COX R.J., JOHNSON F.J.  
I.B.M. J. Res. Develop 22 (1978) 51.
- [118] SHASHIDHAR R., VENKATESH G.  
J. de Phys. 40 (1979) 396.
- [119] WALLIS G.P., ROY S.K.  
J. de Phys. 41 (1980) 1165.
- [120] LEADBETTER A.J., DURRANT J.L.A., RUGMANN M.  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. 34 (1977) 231.

- [ 121 ] DUNMUR D.A., MILLER W.H.  
J. de Phys. 40 (1979) 141.
- [ 122 ] NEUBERT H.E., MAUER J.  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 43 (1977) 313.
- [ 123 ] RICHTER L., DEMUS D., SACKMANN H.  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 71 (1981) 269.
- [ 124 ] GRAY G.W., HARTLEY J.B., IBBOSTON A., JONES B.  
J. Chem. Soc. (1955) 4359.
- [ 125 ] ARORA S.L., TAYLOR T.R., FERGASON J.L., SAUPE A.  
J. Amer. Chem. Soc. 91 (1969) 3671.
- [ 126 ] DEMUS D., RURAŃSKI R.  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 16 (1972) 171.
- [ 127 ] BARALL II E.M., GOODBY J.W., GRAY G.W.  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. 49 (1979) 319.
- [ 128 ] GANE P.A.C., LEADBETTER A.J., WRIGHTON P.G., GOODBY J.W., GRAY G.W.,  
TAJBAKSH A.R.  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 100 (1983) 67.
- [ 129 ] BENATTAR J.J.  
Communication privée.
- [ 130 ] GANE P.A.C., LEADBETTER A.J., WRIGHTON P.G.  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 66 (1981) 247.
- [ 131 ] BENATTAR J.J., MOUSSA F., LAMBERT M.  
J. de Chim. Phys. 80 (1983) 99.
- [ 132 ] MALTHETE J., LECLERCQ M., DVOLAITZKY M., GABARD J., BILLARD J.,  
PONTIKIS V., JACQUES J.  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 23 (1973) 233.

- [ 133]      DOMON M.  
            Communication privée.
- [ 134]      Résultats non publiés.
- [ 135]      LIEBERT L., DANIELS W.B., BILLARD J.  
            Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. 41 (1977) 57.
- [ 136]      MALTHETE J., BILLARD J.  
            Mol. Cryst. Liq. Cryst. 54 (1979) 45.
- [ 137]      DOMON M., BILLARD J.  
            Pramana suppl. n° 1, ed. Chandrasekhar S. (1975) 131.
- [ 138]      BILLARD J.  
            Communication privée.
- [ 139]      ROBINET J.C., BUVET R.  
            Phénomène de Transition vitreuse - Chimie macromoléculaire Tome 1  
            Hermann (1970) p. 443-465.
- [ 140]      ROGERS S.S., MANDELKERN L.  
            J. Phys. Chem. 61 (1957) 985.
- [ 141]      LEWIS O.G.  
            "Physical Constants of Linear Homopolymers"  
            Springer Verlag, New York (1968).
- [ 142]      BOYER R.F., SPENCER R.S.  
            "Advances in Colloid Science"  
            Interscience, New York (1946).
- [ 143]      ARMENIADES C.D., BAER E., RIEKE J.K.  
            J. Appl. Polym. Sciences 14 (1970) 2635.

- [ 144 ]      BEEVERS R.B., WHITE E.F.T.  
                    Trans. Faraday Soc. 56 (1960) 744.
- [ 145 ]      HARDOUIN F., LEVELUT A.M., ACHARD M.F., SIGAUD G.  
                    J. de Chim. Phys. 80 (1983) 53.
- [ 146 ]      LIEBERT L.  
                    Communication privée.

# Sommaire

	<i>Pages</i>
INTRODUCTION	3
CHAP. 1 : LES MÉSOPHASES	9
<u>I - CLASSIFICATION DES MESOPHASES</u>	9
A Morphologie de la molécule et classe de mésophases	9
1 - Molécules globulaires	9
2 - Molécules calamitiques	9
3 - Molécules discotiques	10
B Structure des mésophases	10
1 - Cristaux plastiques	10
2 - Mésophases calamitiques	10
3 - Mésophases discotiques	11
C Quelques particularités	12
<u>II - TRANSITIONS DE PHASES</u>	12
CHAP. 2 : NOUVELLE MÉTHODE BAROMÉTRIQUE DE DÉTECTION DES TRANSITIONS DE PHASES	17
<u>I - LIMITES DES METHODES EXISTANTES DE DETECTION DES TRANSITIONS DE PHASES</u>	17
<u>II - NOUVELLE METHODE BAROMETRIQUE DE DETECTION DES TRANSITIONS DE PHASES</u>	18
A Principe de la méthode barométrique	18
B Prévisions des thermobarogrammes de corps purs	19
1 - Cas des transitions du premier ordre	19
a) <i>Pentes des thermobarogrammes</i>	19

