

50376  
1990  
277

50376  
1990  
N° d'ordre : 640  
277

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

SCIENCES DES MATERIAUX

par

**Abdelkader ANAKKAR**



**"Rentrance sous pression dans les cristaux liquides : approche  
thermodynamique et analyse piézothermique de la transition  
Nématique rentrant - Smectique  $A_d$   
à l'aide d'un calorimètre à flux thermique à couches composites".**

18 DECEMBRE 1990

Membres du Jury :

H. FONTAINE	<i>Professeur, Université de Lille I</i>	Président
J. BILLARD	<i>Professeur, Laboratoire Central des Ponts &amp; Chaussées, Paris</i>	Rapporteur
L. TER MINASSIAN	<i>Directeur de recherche au CNRS Université P. et M. Curie, Paris</i>	Rapporteur
NGUYEN HUU TINH	<i>Directeur de recherche au CNRS Centre de Recherches Paul Pascal, Talence</i>	Membre
N. ISAERT	<i>Professeur Université de Lille I</i>	Membre
C. ALBA-SIMIONESCO	<i>Chargé de recherche au CNRS Université P. et M. Curie, Paris</i>	Membre
J.M. BUISINE	<i>Chargé de recherche au CNRS Université de Lille I</i>	Membre



50 0239 5



*A ma bien aimée mère et à mon très cher père  
sans l'affection et le soutien desquels  
je ne serais arrivé à ce résultat.*

*A ma femme Fatiha.*



## Remerciements

*Ce travail a été effectué à l'Unité de Formation et de Recherche de Lille Flandres-Artois, dans l'équipe de Physique des Stases Anisotropes dirigé par Monsieur le Professeur Noël Isaert, au sein du Laboratoire de Dynamique et Structures des Matériaux Moléculaires, Unité Associée au C.N.R.S., dirigé par Monsieur le Professeur Hubert Fontaine.*

*Cette étude a été réalisée en collaboration avec le laboratoire de Chimie - Physique à l'Institut Pierre et Marie Curie (Paris) dans le groupe de recherche dirigé par Monsieur Léon Ter Minassian, Directeur de Recherche au C.N.R.S.*

*Ce travail a été mené sous la direction de Monsieur Jean Marc Buisine, Chargé de Recherche au C.N.R.S. Je tiens à le remercier pour ses nombreuses interventions, ses conseils et la confiance qu'il m'a accordée, permettant ainsi à cette étude d'être menée à bien. Je le prie de trouver ici un gage sincère de ma reconnaissance.*

*Monsieur Léon Ter Minassian m'a très bien accueilli au sein de son laboratoire ; ceci a contribué de façon notable à la réalisation de l'appareillage. Il a, aussi, bien voulu accepter de juger ce rapport. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Jean Billard d'avoir bien voulu consacrer son temps à juger ce travail.*

*Je suis très sensible à l'honneur que me font Monsieur Hubert Fontaine pour sa présidence dans le jury de thèse et Monsieur Noël Isaert pour m'avoir accepté dans son équipe de recherche et pour avoir bien voulu se joindre au jury.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur Nguyen Huu Tinh, Directeur de Recherche au C.N.R.S., pour la fourniture des échantillons de cristaux liquides et sa participation au Jury.*

*Je remercie beaucoup Madame Christiane Alba-Simionesco, Chargé de Recherche au C.N.R.S. pour les discussions positives et sa sympathie qui m'ont permis d'aller de l'avant avec enthousiasme, c'est donc un plaisir de l'avoir comme membre de jury.*

*Je voudrais témoigner ici de mon amitié envers les membres du laboratoire et les remercier de leur aide. Un merci particulier et ma gratitude à Monsieur Jean Marc Deslandes pour son aide lors de la réalisation technique de l'appareil et de la mise au propre de la thèse.*

*Mes remerciements vont également à l'ensemble du personnel du Laboratoire de Chimie-Physique à Paris ; je pense particulièrement à Monsieur François Milliou pour la réalisation technique de l'appareil et pour les discussions de sujets informatiques, qui m'ont été très utiles, et à Monsieur A. Ringuenet pour l'usinage des pièces mécaniques, les fructueuses discussions concernant l'instrumentation et sa grande disponibilité. Que tous les membres des laboratoires et des services techniques de l'U.F.R. de Physique, qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de l'appareillage soient ici remerciés ; je pense particulièrement aux ateliers de Mécanique, Menuiserie et de soudage animés respectivement par Messieurs P. Maillet, P. Viry, J.P. Dondeyne et Monsieur J. Duez.*

*Je remercie Messieurs M. Muller et D. Prevost de leur aide lors de la réalisation du montage, et Monsieur M. Deleplace pour les problèmes d'électronique.*

*Mes remerciements à Monsieur Max pour la mise au propre des courbes et Monsieur Serge de la reprographie.*

*Toutes mes félicitations à Catherine et Brigitte pour leur travail de dactylographie et mes remerciements pour leur gentillesse.*

## AVANT PROPOS

\*\*\*\*\*

Si les études thermodynamiques expérimentales des solides, des liquides et des gaz, nombreuses, variées et entreprises depuis longtemps, ont permis l'élaboration et la vérification de théories élaborées, il n'en est pas de même pour les cristaux liquides. En effet, les seules données généralement connues pour les cristaux liquides sont les température et variation d'enthalpie aux transitions. Des diagrammes de phases isobares de mélanges sont aussi connus, mais étant le plus souvent déterminés par la méthode de contact développée par Kofler en 1954, les concentrations des points particuliers des diagrammes sont inconnues, ce qui limite la mise au point d'une théorie rigoureuse des mélanges notamment dans le cas des solutions non parfaites obtenues avec des composés fortement polaires. Dans certains cas, très peu nombreux par rapport au nombre de nouveaux composés synthétisés, des études dilatométriques et/ou barométriques - c'est-à-dire à haute pression - ont été entreprises mais n'ont pas permis l'établissement d'équations générales d'état faisant intervenir simultanément les variables pression, température et volume.

Dès 1913, P.W. Bridgman préconisait l'utilisation de la pression pour l'étude de l'ensemble des propriétés physiques des liquides. Confirmés tout au long de ce siècle, ces propos sont toujours d'actualité ; en effet, il suffit pour s'en convaincre, de citer quelques apports français récents. Ainsi l'analyse piézothermique initialisée et développée par L. Ter Minassian et ses différents collaborateurs à l'Institut Pierre et Marie Curie (Paris), a permis l'établissement d'équations d'état de liquides avec une précision jamais égalée auparavant ainsi que l'analyse des propriétés thermodynamiques des liquides gelés. De même, les études sous pression des chaleurs d'excès de mélange entreprises conjointement par l'équipe du professeur J.P. Grolier à Clermont Ferrand - pour la partie expérimentale - et par le professeur E. Wilhelm à Vienne - pour la modélisation statistique - se sont révélées particulièrement intéressantes dans la compréhension des propriétés physiques de nombreux systèmes organiques liquides à molécules fortement polaires.

Dans le cas des cristaux liquides, l'introduction de la pression comme paramètre d'étude s'est déjà révélée ponctuellement particulièrement intéressante dans la mise en évidence du comportement de phases originales telles que l'existence de point polycritique ou de séquence de phase rentrante.

Etendant les propos de Bridgman au cas des phases fluides et partiellement organisées, une approche plus systématique et approfondie s'avère souhaitable.

Ainsi, c'est dans le cadre général de la compréhension des propriétés thermo-physiques des mésogènes que depuis 1977, sous l'impulsion initiale de J. Billard, sont développées les ETUDES HAUTE PRESSION DES TRANSITIONS ENTRE MESOPHASES par J.M. Buisine, au sein de l'Equipe de Physique des Stases Anisotropes du Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires. Les travaux initiaux de J.M. Buisine ont conduit à l'établissement d'une nouvelle méthode d'étude : l'analyse thermobarométrique isochore - définition déposée à l'International Confederation for Thermal Analysis - et la mise au point d'un appareillage d'analyse originale (métabolémètre) actuellement commercialisé. Initialement élaboré et utilisé dans des études des transitions de phase des cristaux liquides, cette méthode est actuellement appliquée aux réactions chimiques dans les systèmes colloïdaux.

Une seconde orientation a été prise en 1987 lors de la décision d'étudier le comportement de phase sous pression de cristaux liquides à molécules fortement polaires. Une méthode d'analyse sensible et performante, quant aux domaines de pression et de température étudiés, était nécessaire ; l'analyse piézothermique - méthode originale et exploitée essentiellement dans le cas des liquides - convenait. En collaboration avec L. Ter Minassian et C. Alba-Simienesco, il a alors été décidé la construction d'un appareillage original bien adapté à l'étude des cristaux liquides ; tel est l'objet du travail présenté ici.



# Table des matières

\*\*\*\*\*

	Page
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE 1	
LES PHENOMENES D'INVERSION DE SYMETRIE ET DE RENTRANCE DANS LES CRISTAUX LIQUIDES SOUS LA PRESSION ATMOSPHERIQUE	11
I - Mésophases et mésogènes .....	15
A - Mésogènes calamitiques .....	15
1 - Phases nématique et cholestérique .....	15
2 - Phases smectiques .....	16
B - Mésogènes discotiques .....	16
1 - Phases nématique discoïde et cholestérique discoïde .....	17
2 - Phases colonnaires .....	17
II - Phénomènes d'inversion de symétrie et de rentrance .....	17
A - Notions générales .....	17
B - Phénomène de rentrance dans les mésogènes .....	18
1 - Mésogènes calamitiques .....	18
a) phases et séquences rentrantes .....	18
b) transitions de phase pour les calamitiques .....	19
c) aspects moléculaires et phénomène de rentrance .....	20
2 - Mésogènes discotiques .....	21
C - Phénomène d'inversion dans les mésogènes .....	22
1 - Mésogènes calamitiques .....	22
2 - Mésogènes discotiques .....	23
III - Conclusion .....	24
Références du chapitre 1 .....	25

## CHAPITRE 2

LA RENTRANCE SOUS PRESSION .....	29
I - Aperçu historique sur la pression .....	33
II - Controverse sur les transitions $S_A-S_A$ .....	34
III - Rentrance sous pression dans un corps pur .....	39
IV - Approche du phénomène de rentrance par l'énergie de Gibbs....	42
1 - Propriétés de l'énergie de Gibbs en pleine phase .....	42
2 - Fonction de Gibbs et diagrammes de phases .....	43
a) aucune intersection entre les surfaces de Gibbs .....	43
b) un point d'intersection dans les sections à pression constante .....	43
c) deux points d'intersection dans les sections à pression constante .....	45
d) trois points d'intersection dans les sections à pression constante .....	51
e) conclusion .....	59
V - Calcul de diagrammes de phases Pression-Température dans le cas de la séquence $S_{A_1}-N-S_{A_d}-N$ .....	59
1 - Développement de la variation d'énergie de Gibbs à l'ordre 1 et 2	60
2 - Développement de la variation d'énergie de Gibbs à l'ordre 3 .....	61
a) expression analytique de $\Delta G$ .....	61
b) diagramme de phase Pression-Température .....	62
c) dérivées premières de la variation de l'énergie de Gibbs ...	64
d) dérivées secondes de la variation de l'énergie de Gibbs .....	66
e) diagrammes de phases P-V-T et P-S-T.....	69
f) extension au cas d'une série chimique .....	69
VI - Conclusion .....	75
Références du chapitre 2 .....	77

CHAPITRE 3  
METHODES D'ANALYSE SOUS PRESSION DES CRISTAUX LIQUIDES..... 85

I - Etudes critiques des différentes méthodes d'étude sous pression  
des cristaux liquides ..... 89

1 - Méthodes intensives d'analyse ..... 89

2 - Méthodes extensives d'analyse ..... 90

3 - Choix de la méthode ..... 90

II - Méthode piézothermique ..... 92

1 - Principe ..... 92

2 - Relations fondamentales de la méthode piézothermique ..... 93

a) quantité de chaleur en pleine phase ..... 93

b) coefficients thermodynamiques en pleine phase ..... 95

c) mise en évidence des transitions de phase ..... 97

3 - Les mesures piézothermiques ..... 99

a) principe ..... 99

b) étalonnage ..... 101

4 - Précautions et limitations ..... 103

a) précautions ..... 103

b) limitations ..... 104

III - Conclusion ..... 105

Références du chapitre 3 ..... 107

CHAPITRE 4  
REGULATEUR THERMIQUE A COUCHES COMPOSITES ..... 111

I - Introduction ..... 115

II - Etude qualitative ..... 115

III - Etude quantitative ..... 116

1 - Equation de propagation de la chaleur.....	118
2 - Propagation de la chaleur dans un empilement composite .....	119
a) cas d'un disque unique .....	119
b) cas d'un système de couches composites.....	122
3 - Régulateur thermique à couches composites .....	124
a) principe .....	124
b) nombre de couches et période .....	126
c) épaisseurs des couches composites .....	129
IV - Conclusion.....	129
Références du chapitre 4 .....	131
CHAPITRE 5	
APPAREILLAGE .....	133
I - Microcalorimètre et régulateur.....	137
1 - Microcalorimètre .....	137
2 - Piles thermoélectriques .....	137
3 - Régulateur thermique .....	139
4 - Isolation thermique .....	141
5 - Chaîne de mesure .....	143
a) nanovoltmètre .....	143
b) connexions électriques .....	143
c) mesure de la température .....	145
d) enregistreur $X(t)$ .....	145
e) informatisation .....	145
II - Montages haute pression .....	145
1 - Cellules haute pression .....	146
a) cellules d'essais .....	146
b) cellules d'analyse .....	146
2 - Montage d'étalonnage .....	149
3 - Montage haute pression .....	149

III - Procédure expérimentale .....	149
1 - Remplissage de la cellule haute pression par le cristal liquide .....	152
a) four de remplissage .....	152
b) remplissage de la cellule avec le cristal liquide .....	152
2 - Mise sous vide et remplissage par le fluide de compression .....	154
3 - Mise sous pression et effets thermiques .....	154
IV - Conclusion .....	157
Références du chapitre 5 .....	159
CHAPITRE 6	
RESULTATS EXPERIMENTAUX .....	161
I - Caractéristiques de l'appareillage .....	165
1 - Effets thermiques et thermogrammes .....	165
2 - Caractéristiques technologiques du montage calorimétrique .....	167
a) stabilité .....	167
b) répétabilité .....	171
c) sensibilité .....	171
II - Etalonnage du microcalorimètre .....	173
1 - Mesures .....	173
2 - Résultats .....	173
3 - Discussion .....	176
III - Application à un cristal liquide .....	177
1 - Composé étudié .....	178
2 - Résultats .....	178
3 - Discussion .....	180
IV - Conclusion .....	188

Références du chapitre 6 .....	189
CONCLUSION.....	191
ANNEXE I :	
PROGRAMME DE CALCUL DES COUCHES.....	199
ANNEXE II :	
CONNEXIONS ELECTRIQUES DU CALORIMETRE .....	203
ANNEXE III :	
PROGRAMME DE CALCUL DE LA SURFACE SOUS LE THERMOGRAMME	205

# INTRODUCTION





C'est en 1854 que le pathologiste allemand R. Virchow (1821-1902) [1] observe pour la première fois sur un mélange complexe, la myéline, la biréfringence d'une phase fluide, phénomène décrit en 1888 par F. Reinitzer (1857-1927) [2] sur un composé pur organique. L'appellation ambiguë de cristaux liquides, donnée à ces nouvelles phases en 1900 par O. Lehmann (1855-1912) [3] est levée en 1922 par G. Friedel (1865-1933) [4] qui propose l'appellation d'"états mésomorphes de la matière". Une "Histoire des cristaux liquides", présentée en cinq grandes périodes d'activités, a été proposée en 1973 par H. Kelker [5].

C'est dans cette catégorie d'états de la matière intermédiaires entre les solides et les liquides, appelés aujourd'hui mésophases et obtenus initialement à partir de molécules oblongues [6], qu'il faut classer les phases obtenues à partir de molécules en forme de disques plats observées pour la première fois en 1977 par S. Chandrasekhar [7] et qualifiées de discotiques [6]. Il en est de même des mésophases obtenues en 1989 à partir de molécules en forme de cône (pyramidique) [8], de phasmes (phasmides) [9], de tube [10] ou en 1986 à partir de molécules bifourchues [11]. Une compilation de l'ensemble des résultats obtenus sur les cristaux liquides jusqu'à 1979 a été publiée par H. Kelker et R. Hatz dans le premier "Handbook of Liquid Crystals" [12].

Si, en général, l'augmentation de la température fait apparaître des mésophases de symétrie de plus en plus élevées, il est aussi possible pour certains composés d'observer des phénomènes d'inversion de symétrie et/ou de rentrance [13,14]. L'efficacité des méthodes classiques de détermination des séquences de phases rentrantes sous la pression atmosphérique n'est plus à démontrer. Il suffit de rappeler l'importance dans la mise en évidence des séquences de phases rentrantes complexes de la thermomicroanalyse [12].

Concernant le phénomène de double rentrance Nématique Smectique A, un sujet de discussion très controversé depuis plus de dix ans :  
"Y a-t-il transition ou évolution continue entre les phases  $S_{A_1}$  et  $S_{A_d}$  ?"  
est toujours d'actualité.

En effet, les expériences entreprises sur différents mélanges binaires à pression atmosphérique ont montré l'existence de transitions très faiblement du premier ordre entre les phases  $S_{A_1}$  et  $S_{A_d}$  [15,16], mais aussi la présence d'un domaine monophasé pour les deux phases [15,17]. La diversité des résultats expérimentaux obtenus sur ces phases a laissé certains auteurs penser qu'il n'y a

pas de réelle transition entre les phases  $S_{A_1}$  et  $S_{A_d}$  [15,18] et d'autres à opter pour une évolution continue [15,19] de la structure d'une phase à l'autre, en fonction de la concentration. Il est possible de penser que l'ambiguïté peut être levée par l'étude, non d'un mélange binaire à pression atmosphérique, mais d'un corps pur sous pression. Le diagramme de phase Pression-Température soit montrera une évolution continue entre les deux phases, soit présentera un point triple ou polycritique. Cependant, peu d'études sous pression de ces comportements originaux ont été entreprises, et seuls quelques diagrammes de phase Pression-Température ont pu être déterminés en totalité, en particulier dans le cas de phénomènes de double ou de triple rentrance [20 à 22] mais n'ont pas donné de réponses à la question précédente. Les études sous pression présentées ci-dessous s'inscrivent dans le cadre général d'une meilleure compréhension du polymorphisme Smectique A.

Des méthodes très variées ont été utilisées à ce jour dans les études thermodynamiques sous pression des différentes transitions de phase de mésogènes. Cependant, ces méthodes sont parfois inopérantes (phénomènes à détecter très faibles ou plage de fonctionnement en pression et température insuffisante) ou nécessitent des quantités d'échantillons incompatibles avec les stocks disponibles.

A l'aide de la méthode piézothermique [23] qui consiste à déterminer une chaleur de compression dans des conditions isothermes et les différents paramètres thermodynamiques en fonction des variables pression et température, il a été montré la possibilité d'étudier les transitions de phase sous pression des cristaux liquides [24,25]. Cependant, les quantités de produit nécessaires aux expérimentations sont importantes de l'ordre de 1000 mg. C'est pourquoi nous avons entrepris la mise au point d'un nouvel appareil basé sur la méthode piézothermique qui permettra d'effectuer des expérimentations sur de petits échantillons de cristaux liquides présentant des phénomènes de rentrance.

Un bref rappel des connaissances sur les mésophases et le phénomène de rentrance à pression atmosphérique, chapitre 1, permet d'introduire la terminologie utilisée ultérieurement. Le chapitre 2 est consacré à une présentation et une analyse thermodynamique des phénomènes de rentrance sous pression. Le chapitre 3 traite de la méthode piézothermique. Un nouveau microcalorimètre à couches composites et les montages expérimentaux sont présentés respectivement aux chapitres 4 et 5. Enfin, le chapitre 6 est consacré aux résultats expérimentaux.



*Références de l'Introduction*

- [1] R. Virchow  
Virchows Archiv 6 (1854) 571.
- [2] F. Reinitzer  
Monatsh. Chem. 9 (1888) 421.
- [3] O. Lehmann  
Ann. der Phys. 2 (1900) 649.
- [4] G. Friedel  
Ann. der Phys. 18 (1922) 273.
- [5] H. Kelker  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 21 (1973) 1.
- [6] J. Billard, J.C. Dubois, Nguyen Huu Tinh, A. Zann  
Nouv. J. de Chim. 2 (1978) 535.
- [7] S. Chandrasekhar, B.K. Sadashiva, K.A. Seresh  
Pramana 9 (1977) 471.
- [8] H. Zimmerman, R. Poupko, Z. Luz, J. Billard  
Z.f. Naturforsch 40a (1985) 149.
- [9] J. Malthête, A.M. Levelut, Nguyen Huu Tinh  
J. Phys. Lett. 46 (1985) 875.
- [10] J.M. Lehn, J. Malthête, A.M. Levelut  
J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1989) 1794.
- [11] Nguyen Huu Tinh, C. Destrade, A.M. Levelut, J. Malthête  
J. Phys. 47 (1986) 553.

- [12] H. Kelker, R. Hatz  
Handbook of Liquid Crystals  
Verlag Chemie, Weinheim (1980).
- [13] Nguyen Huu Tinh  
J. de Chim. Phys. 80 (1983) 83.
- [14] Nguyen Huu Tinh, P. Foucher, C. Destrade, A.M. Levelut, J. Malthète  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 111 (1984) 277.
- [15] F. Hardouin, A.M. Levelut, M.F. Achard, G. Sigaud  
J. de Chim. Phys. 80 (1983) 53.
- [16] B.R. Ratna, C. Nagabhushana, V.N. Raja, R. Shashidhar,  
S. Chandrasekhar, G. Heppke  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 138 (1986) 245.
- [17] F. Hardouin, M.F. Achard, Nguyen Huu Tinh, G. Sigaud  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., 3 (1986) 7.
- [18] A.N. Berker, J.S. Walker  
Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 1469.
- [19] J. Prost  
Liquid Crystal of one - and two - dimensional order  
Springer Verlag, Berlin (1980) 125.
- [20] P.E. Cladis  
Proc. Int. Liquid Crystals Conf. Bangalore  
ed. S. Chandrasekhar, Heyden (1979) 105.
- [21] A.N. Kalkura, R. Shashidhar, N. Subramanua Raj Urs  
J. de Phys. 44 (1983) 51.
- [22] R. Shashidhar, B.R. Ratna, V. Surendranath, V.N. Raja,  
S. Krishna-Prasad, C. Nagabhushan  
J. Phys. Lett. 46 (1985) 445.

- [23] L. Ter Minassian, Ph. Pruzan, A. Soulard  
J. Chem. Phys. 75 (1981) 3064.
  
- [24] L. Ter Minassian, Ph. Pruzan  
J. Chem. Thermodynamics 9 (1977) 375.
  
- [25] R. Shashidhar, L. Ter Minassian, B.R. Ratna, A.N. Kalkura  
J. Phys. Lett. 43 (1982) 239.





# CHAPITRE 1

LES PHENOMENES D'INVERSION DE  
SYMETRIE ET DE RENTRANCE DANS  
LES CRISTAUX LIQUIDES SOUS  
LA PRESSION ATMOSPHERIQUE



*'La matière première de toute science provient :  
soit directement de nos sensations, soit  
indirectement des leçons de nos maîtres et des  
livres qu'ils ont écrits'.*

*M. Planck  
(Initiations à la physique)  
Champs Flammarion 1989.*



Outre d'introduire la terminologie particulière aux cristaux liquides, l'objet de ce chapitre est de rassembler l'essentiel des connaissances actuelles relatives aux phénomènes d'inversion de symétrie et de rentrance dans les mésogènes calamitiques et discotiques dont le présent travail contribue à approfondir la connaissance.

## I - MESOPHASES ET MESOGENES

Le plus souvent, les mésophases - phases de la matière intermédiaire entre l'état solide et l'état liquide [1] - sont obtenues à partir de composés - mésogènes - organiques dont les molécules ont la forme de bâtonnets (calamitiques [2]), de disques plats (discotiques [2-3]) ou de cônes (pyramidiques [4]). D'autre part, des mésophases ont pu être obtenues avec des molécules en forme de phasme [5] ou des molécules bifourchues [6] ou encore avec des macromolécules (polymères) calamitiques [7] ou discotiques [8].

On distingue les mésophases thermotropes, obtenues par variation de température, des mésophases lyotropes qui apparaissent par mélange de certains corps avec un solvant. Nous nous limiterons pour cette présentation générale, au cas des mésophases thermotropes obtenues uniquement à partir de mésogènes à molécules calamitiques ou discotiques.

### A - Mésogènes calamitiques

Dans le cas des mésogènes calamitiques thermotropes, les études structurales ont permis de mettre en évidence une grande diversité de mésophases qu'il est possible de classer en deux catégories.

#### 1) Phases Nématique et Cholestérique

Dans la phase nématique (N), les molécules sont en moyenne orientées parallèlement les unes aux autres, leur centre de masse étant réparti au hasard dans l'espace.

Lorsque la molécule est chirale, la phase nématique est spontanément torsadée ; elle est dénommée cholestérique (N\*). La phase cholestérique admet un axe de symétrie hélicoïdal infini. Perpendiculairement à cet axe existent des

plans où les molécules sont parallèles entre elles et perpendiculaires à l'axe. De l'un de ces plans à un autre, la direction d'alignement des molécules tourne d'un angle proportionnel à la distance qui sépare les deux plans considérés.

Lors du refroidissement de certains mésogènes chiraux, il apparaît, entre la phase liquide et la phase N\* une ou plusieurs phases isotropes "bleu" (I.B). La plage d'existence de ces phases n'est que de quelques degrés [9] ; leur structure n'est pas encore élucidée.

## 2) Phases Smectiques

Dans toutes les phases smectiques de structures connues (notées S et indicées de A à L), les molécules s'ordonnent sauf en phase S<sub>D</sub> [10], en strates parallèles et équidistantes. Les diverses phases smectiques se distinguent alors par l'arrangement des molécules dans les strates et par leur orientation par rapport aux strates.