$\alpha$ - Pente de la courbe de coexistence de deux phases	19
$\beta$ - Pente en dehors d'une transition	19
$\gamma$ - Valeurs numériques des pentes	20
<i>b) Variation de volume et de pression à la transition</i>	21
$\alpha$ - Variation de volume du corps étudié à la transition	21
$\beta$ - Accroissement de pression à la transition	22
$\gamma$ - Ordre de grandeur des accroissements de pression	23
<i>c) Conclusion</i>	24
2 - Cas des transitions faiblement du premier ordre ou du second ordre	26
3 - Cas des transitions vitreuses	28
4 - Représentation des états thermodynamiques d'un mésogène	31
<i>a) Cas d'une seule mésophase</i>	31
$\alpha$ - Diagramme pression-volume-température	31
$\beta$ - Projection sur le plan (P-T)	34
$\gamma$ - Projection sur le plan (P-V)	34
<i>b) Cas du polymorphisme mésomorphe</i>	36
<i>c) Cas du mésomorphisme rentrant</i>	40
$\alpha$ - Diagramme pression-volume-température	40
$\beta$ - Thermobarogrammes	44
C Thermobarogrammes de mélanges binaires	44
1 - Généralités sur les solutions	44
<i>a) Hypothèses de calculs</i>	44
<i>b) Equilibre de deux phases</i>	47
$\alpha$ - Equilibre entre les cristaux d'un des constituants pur et une solution	48
$\beta$ - Equilibre entre deux solutions	48
<i>c) Volume d'un mélange de deux composés</i>	49

	Pages
2 - Fusion eutectique	51
a) <i>Fusion des cristaux</i>	51
b) <i>Dissolution des cristaux dans une solution</i>	54
3 - Transition entre deux solutions	55
4 - Pentes des thermobarogrammes de mélange	58
a) <i>Phase unique</i>	58
b) <i>Pentes aux transitions</i>	59
$\alpha$ - Fusion d'un mélange eutectique	59
$\beta$ - Dissolution des cristaux	59
$\gamma$ - Equilibre de deux solutions binaires	60
5 - Applications numériques	60
6 - Conclusion	61
D Limitations de la méthode barométrique	65
1 - Choix du volume de la cavité	65
2 - Présence de gaz dans la cellule	66
3 - Sensibilité	66
<u>III - CONCLUSION</u>	66
CHAP. 3 : LE MÉTABOLÉMÈTRE	71
<u>I - LE METABOLEMETRE</u>	71
<u>II - DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE</u>	71
A Capteur de pression	71
B Cellule de mesure	71
C Dispositif de fermeture	73
D Dispositif de chauffage et de refroidissement	76
E Enregistrements	76

	Pages
F Dégazage	77
G Défauts de l'appareillage actuel	77
<u>III - DEROULEMENT D'UNE MANIPULATION</u>	79
A Préparation	79
B Remplissage	79
1 - Corps solides à température ambiante	79
2 - Corps fluides à température ambiante	79
3 - Corps ne présentant pas de phase fluide	80
C Fermeture	80
D Procédure de mise en évidence des transitions	80
<u>IV - CONCLUSION</u>	81
 CHAP. 4 : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	 85
<u>I - CORPS PURS MESOGENES</u>	85
A Composés	85
B Résultats	91
1 - Vérification	91
2 - Sensibilité	94
3 - Miniaturisation	100
4 - Polymorphisme	103
5 - Exploitation de la méthode	106
C Discussion	118
1 - Variations de volume et d'enthalpie molaires	118
2 - Précision des mesures	118
3 - Transitions de phases à variation de volume négative	119
<u>II - MELANGES BINAIRES DE MESOGENES</u>	120
A Cas d'un mélange binaire connu	120

1 - Choix des composés	120
2 - Choix des concentrations étudiées	121
3 - Etude des composés purs	124
4 - Etude d'un mélange riche en méthoxy-nonyl tolane	124
5 - Etude d'un mélange riche en méthoxy-éthyl tolane	131
6 - Etudes thermomicroscopiques des mélanges	131
7 - Discussion	136
B Cas d'un mélange binaire présentant une mésophase inconnue	139
1 - Position du problème	139
2 - Etude des composés purs	142
3 - Mise en évidence de la phase intermédiaire	142
4 - Conclusion	148
<u>III - ETUDE D'UN POLYMERE</u>	148
<u>IV - CONCLUSION</u>	151
CONCLUSION	154



## RÉSUMÉ

L'étude des procédés connus de détection des *transitions de phase* montre qu'il n'existe pas de méthode de routine sûre pour de petits échantillons. Une autre solution consiste à enregistrer, en fonction de la *température*, la *pression* d'un échantillon enfermé dans une enceinte métallique ; pression et température sont des grandeurs intensives : la *miniaturisation* est donc possible. Des calculs ont été effectués afin de prévoir l'allure des enregistrements. Un appareillage - métabolémètre - basé sur le principe de cette nouvelle méthode barométrique a été réalisé. Des vérifications expérimentales ont été effectuées sur diverses transitions de *mésogènes purs* ou en *mélanges binaires* et sur la *transition vitreuse* d'un polymère. Les enregistrements obtenus coïncident avec les prédictions. Le procédé se révèle sensible. Des échantillons de l'ordre de un milligramme peuvent être utilisés sans diminuer sensiblement l'importance des phénomènes observés. Le métabolémètre a été exploité dans le tracé du *diagramme de phase pression-température* de mésogènes présentant un riche polymorphisme, des transitions *faiblement du premier ordre*, des transitions dont les températures sont très peu différentes et dans la mise en évidence d'une *phase intermédiaire* dans un mélange de deux mésogènes qui ne la possèdent pas.

## MOTS CLES - KEY WORDS

Transition Phase - Phase Transition

Pression - Pressure

Cristal liquide - Liquid Crystals

Appareillage mesure - Measure Instrument