Dans les mésophases stratifiées inclinées de molécules chirales, les structures présentent une torsion autour d'un axe perpendiculaire aux strates [11].

Dans le cas de molécules polaires, un polymorphisme S<sub>A</sub> et S<sub>C</sub> a été mis en évidence ; l'arrangement des molécules en couches peut être respectivement de type monocouche (indice 1), bicouche (indice 2), partiellement bicouche (indice d) et bidimensionnelle (indice ~) [12].

Deux autres phases smectique A ont récemment été observées : en 1986 une phase smectique -A rectangulaire notée S<sub>A<sub>R</sub></sub> [13], et en 1989 une phase smectique A\* chirale notée A\* [14].

De même des phases S<sub>B<sub>1</sub></sub>, S<sub>B<sub>2</sub></sub> et S<sub>B<sub>d</sub></sub> ont pu être observées [15,17].

## B - Mésogènes discotiques

Dans le cas des mésogènes discotiques, les mésophases obtenues peuvent, ici encore, être classées en deux catégories [18] :

### 1) Phases Nématique discoïde et Cholestérique discoïde

Dans la phase nématique discoïde ( $N_D$ ) 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 discoïde fait place à la phase cholestérique discoïde ( $N_D^*$ ) lorsque la molécule est chirale.

### 2) 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 la phase  $D_{ho}$ , ou désordonné, comme dans les phases  $D_{hd}$ ,  $D_{rd}$  ou  $D_{ob.d}$ . Trois types de phases  $D_{rd}$  correspondant à des groupes de symétrie plan différents ont été identifiés.

## II - PHENOMENE D'INVERSION DE SYMETRIE ET DE RENTRANCE

Considérés initialement comme "exotiques" dans le cas des mésogènes, les phénomènes d'inversion de symétrie et de rentrance sont progressivement apparus tout à fait habituels.

### A - Notions générales

D'un point de vue thermodynamique, l'entropie est une fonction croissante de la température ; elle est directement associée à l'ordre global du système : si la température décroît, l'entropie décroît et le système sera globalement plus ordonné.

Par ailleurs, l'étude expérimentale des transitions de phase a montré que dans la plupart des cas une phase qui apparaît à basse température présente par

rapport à la phase haute température une perte d'un certain nombre d'invariants de symétrie correspondant à un gain d'ordre à longue distance.

Mais aucune loi n'impose que symétrie ou ordre à longue distance et entropie ou ordre global aillent toujours de pair. En effet, il arrive parfois qu'en diminuant la température donc l'entropie, un changement de phase corresponde à une perte d'ordre à longue distance. Dans le cas général, ceci est une inversion de symétrie vis-à-vis de la température ; si elle signifie la réapparition d'une phase existant déjà à plus haute température, on parlera de phénomène rentrant ou de rentrance.

## B - Phénomène de rentrance dans les mésogènes

### 1) Mésogènes calamitiques

#### *a) Phases et séquences rentrantes*

Pour les cristaux liquides thermotropes les premières observations du phénomène de rentrance sous la pression atmosphérique, concernant la phase nématique, furent décrites par P.E. Cladis [19] vers la fin de 1975 dans un système binaire. Puis, F. Hardouin et coll [20] ont mis en évidence ce phénomène pour un produit pur sous la pression atmosphérique.

Actuellement, pour les mésogènes calamitiques, si l'on omet le polymorphisme dû à l'appariement des couches de molécules, les phases rentrantes connues sont de types nématique, cholestérique, smectiques A et C. Elles ont été mises en évidence à partir de diagrammes de phase de mélanges isobares ou des diagrammes de phase Pression-Température de composés purs ou de mélanges binaires.

Les séquences de rentrance sous pression atmosphérique observées [21-22] à ce jour sur des corps purs sont données ci-dessous (K : phase cristalline, I : phase liquide isotrope) :



K	N	S <sub>Ad</sub>	N	I						
K	S <sub>A1</sub>	N	S <sub>Ad</sub>	N	I					
K	N	S <sub>C</sub>	S <sub>Ad</sub>	N	I					
K	S <sub>E</sub>	S <sub>B</sub>	N	S <sub>Ad</sub>	N	I				
K	S <sub>H</sub>	S <sub>F</sub>	S <sub>C</sub>	N	S <sub>Ad</sub>	N	I			
K	S <sub>C2</sub>	S <sub>A2</sub>	S <sub>C̄</sub>	S <sub>A1</sub>	N	S <sub>Ad</sub>	N	S <sub>Ad</sub>	N	I
K	N*	S <sub>A</sub>	N*	I						
K	S <sub>A</sub>	N*	S <sub>A</sub>	N*	I					

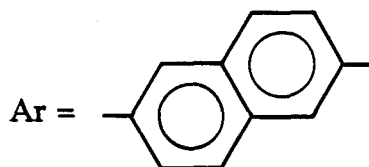
D'autres séquences ont été obtenues dans des mélanges binaires :

K	S <sub>C</sub>	N	S <sub>A</sub>	N	I					
K	S <sub>A</sub>	N	S <sub>C</sub>	S <sub>A</sub>	N	I				
K	S <sub>B</sub>	S <sub>C̄</sub>	N	S <sub>A</sub>	N	I				
K	S <sub>C</sub>	N	S <sub>C</sub>	S <sub>A</sub>	N	I				
K	S <sub>C2</sub>	S <sub>C̄</sub>	S <sub>A1</sub>	N	S <sub>Ad</sub>	N	I			

*b) Transitions de phase pour les calamitiques*

Dans le cas des mésogènes calamitiques, les transitions qui apparaissent entre les mésophases sont le plus souvent du premier ordre [23,p34]. Elles sont caractérisées, à pression constante, par une température de transition, T, et des variations d'enthalpie ΔH, et de volume ΔV, molaires. Ces grandeurs vérifient la relation de Clapeyron-Clausius [24],  $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$  où  $\frac{dP}{dT}$  représente la pente en tout point de la courbe d'équilibre des phases. Cependant, il arrive que les variations d'enthalpie molaire soient très faibles et difficilement mesurables par les méthodes d'analyse thermique usuelles. Les transitions sont alors qualifiées de très faiblement du premier ordre. Généralement, les changements de volume aux transitions varient dans le même sens que les changements d'enthalpie ; elles sont alors elles aussi très difficilement mesurables. Selon les cas, une même transition peut être très faiblement ou très nettement du premier ordre. Ainsi, par exemple, l'énergie de transition S<sub>A</sub>-N peut varier entre 0,010 et 2 kcal/mol [22,25,26], celle de la transition S<sub>A2</sub> - S<sub>Ad</sub> entre 0,025 et 0,406 kcal/mol [26] ; l'énergie de la transition S<sub>A1</sub> - S<sub>A2</sub> n'a pas pu être déterminée de façon précise, mais elle est inférieure à 10cal/mol [17].





Z = R, Br, F, Cl, NO<sub>2</sub> ou CN.

En étudiant successivement les influences

- des groupements polaires terminaux Z,
- de la longueur et de la nature de la chaîne aliphatique R,
- du sens des moments dipolaires des groupements centraux X et Y,
- de la taille et de l'encombrement du coeur, d<sub>c</sub> dans la formation des phases rentrantes,

tout en montrant que le phénomène de rentrance reste complexe et qu'une faible modification de la structure moléculaire suffise à le faire disparaître, il a pu être proposé quelques critères d'obtention de phases rentrantes. Il apparaît actuellement que le phénomène de rentrance pour les mésogènes calamitiques perd presque la totalité de son caractère pathologique.

## 2) Mésogènes discoïques

En 1980, trois ans seulement après les premières synthèses de mésogènes discoïdes, une séquence de phase faisant apparaître une phase colonnaire hexagonale rentrante a été observée pour la première fois [30].

Actuellement, pour les mésogènes discoïdes, les phases rentrantes connues sont de type colonnaire hexagonal désordonné (D<sub>hd</sub>) et nématique discoïde (N<sub>D</sub>). Elles ont été observées pour des corps purs [30 à 33] pour D<sub>hd</sub> et N<sub>D</sub> ou en mélange binaire pour N<sub>D</sub> [31,32].

Les séquences de phase, pour lesquelles apparaît le phénomène de rentrance sous la pression atmosphérique, observées à ce jour sur les corps purs sont

K	D <sub>hd</sub>	N <sub>D</sub>	D <sub>rd</sub>	D <sub>hd</sub>	I
K	D <sub>rd</sub>	N <sub>D</sub>	D <sub>rd</sub>	N <sub>D</sub>	I

les deux phases D<sub>rd</sub> n'ayant pas le même groupe de symétrie plan [32,33].

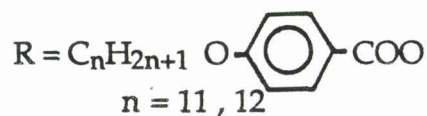
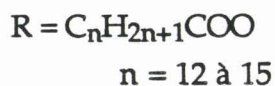
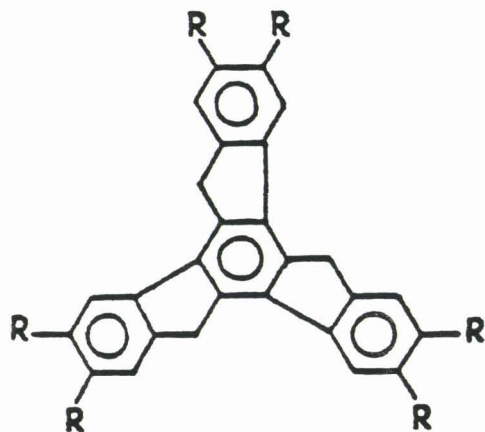
Dans le cas de mélanges binaires, une séquence de phase tout à fait inattendue

K	N <sub>D</sub>	I	D <sub>hd</sub>	I
---	----------------	---	-----------------	---

puisque concernant une phase rentrante liquide, a également été mise en évidence [34].

Les transitions entre les phases  $D_{rd}$  et  $D_{ho}$  ou  $D_{hd}$  ont des énergies de transition très faibles et ne sont parfois pas détectées par l'analyse enthalpique différentielle. Par contre, les énergies de transition entre les phases  $D_{rd}$  et  $N_D$  sont de l'ordre de 0,1 ou 0,2 kcal/mol [32,33].

Seuls quelques dérivés de truxène, de formule chimique



conduisent à l'observation de phases rentrantes. A ce jour, le faible nombre de composés présentant le phénomène de rentrance et le petit nombre de séquences rentrantes observées n'ont pas permis d'étudier l'influence de la structure moléculaire sur l'apparition des phases rentrantes.

### C - Phénomène d'inversion de symétrie dans les mésogènes

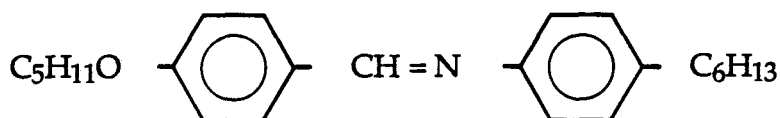
Le phénomène d'inversion de symétrie dans les mésogènes calamitiques a été observé longtemps après la découverte du phénomène rentrant. Dans les mésogènes discoïdes, le phénomène d'inversion de symétrie a été observé en premier et a laissé alors suggérer la possible existence d'une phase discoïde rentrante [35].

#### 1) Mésogènes calamitiques

Les séquences inverses observées dans les corps purs sont :

- K    S<sub>G</sub>    S<sub>F</sub>    S<sub>B</sub>    S<sub>C</sub>    S<sub>A</sub>    N    I

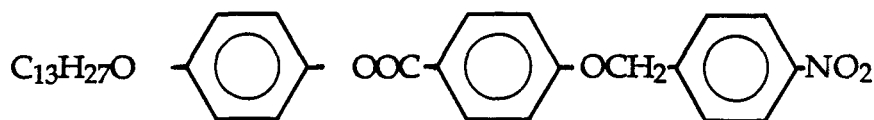
pour le composé (5O.6) de formule chimique



l'inversion est due à la position de la phase smectique F moins ordonnée que la phase smectique B [36 p 15 , 37 p 101].

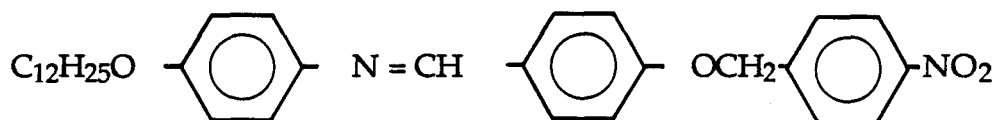
- K N S<sub>A</sub> I, [22]

obtenue pour le composé de formule chimique



- K S<sub>F</sub> S<sub>C</sub> N S<sub>A</sub> I, [22]

obtenue pour le composé de formule chimique



Pour un nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkoyl inférieur de une unité, la phase nématique mise en évidence dans les séquences inverses précédentes, apparaît comme une phase rentrante. Ainsi, les séquences inverses prennent leur origine à partir des séquences rentrantes. En effet, des études expérimentales [22] ont montré que pour les séquences rentrantes, le domaine d'existence en température de la phase nématique stable à haute température est petit et qu'il est plus petit que celui de la phase nématique rentrante stable à basse température ; de plus, le domaine de stabilité de la phase nématique haute température diminue en augmentant la longueur de la chaîne aliphatique. Ainsi, pour une valeur donnée de la longueur de la chaîne, la phase nématique haute température disparaît, la séquence rentrante devient alors inverse.

## 2) Mésogènes discotiques

Dans le cas des mésogènes discotiques, les séquences inverses observées dans les corps purs sont :

- K	N <sub>D</sub>	D <sub>rd</sub>	D <sub>ho</sub>	I	
- K	D <sub>rd</sub>	N <sub>D</sub>	D <sub>rd</sub>	D <sub>h</sub>	I
- K	N <sub>D</sub>	D <sub>obd</sub>	D <sub>rd</sub>	D <sub>hd</sub>	I

Ces séquences de phase ont été observées sur des dérivés du truxène [30 à 33, 35, 38]. De même que dans le cas des mésogènes calamitiques, il a pu être montré que les séquences inverses prennent leur origine à partir des séquences rentrantes.

### **III - CONCLUSION**

Initialement considéré comme pathologique, le phénomène de rentrance - ainsi que le phénomène d'inversion de symétrie qui lui est naturellement relié - s'est avéré comme relativement habituel dans le cas des mésogènes calamitiques à molécules fortement polaires. Ces deux phénomènes ont aussi été observés dans quelques cas de mésogènes discotiques.

Actuellement, le phénomène de rentrance s'étend aussi aux polymères présentant des mésophases. Ainsi, en 1985, la phase nématique rentrante a été observée pour la première fois par Sigaud et coll [39] ; depuis, elle a été mise en évidence dans bon nombre de polymères [40].

Cette présentation du phénomène de rentrance des mésogènes serait incomplète sans l'introduction de l'influence de la pression sur l'apparition et la disparition de ce phénomène ; ceci fait l'objet du chapitre suivant.

*Références du chapitre 1*

- [1] G. Friedel  
Ann. de Phys. 18 (1922) 273.
- [2] J. Billard, J.C. Dubois, Nguyen Huu Tinh, A. Zann  
Nouv. J. de Chim 2 (1978) 535.
- [3] S. Chandrasekhar, B.K. Sadashiva, K.A. Seresh  
Pramana 9 (1977) 471.
- [4] H. Zimmerman, R. Poupko, Z. Luz, J. Billard  
Z. f. Naturforsch. 40a (1985) 149.
- [5] J. Malthète, A.M. Levelut, Nguyen Huu Tinh  
J. Phys. Lett. 46 (1985) 875.
- [6] Nguyen Huu Tinh, C. Destrade, A.M. Levelut, J. Malthète  
J. Phys. 47 (1986) 553.
- [7] H. Finkelman, H. Benthack, G. Rehage  
J. de Chim. Phys. 80 (1983) 163.
- [8] M. Gordon  
Liquid Crystal Polymers  
Springer Verlag, Berlin (1984).
- [9] F.C Frank  
Phil. Trans. R. Soc. Lond. A309 (1983) 71.
- [10] A. Tardieu, J. Billard  
J. de Phys. 37C (1976) 79.
- [11] G.W. Gray  
Phil. Trans. R. Soc. Lond. A309 (1983) 77.

- [12] F. Hardouin, A.M. Levelut, M.F. Achard, G. Sigaud  
J. de Chim. Phys. 80 (1983) 53.
- [13] A.M. Levelut  
J. Phys. Lett. 45 (1984) 603.
- [14] J.W. Goodby, M.A. Waugh, S.M. Stein, E. Chin, R. Pindak, J.S. Patel  
Nature 337 (1989) 449.
- [15] F. Barbarin, M. Dugay, D. Guillon, A. Skoulios  
J. de Phys. 47 (1986) 931.
- [16] C.B. Bazuin, D. Guillon, A. Skoulios, R. Zana  
J. de Phys. 47 (1986) 927.
- [17] F. Barbarin, M. Dugay, A. Piovesan, H. Fadel, D. Guillon, A. Skoulios  
Liq. Cryst. 2 (1987) 815.
- [18] C. Destrade, H. Gasparoux, P. Foucher, Nguyen Huu Tinh, J. Malthète,  
J. Jacque  
J. de Chim. Phys. 80 (1983) 137.
- [19] P.E. Cladis  
Phys. Rev. Lett., 35 (1975) 48.
- [20] F. Hardouin, G. Sigaud, M.F. Achard, H. Gasparoux  
Phys. Lett. A 71 (1979) 347.
- [21] Nguyen Huu Tinh  
J. de Chim. Phys. 80 (1983) 83.
- [22] Nguyen Huu Tinh, H. Gasparoux, C. Destrade  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 123 (1985) 271.
- [23] H. Kelker, R. Hatz  
Handbook of Liquid Crystals  
Verlag Chemie, Weinheim (1980).



- [24] E. Clapeyron  
J. Ec. Polytech. 14 (1834) 153.
  
- [25] A. Beguin, J. Billard, F. Bonaty, J.M. Buisine, P. Cuvelier, J.C. Dubois,  
P. Le Barny  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 115 (1984).
  
- [26] S. Takenaka, S. Miyake, S. Kusabayashi, Y. Nishihata, H. Terauchi  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 131 (1985) 257.
  
- [27] F. Hardouin  
Thèse, Bordeaux (1978).
  
- [28] J.J. Benattar, F. Moussa, M. Lambert  
J. de Chim. Phys. 80 (1983) 99.
  
- [29] P. Ehrenfest  
Leiden Comm. Suppl. 75 B (1933) 8.
  
- [30] Nguyen Huu Tinh, J. Malthète, C. destrade  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters 64 (1981) 291.
  
- [31] Nguyen Huu Tinh, J. Malthète, C. Destrade  
J. Phys. Letters 42 (1981) 417.
  
- [32] Nguyen Huu Tinh, P. Foucher, C. Destrade, A.M. Levelut, J. Malthète  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 111 (1984) 277.
  
- [33] C. Destrade, Nguyen Huu Tinh, L. Mamlok, J. Malthète  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 114 (1984) 139.
  
- [34] C. Destrade, P. Foucher, J. Malthète, Nguyen Huu Tinh  
Phys. Lett. 88A (1982) 187.
  
- [35] C. Destrade, J. Malthète, Nguyen Huu Tinh, H. Gasparoux  
Phys. Letters 78 A (1980) 82.

- [36] H. Sackmann  
Liquid Crystals of One- and Two-Dimensional order, Springer Verlag,  
Berlin (1980) 19.
  
- [37] G.W. Gray, J.W. Goodby  
Smectic Liquid Crystals, textures and structures (Heyden), Philadelphia  
(1984).
  
- [38] Nguyen Huu Tinh, R. Cayuela, C. Destrade, J. Malthète  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 122 (1985) 141.
  
- [39] G. Sigaud, F. Hardouin, M. Mauzac, Nguyen Huu Tinh  
Phys. Rev. A, 33 (1986) 789.
  
- [40] P. Le Barny, J.C. Dubois, C. Friedrich, C. Noel  
Polymer Bulletin 15 (1986) 341.

# CHAPITRE 2

## LA RENTRANCE SOUS PRESSION



*'Regnault published one of his latest papers in 1871..., seeing that the subject of high pressures was one of growing importance'.*

*P.W. Bridgman  
(The physics of high pressure)  
Dover Publication, Inc. New-York 1970.*



Dans les séquences de phases présentées précédemment, aucune distinction n'a été faite entre les phases nématique et nématique rentrante, alors qu'un polymorphisme existe pour les phases  $S_A$ ,  $S_C$  et  $D_{rd}$ . Si aucune ambiguïté n'existe concernant la miscibilité des phases  $N$  et  $N_{re}$  [1 à 4], il n'en est pas de même pour les autres phases [5 à 7].

L'objet de ce chapitre est, en s'attachant uniquement au cas des séquences faisant apparaître des phases smectique A et nématique, de montrer comment l'introduction du paramètre pression est un atout pour permettre de lever certaines de ces ambiguïtés.

## I - APERCU HISTORIQUE SUR LA PRESSION

Les premières expériences sous pression publiées sur de la matière condensée ont été entreprises par le physicien Anglais John Canton (1718-1772) durant les années 1762 et 1764. Il a été le premier à montrer que l'eau liquide est compressible [8], contrairement à ce que laissaient croire les expériences entreprises antérieurement. L'introduction de la pression comme paramètre d'étude a pris ensuite progressivement de l'ampleur dans la recherche en physique. Citons pour mémoire deux noms particulièrement illustrés : Ernest Bourdon (1808 - 1884) industriel français pour la mise au point du nanomètre métallique (1841) ou "tube de Bourdon" encore d'usage de nos jours et Percy William Bridgman, (1882-1961) physicien américain, pour ses travaux sous des hautes pressions (conception de joints Bridgman) et mise en évidence du polymorphisme de la glace [9].

Les premières études de l'effet de la pression sur les transitions entre des mésogènes ont été menées par Hulett en 1899, juste une dizaine d'années après la mise en évidence des cristaux liquides.

Il a entrepris des études sur trois composés pour des valeurs de pression limitées à 300 bars [10]. Dans les 79 années qui ont suivi ce travail, deux études uniquement ont été reportées : la première par Puschin et Grebenschtschikow en 1926 [11], la seconde par Robberecht en 1938 [12]. Mais depuis 1970, ce domaine d'activité a pris une importance considérable, et un nombre de nouveaux et d'intéressants phénomènes ont été observés : existence d'un point tricritique sous pression [13 à 23], apparition et disparition de mésophases induites par la

pression [19 à 30], phénomène de rentrance sous pression effet pair - impair pour les valeurs de pentes des courbes d'équilibre des diagrammes de phases de corps pur Pression - Température et point polycritique Nématique - Smectique A - Smectique C (point N A C) [14 à 18, 31 à 37].

Deux revues, incluant les méthodes expérimentales souvent particulières à l'étude des cristaux liquides ainsi que les résultats les plus essentiels, ont été proposées par S. Chandrasekhar en 1979 et J.M. Buisine en 1989 respectivement pour les mésogènes calamitiques [20] et discotiques [38]. Pour les mésogènes pyramidiques, seule une étude sous pression est connue ; elle a été effectuée en 1987 par J.M. Buisine et coll. par Analyse Thermobarométrique [39].

## II - CONTROVERSE SUR LES TRANSITIONS SA - SA

Les différentes transitions de phase SA - SA les plus étudiées concernent les phases SA<sub>1</sub>, SA<sub>d</sub>, SA<sub>2</sub>, et S $\tilde{A}$ .

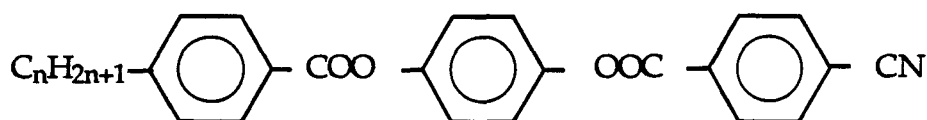
Le premier type de transition SA - SA a été observé en 1979 par G. Sigaud et Coll. [14]. Il s'agissait d'une transition SA<sub>1</sub> - SA<sub>2</sub> dans un mélange binaire sous pression atmosphérique [14, 40 à 42] ; ce n'est qu'en 1987 que cette transition a été mise en évidence dans un corps pur [43]. La transition SA<sub>2</sub> - SA<sub>d</sub> a été observée dans des corps purs [41, 44 à 46]. Les transitions SA<sub>2</sub> - S $\tilde{A}$  et SA<sub>1</sub> - S $\tilde{A}$  ont été obtenues en mélange binaire [5, 7]. La transition SA<sub>d</sub> - S $\tilde{A}$  n'est pas encore observée. Des transitions assez surprenantes et inattendues SA<sub>d</sub> - SA<sub>d</sub> ont été observées dans des composés purs [47].

En ce qui concerne les phases SA<sub>1</sub> et SA<sub>d</sub> - qui apparaissent dans la séquence de phase du composé que nous avons étudié expérimentalement, et la transition SA<sub>1</sub> - SA<sub>d</sub>, quelques développements sont utiles. De façon générale, pour les différents composés homologues d'une même série chimique dans laquelle peuvent apparaître les phases SA<sub>1</sub> et SA<sub>d</sub>, le domaine de stabilité en température de la phase SA<sub>d</sub> augmente en fonction du nombre d'atomes de carbone n de la chaîne aliphatique. La phase SA<sub>1</sub> est toujours obtenue pour des températures inférieures à celle de la phase nématique. En fonction du nombre d'atomes de carbone dans la chaîne aliphatique, un maximum de stabilité est observé aux alentours de n = 5, n = 7 ; puis la phase SA<sub>1</sub> se déstabilise au profit d'abord d'une phase nématique rentrante (N<sub>re</sub>) puis de la phase SA<sub>d</sub> pour des chaînes encore plus longues.



Ainsi, dans de telles séries chimiques, il apparaît une séquence  $S_A - N - S_A - N$  pour un terme de poids moléculaire moyen ( $n$  moyen = 8) ; les termes de haut ou bas poids moléculaire ne présentent qu'une transition  $S_A - N$ , mais, dans ces deux derniers cas, les températures de transition  $S_A - N$  n'ont pas le même ordre de grandeur [48, 49].

Les propriétés ci-dessus sont illustrées, Figure 2.1, dans le cas de la série p-alcoylbenzoates de p-cyanobenzoyloxyphényle ( $C_nBCBOP$ ) de formule chimique :



que nous avons choisi d'étudier expérimentalement. Le Tableau 2-I [48, 49] indique les valeurs des températures de transition sous la pression atmosphérique pour les différentes valeurs de  $n$ .

L'existence de la transition  $S_{A_d} - S_{A_1}$  très faiblement du premier ordre a été mise en évidence en mélange binaire sous la pression atmosphérique, par des études de rayon  $X$ , analyse enthalpique différentielle, dilatométrie et diélectrique [5, 41] et d'optique sous pression [26]. D'autre part, d'autres études de miscibilité en mélanges binaires sous la pression atmosphérique ont permis de montrer l'existence d'un domaine monophasé continu entre la phase  $S_{A_1}$  et de la phase  $S_{A_d}$  [5, 50].

De plus, selon des interprétations données à différents diagrammes de phases montrant à la fois la phase  $S_{A_1}$  et la phase  $S_{A_d}$ , certains auteurs pensent qu'il n'existe pas de réelle transition  $S_{A_1} - S_{A_d}$  [5, 51, 52] car il y a toujours un domaine de la phase nématique rentrante qui sépare les domaines des deux phases ; d'autres suggèrent que cette transition ne peut être observée car il y a une évolution continue des structures des deux phases en fonction de la température [5, 53].

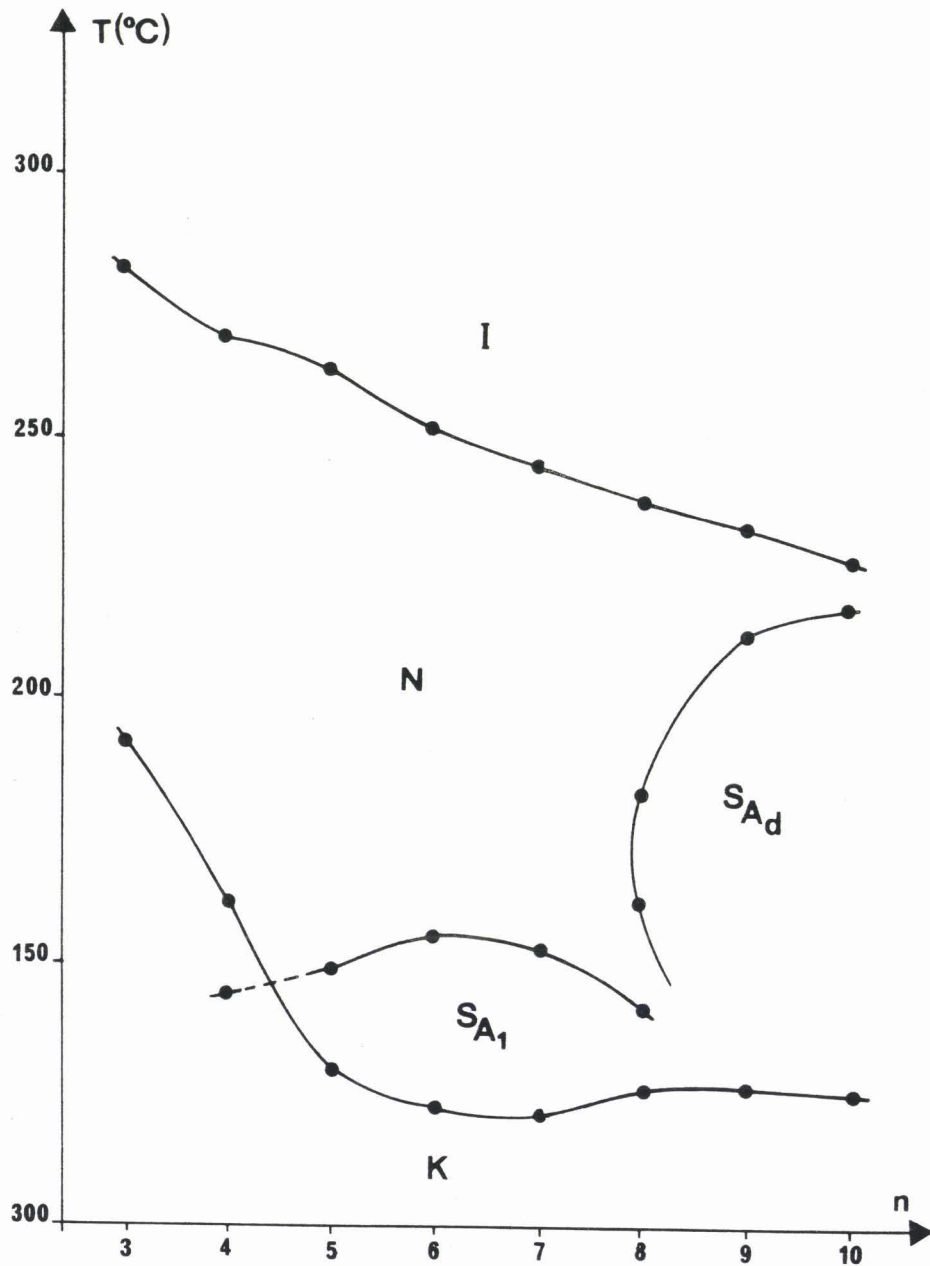
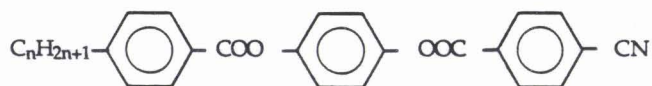


FIGURE 2.1 : Diagramme donnant les températures de transition en fonction du nombre d'atomes de carbone de la série *p*-alcoyl-benzoates de *p*-cyanobenzoyloxyphényle ( $\text{C}_n \text{BCBOP}$ ) :



n	K	SA <sub>1</sub>	N <sub>re</sub>	SA <sub>d</sub>	N	I
3	. 192	-	-	-	. 282	.
4	. 161	. (144)	-	-	. 268	.
5	. 130	. 148,6	-	-	. 263	.
6	. 123	. 155	-	-	. 251	.
7	. 121	. 153	-	-	. 245	.
8	. 125	. 142	. 157	. 186	. 238	.
9	. 126	-	-	. 213	. 233	.
10	. 125,5	-	-	. 218	. 227	.

TABLEAU 2.1 : Température de transition des composés de la série C<sub>n</sub> BC<sub>2</sub>BOP

Pour conclure ce paragraphe, en citant Nguyen Huu Tinh [49] : "nous pouvons espérer que les problèmes soulevés par une possible transition SA<sub>1</sub> - SA<sub>d</sub> non encore observée dans un produit pur puissent être clarifiés par l'étude de séries de composés pour lesquelles le domaine de stabilité de la phase smectique - A varie continûment en fonction de la chaîne, c'est-à-dire que le rapport  $\frac{T_{NA}}{T_{NI}}$  ne présente pas de brutale variation entre deux homologues successifs" T<sub>NA</sub> et T<sub>NI</sub> sont respectivement les températures absolues mesurées au chauffage pour les transitions SA → I. La particularité du rapport  $\frac{T_{NA}}{T_{NI}}$  est : quand il est supérieur à 0,87 la phase SA correspondante est une phase SA<sub>d</sub> et c'est la phase SA<sub>1</sub> dans le cas contraire. Le rapport 0,87 est appelé le facteur de Mc Millan.

Dans l'article de Nguyen Huu Tinh, les valeurs du rapport  $\frac{T_{NA}}{T_{NI}}$  correspondant à la série p - nitrobenzoy-loxybenzylidène p'-alcoxyaniline présentent une différence entre deux homologues successifs au plus de 0,07 ; qui ne peut pas être estimée comme une variation brusque. Ici la série C<sub>n</sub> BC<sub>2</sub>BOP (figure 2-2) répond donc au critère de Tinh ci-dessus, puisque la différence entre deux homologues successifs est au plus de 0,08.

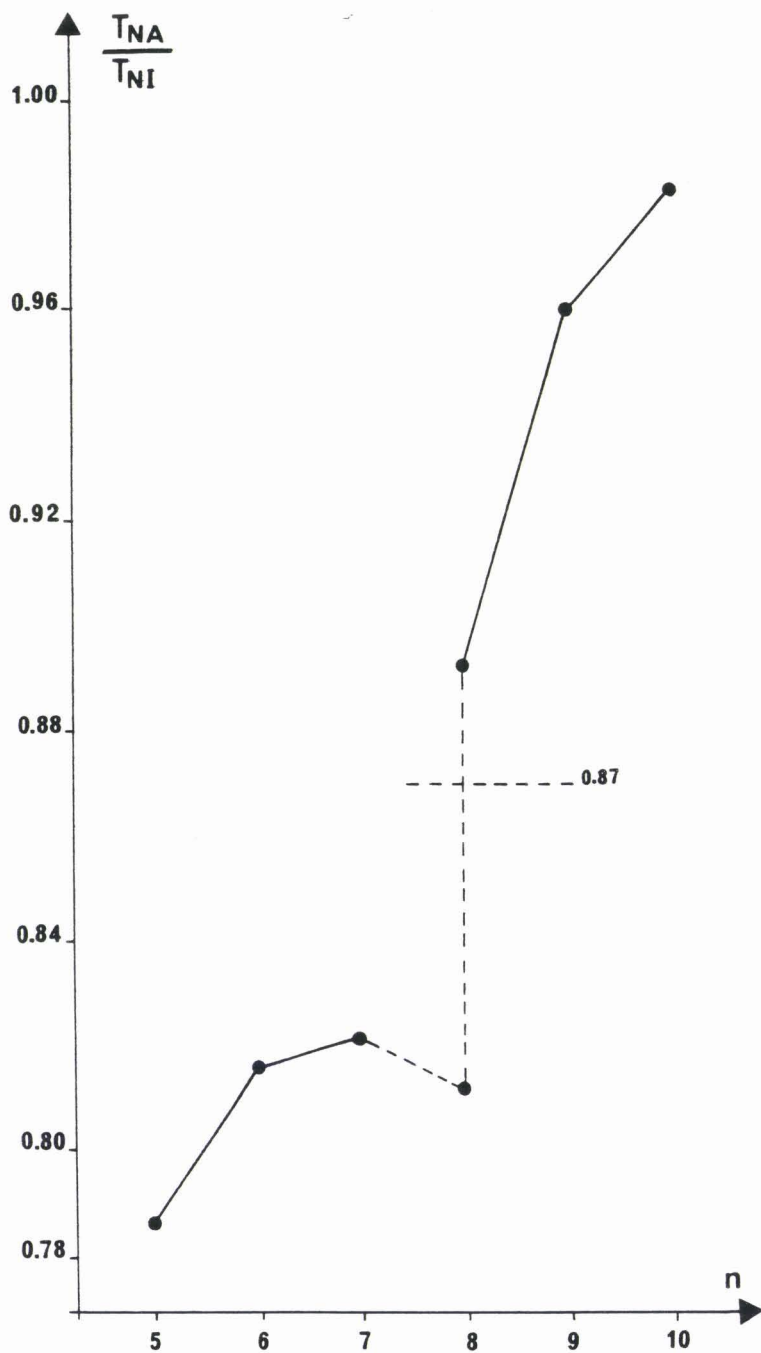


FIGURE 2.2 : Diagramme donnant les rapports  $\frac{T_{NA}}{T_{NI}}$  en fonction du nombre d'atomes de carbone de la série  $C_n$  BC BOP. où  $T_{NA}$  : température de la transition nématique-smectique A et  $T_{NI}$  : température de la transition nématique-liquide .

Bien que le rapport  $\frac{T_{NA}}{T_{NI}}$  varie de façon relativement continue, en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne alcoyl, la transition  $S_{A_1} - S_{A_d}$  n'est pas observée pour les corps purs sous la pression atmosphérique. Cependant cette série (Cn BC<sub>BOP</sub>) est un cas plutôt favorable et on peut espérer que l'effet de la pression permettra d'apporter une réponse à la question : Y a-t-il transition ou évolution continue entre les deux phases  $S_{A_1}$  et  $S_{A_d}$  ?

### III - RENTRANCE SOUS PRESSION DANS UN CORPS PUR

Dans le cas des mésogènes calamitiques polaires présentés ci-dessus nous avons introduit la séquence  $S_{A_1} - N_{re} - S_{A_d} - N$ , quelques études expérimentales sous pression ont été entreprises. Typiquement, deux allures principales peuvent être retenues pour les diagrammes de phase Pression-Température (Figure 2-3) [18, 24, 54 à 58]

De façon générale, le domaine de stabilité en température de la phase nématique augmente avec la pression et se confond pour les hautes pressions à celui de la phase nématique rentrante [18, 21 à 26 ; 54 à 59]. De même, le domaine de stabilité de la phase  $S_{A_1}$  augmente avec la pression [21, 24, 26, 56]. Par contre, la phase  $S_{A_d}$  se déstabilise sous pression [18, 24 ; 54 à 58], la courbe d'équilibre de phase limitant son domaine d'existence présente généralement une forme elliptique [18, 24, 55, 56, 58 ; 61 à 63].

Ainsi, dans le cas de la série chimique (Cn BC<sub>BOP</sub>) présentée précédemment, les diagrammes de phases Pression - Température susceptibles d'être obtenus pour  $n = 7$  et  $8$ , ont l'allure générale des Figures 2-4.a) et b) respectivement. La prédiction pour  $n = 9$  est plus délicate ; le diagramme (Figure 2-4.c) ) a été construit en respectant les idées suivantes :

- Le composé présente à haute température une transition  $S_{A_d} - N$ ,
- par analogie au cas observé avec  $n = 8$ , la phase  $S_{A_d}$  se déstabilise sous pression avec une tangente horizontale pour la ligne d'équilibre entre la phase  $S_{A_d}$  et  $N$ , faisant apparaître une phase nématique rentrante ( $N_{re}$ ),
- par ailleurs Nguyen Huu Tinh [49] : "la phase  $S_{A_1}$  est certainement présente à basse température dans toute série présentant un phénomène rentrant".

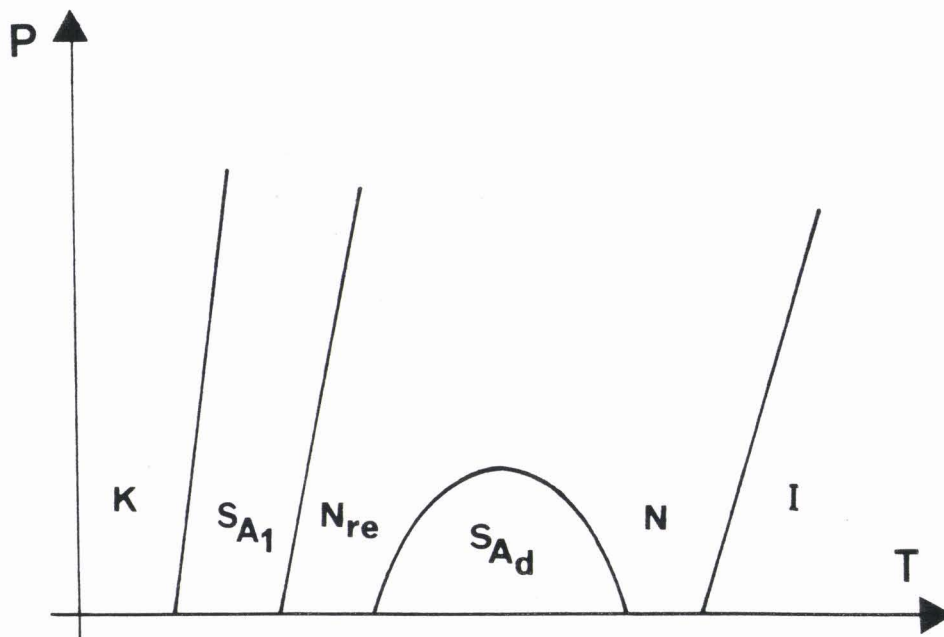
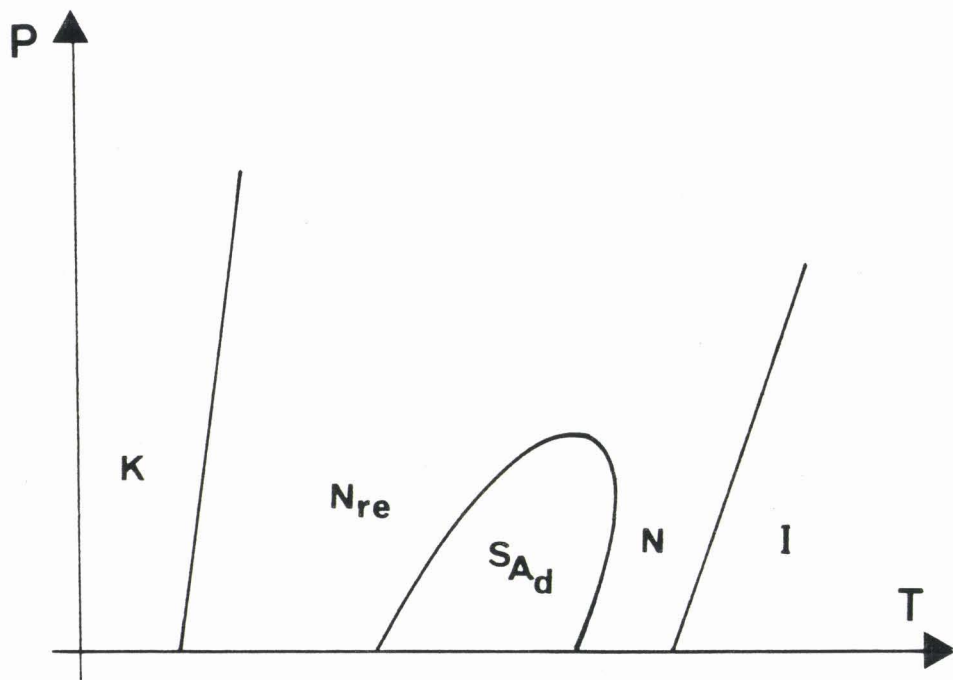


FIGURE 2.3: Types de diagrammes de phase Pression - Température expérimentaux pour des corps purs.

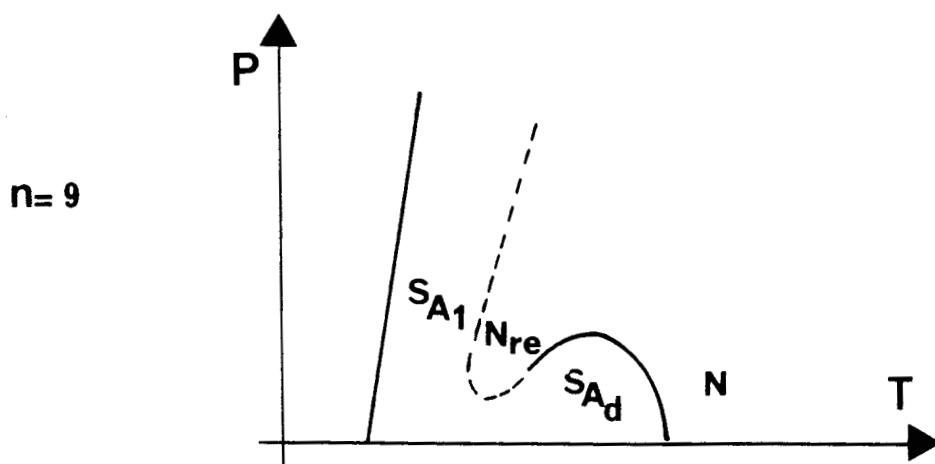
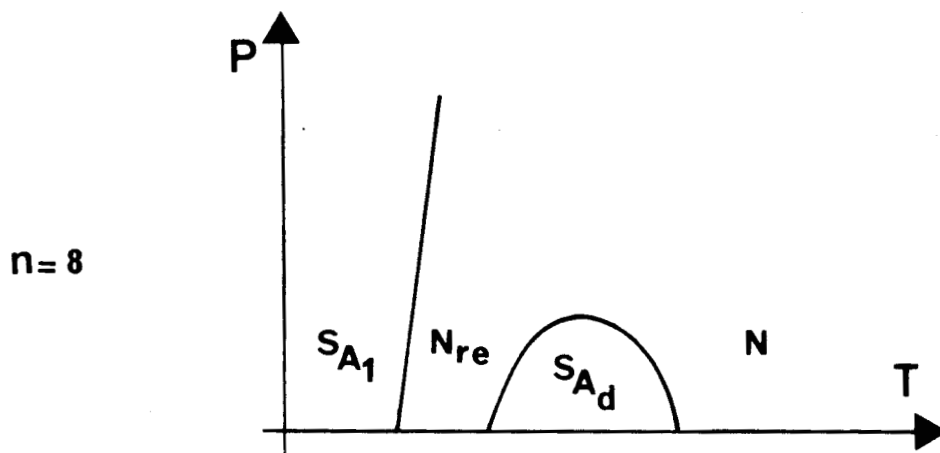
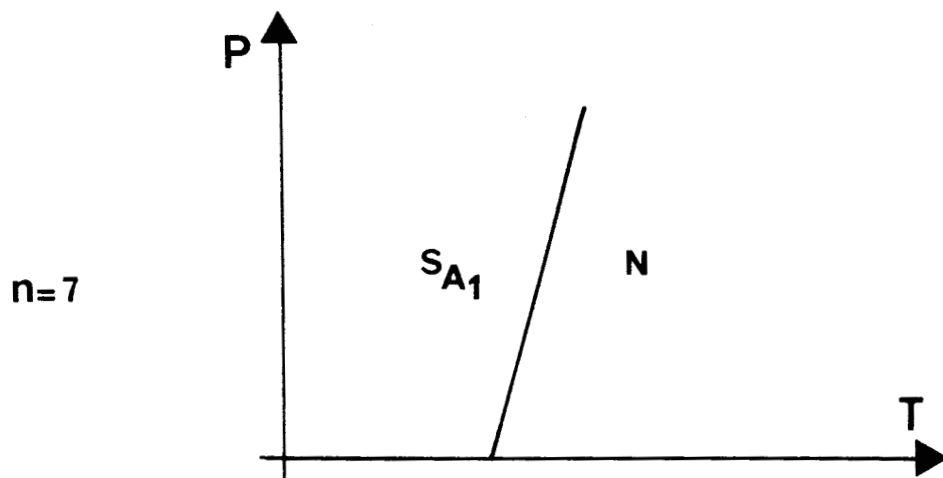


FIGURE 2.4 : Diagramme de phase Pression - Température prévus pour divers termes de la série  $C_n$  BC POP, a :  $n=7$ , b :  $n=8$ , c :  $n=9$

Dans ces conditions, il est certainement très probable, compte tenu que la pression est favorable à l'obtention de la phase  $S_{A_1}$ , qu'une ligne de transition  $S_{A_1} - N$  soit détectée sous pression.

En conclusion, l'étude de ce composé devra permettre la mise en évidence de l'évolution continue entre la phase  $S_{A_1}$  et la phase  $S_{A_d}$  ou de l'existence d'une transition de phase ; dans ce second cas un point triple ou polycritique apparaîtra dans le diagramme Pression - Température.

Dans le cas d'une évolution continue entre les deux phases smectiques A, il est important de savoir comment la ligne d'équilibre  $S_{A_1} - N$  se raccorde sur la ligne d'équilibre  $S_{A_d} - N$ . Ceci fait l'objet du paragraphe suivant.

#### IV - APPROCHE DU PHENOMENE DE RENTRANCE PAR L'ENERGIE DE GIBBS

Dans les diagrammes de phases de corps purs, les états d'équilibre sont représentés par des lignes lorsque les grandeurs étudiées sont intensives ; ces représentations sont donc plus simples que lors de l'utilisation de grandeurs extensives où les états d'équilibre sont alors représentés par des surfaces. L'approche thermodynamique par le potentiel thermodynamique  $G(T,P)$  ou l'énergie de Gibbs à deux variables intensives : la température  $T$  et la pression  $P$ , est donc bien adaptée.

##### 1) Propriétés de l'énergie de Gibbs en pleine phase

En pleine phase, l'énergie de Gibbs vérifie les relations et propriétés suivantes :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V > 0, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = -\chi V < 0$$

où  $V$  est le volume molaire,  
 $\chi$  est le coefficient de compressibilité isotherme,



$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S < 0, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{C_p}{T} < 0$$

où  $S$  est l'entropie molaire

$C_p$  est la chaleur spécifique à pression constante .

La fonction  $G$  est donc une fonction croissante de la pression à température donnée et décroissante de la température à pression donnée ; la concavité des courbes est toujours dirigée vers les valeurs de  $G$  négatives (Figures 2-5.a) et b)).

## 2) Fonction de Gibbs et diagramme de phase

Dans le cas où il y a évolution continue entre la phase  $S_{A_1}$  et la phase  $S_{A_d}$  (cf. § II), les deux phases peuvent être caractérisées par une même surface correspondant au potentiel thermodynamique  $G(P,T)$ . Il en est de même pour les phases  $N$  et  $N_{re}$ . L'intersection des deux surfaces correspondant aux deux phases smectiques et nématiques est une ligne de transition dans le diagramme  $G$ - $P$ - $T$  dont la projection dans le plan  $P$ - $T$  conduit au diagramme de phases Pression - Température. Ce dernier peut donc être obtenu à partir des sections prises à pression constante (courbes  $G(T)$ ) ou à température constante (courbes  $G(P)$ ). De façon générale, l'allure du diagramme de phases  $P$ - $T$  dépend alors du nombre d'intersection des deux courbes  $G_1(T)$  et  $G_2(T)$  - respectivement  $G_1(P)$  et  $G_2(P)$  - caractérisant les phases  $\phi_1$  et  $\phi_2$ .

### *a) Aucune intersection entre les surfaces de Gibbs*

Dans ce cas, il n'y a pas de transition entre les deux phases  $\phi_1$  et  $\phi_2$ . Si la phase stable est  $\phi_1$ , l'allure générale des courbes dans les plans  $(G,P)$  et  $(G,T)$  est donnée par les Figures 2-6.a) et b).

### *b) Un point d'intersection dans les sections à pression constante*

Il est clair que plusieurs possibilités sont à analyser, suivant que la transition existe sous la pression atmosphérique, apparaisse ou disparaisse sous pression. Seul est envisagé le cas simple le plus fréquemment observé expérimentalement où la transition peut exister à toute pression.

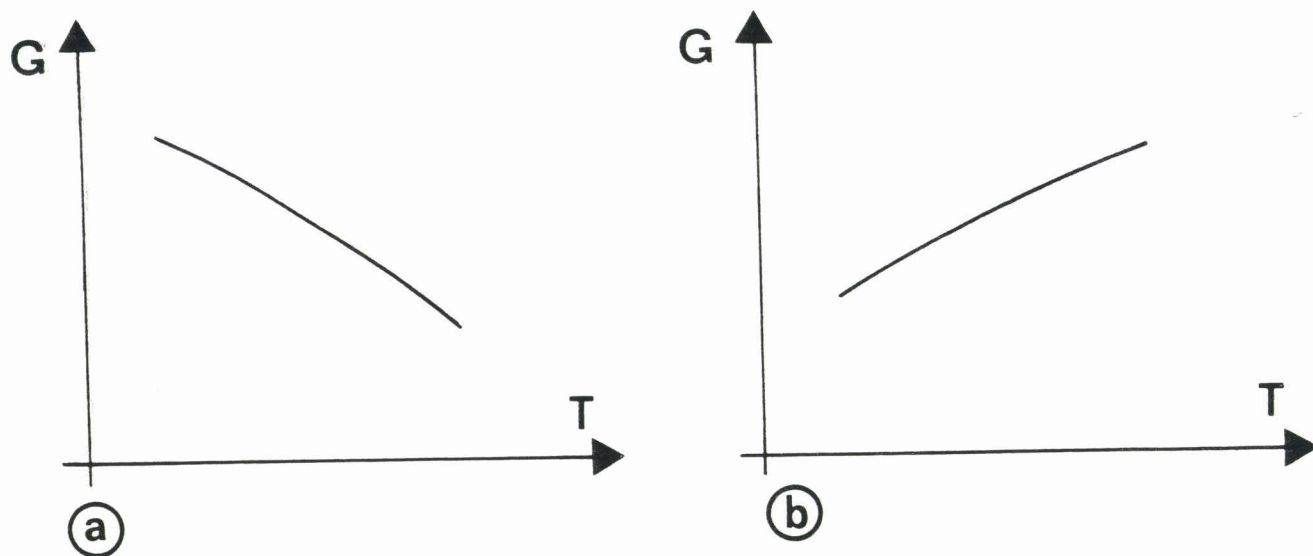


FIGURE 2.5 : Allure générale des courbes :

- a)  $G$  en fonction de  $T$  à  $P$  donnée
- b)  $G$  en fonction de  $P$  à  $T$  donnée

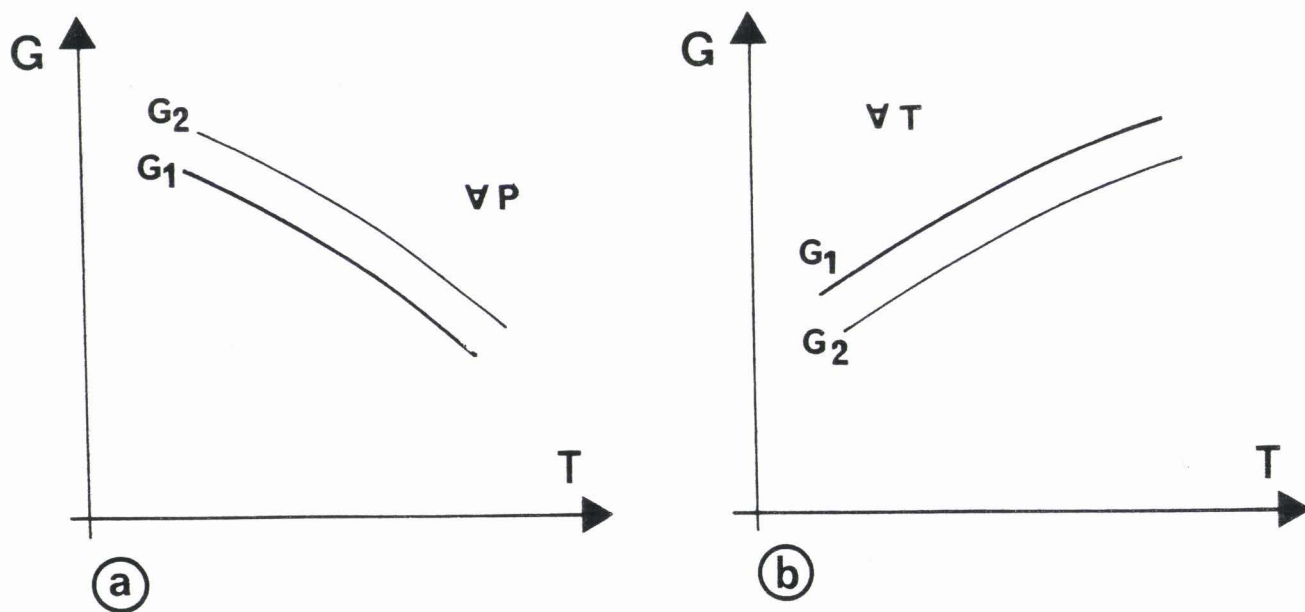


FIGURE 2.6 : Allure générale des courbes a)  $G(T)$  et b)  $G(P)$  dans le cas où les surfaces  $G_1(P,T)$  et  $G_2(P,T)$  n'ont pas d'intersection.

Si la phase stable à basse température et à basse pression est la phase  $\phi_1$ , l'allure générale des courbes dans les plans  $(G,T)$  et  $(G,P)$  est donnée par la Figure 2-7.a) et b),  $T'$  étant la température de transition à pression atmosphérique. Le diagramme de phases  $P-T$  correspondant est alors donné par la Figure 2-7.c). Il est utile de souligner que la ligne d'équilibre dans ce diagramme n'est pas forcément une droite. Un tel diagramme concerne en particulier la séquence de phase  $S_{A_1} - N$ .

*c) Deux points d'intersection dans les sections à Pression constante*

Afin de limiter le nombre de cas possibles à étudier, seul sera traité celui où deux points d'intersection pour les courbes  $G(T)$  peuvent exister sous la pression atmosphérique. Dans ce cas, deux températures  $T'$  et  $T''$  à pression atmosphérique, tels que  $G_1(T') = G_2(T')$  et  $G_1(T'') = G_2(T'')$  sont mis en évidence.

Soit la fonction  $g(T,P)$  définie par :

$$g(T,P) = G_2(T,P) - G_1(T,P)$$

Pour les points particuliers  $T'$  et  $T''$  à pression atmosphérique

$$g(T') = g(T'') = 0$$

Comme  $G_1$  et  $G_2$  sont deux fonctions continues et dérivables,  $g$  est aussi continue et dérivable. D'après le théorème des accroissements finis, il existe un point  $T_0$  compris entre  $T'$  et  $T''$  vérifiant :

$$\left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_P (T_0) = 0 ;$$

or 
$$\left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_P = \left[ \frac{\partial}{\partial T} (G_2 - G_1) \right]_P = S_2 - S_1 = \Delta S$$

ou  $\Delta S$  est la variation d'entropie molaire à la transition.

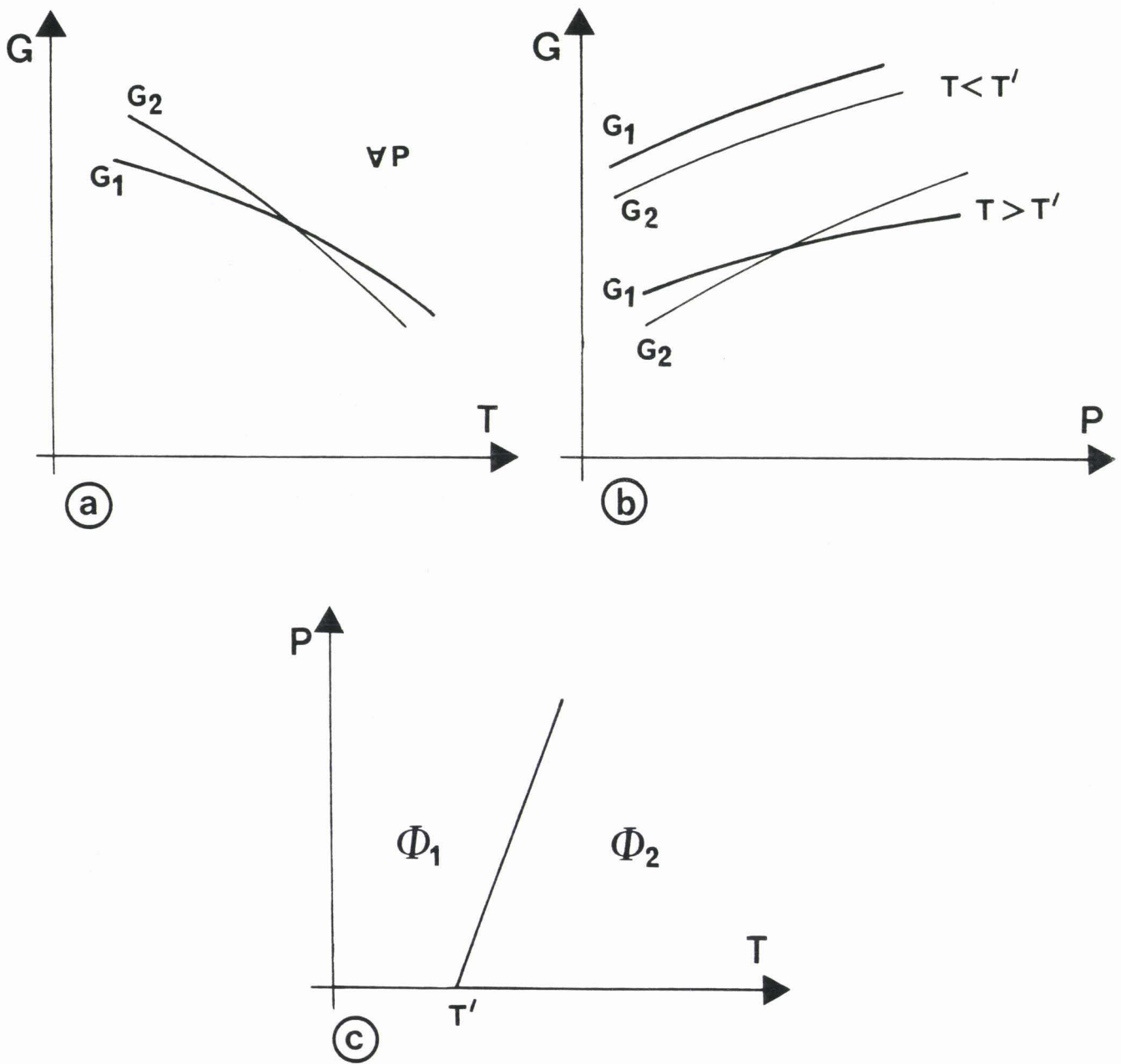


FIGURE 2.7 : Allure des courbes a)  $G(T)$  et b)  $G(P)$  de deux phases  $\phi_1$  et  $\phi_2$  dans le cas où il existe un point d'intersection dans le plan  $G(T)$ , et c) diagramme de phase  $P - T$  correspondant aux diagrammes a) et b)

En utilisant la relation de Clapeyron [64]

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

où  $\Delta V$  est la variation de volume molaire à la transition, il vient  $\frac{dP}{dT}(T_0) = 0$  pour  $T_0$ , c'est-à-dire que la courbe d'équilibre dans le diagramme Pression - Température présente une tangente horizontale, autrement dit, l'une des phases se déstabilise sous pression.

Si la phase stable à basse température et basse pression est la phase  $\phi_2$ , la séquence de phase en fonction de la température est alors du type :

$$\phi_2 - \phi_1 - \phi_2 \text{ pour } P < P_0$$

$P_0$  étant la pression de transition correspondant à la température de transition  $T_0$ .

Ainsi la phase  $\phi_2$  basse température est une phase rentrante. Ce résultat correspond à la séquence  $N - S_{Ad} - N$  obtenue pour certains cristaux liquides.

L'allure générale des courbes dans le diagramme (G,T) est donnée Figure 2-8. Pour  $P = P_0$  les courbes  $G_1$  et  $G_2$  sont tangentes l'une à l'autre puisque  $\Delta S = 0$  au point  $(P_0, T_0)$ . Pour une telle représentation dans le plan (G,T), il existe quatre possibilités pour les courbes dans le plan (G,P) conduisant à quatre diagrammes de phases Pression - Température différents, lesquels ont été cités précédemment par J.M. Buisine [65]. Ils correspondent respectivement à l'existence, pour la courbe d'équilibre du diagramme de phase P-T,

- d'une tangente horizontale pour  $P_0$  et  $T_0$  (Figure 2-9),
- d'une tangente horizontale pour  $P_0$  et  $T_0$  et d'une tangente verticale à haute température pour  $P_\infty$  et  $T_\infty$  (Figure 2-10),
- d'une tangente horizontale pour  $P_0$  et  $T_0$  et d'une tangente verticale à basse température pour  $P'_\infty$  et  $T'_\infty$  (Figure 2-11),
- d'une tangente horizontale pour  $P_0$  et  $T_0$  et de deux tangentes verticales à haute et basse température respectivement pour  $P_\infty, T_\infty$  et  $P'_\infty, T'_\infty$  (Figure 2-12) ;

l'indice  $\infty$  se réfère à la valeur de la pente  $\frac{dP}{dT}$  de la courbe d'équilibre et pour laquelle la variation du volume molaire,  $\Delta V$ , est nulle.

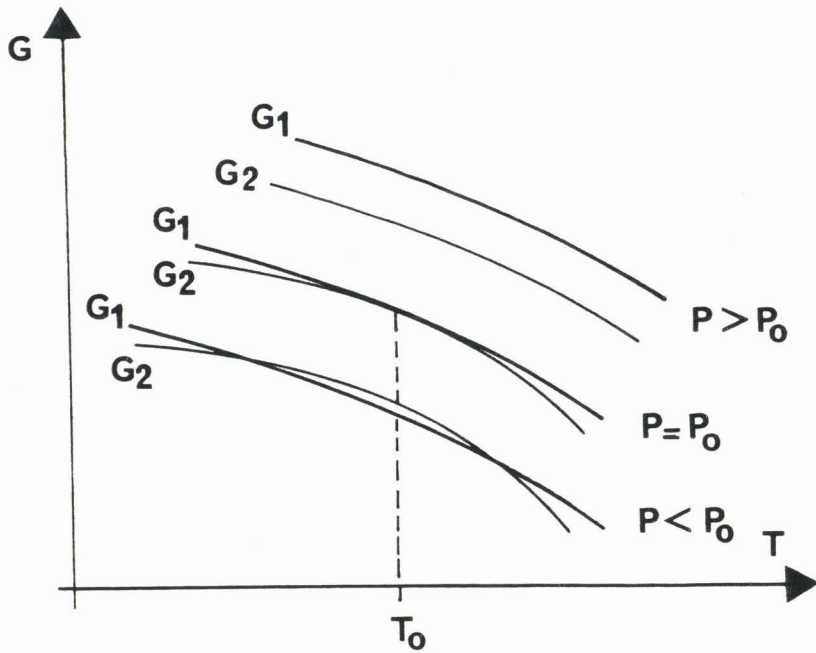


FIGURE 2.8 : Allure des courbes  $G(T)$  de deux phases  $\phi_1$  et  $\phi_2$  dans le cas où il existe deux points d'intersection sous la pression atmosphérique dans le diagramme  $(G,T)$ .

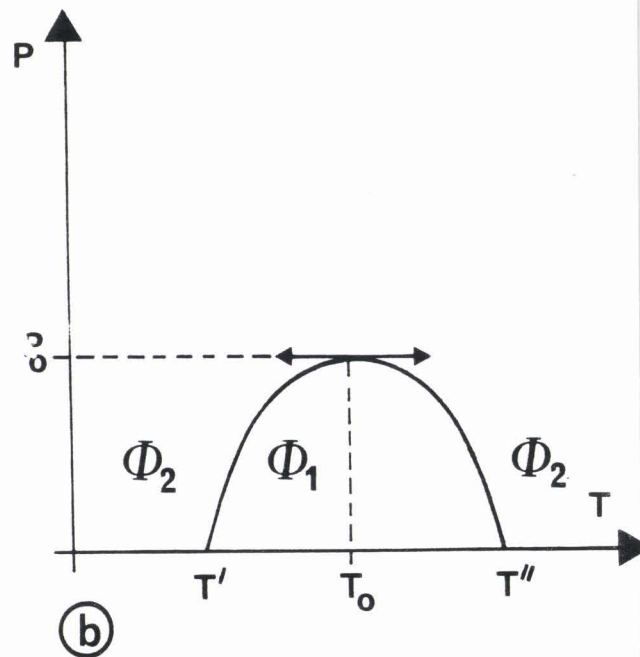
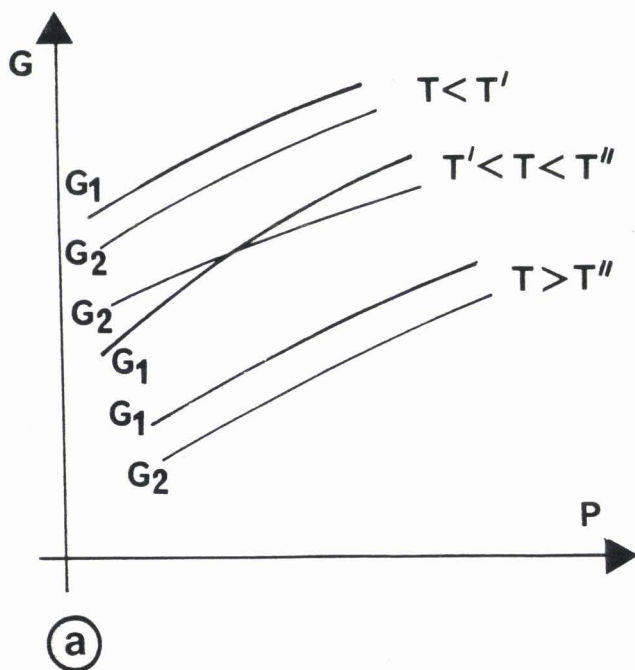


FIGURE 2.9 : a) Allure des courbes  $G(P)$  et b) Diagramme de phase Pression - Température correspondant au diagramme  $(G,T)$  de la figure 2.8 lorsqu'il existe une tangente horizontale en  $P_0$  et  $T_0$  dans le diagramme  $P - T$ .

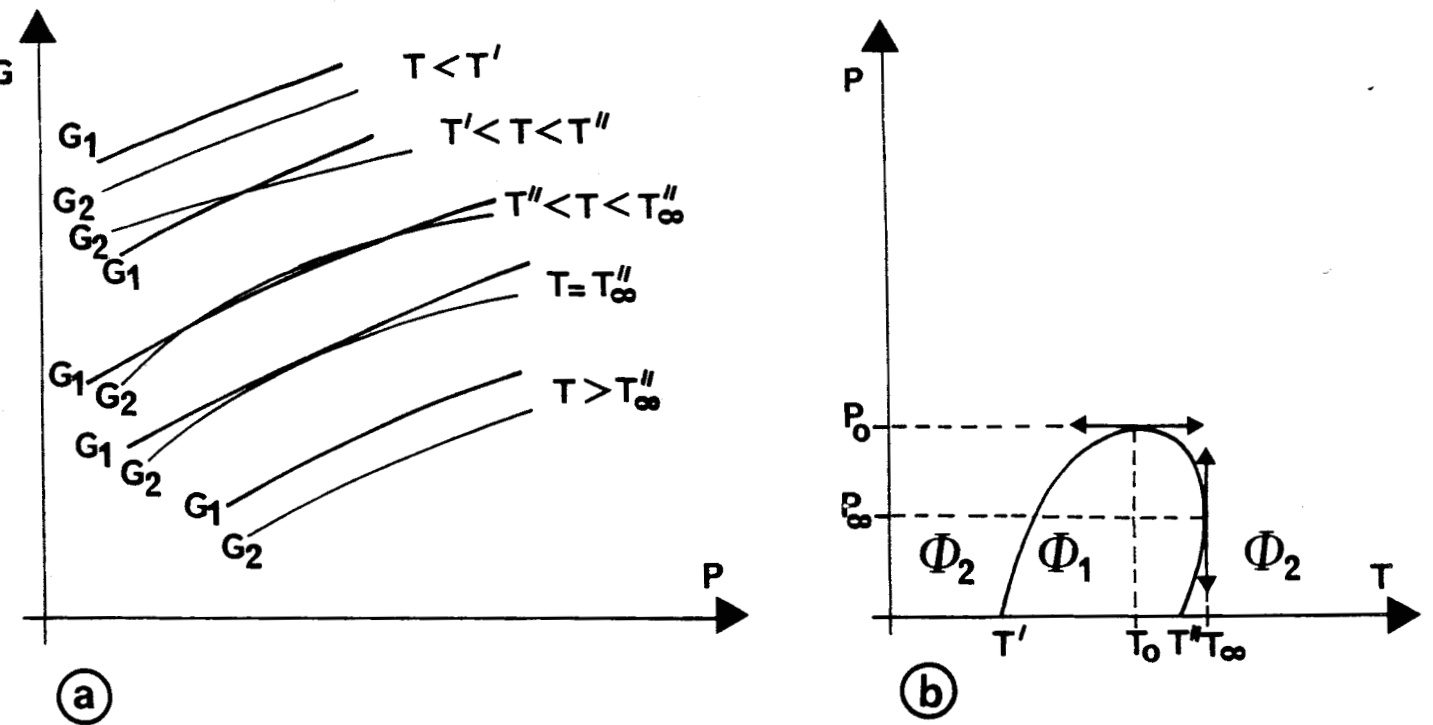


FIGURE 2.10 : a) Allure des courbes  $G(P)$   
 et b) Diagramme de phase Pression - Température correspondant au diagramme  $(G,T)$  de la figure 2.8 lorsqu'il existe une tangente horizontale en  $P_0$  et  $T_0$  et verticale en  $P_\infty$  et  $T_\infty$

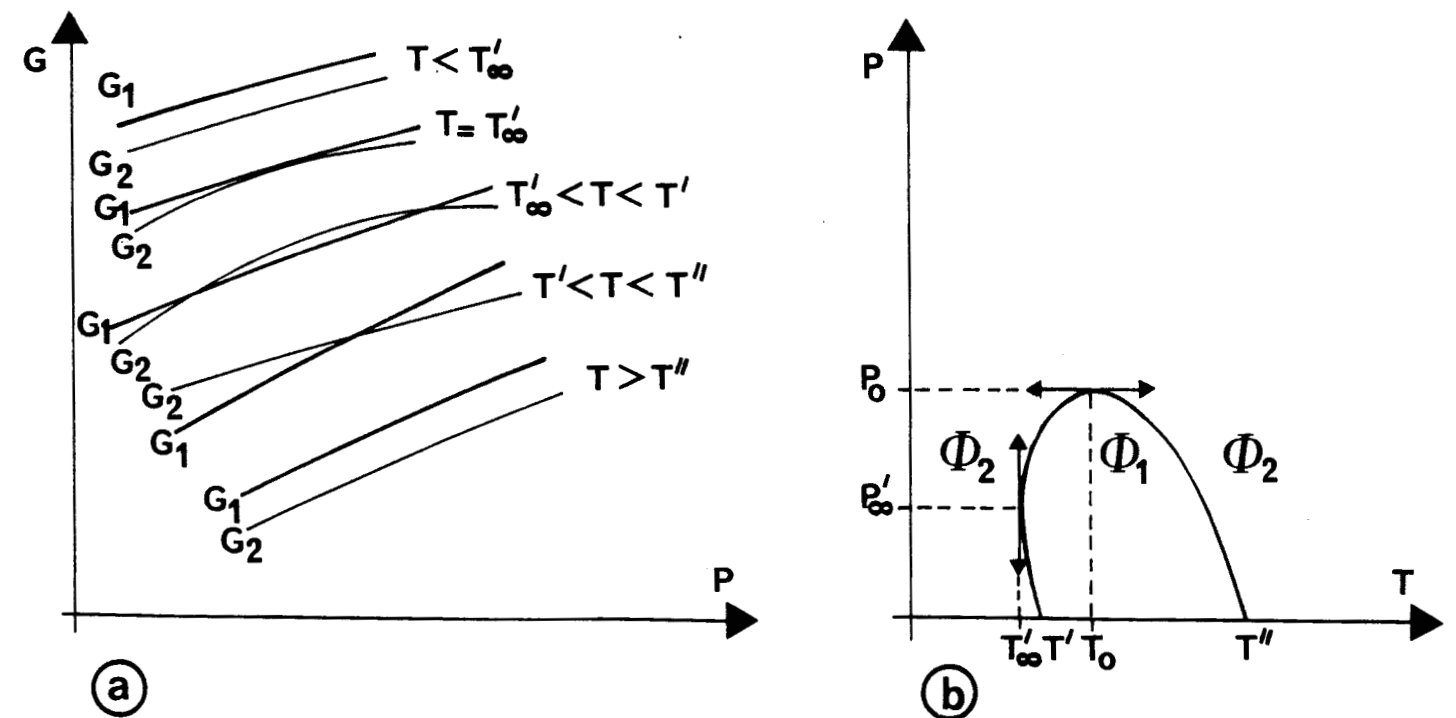
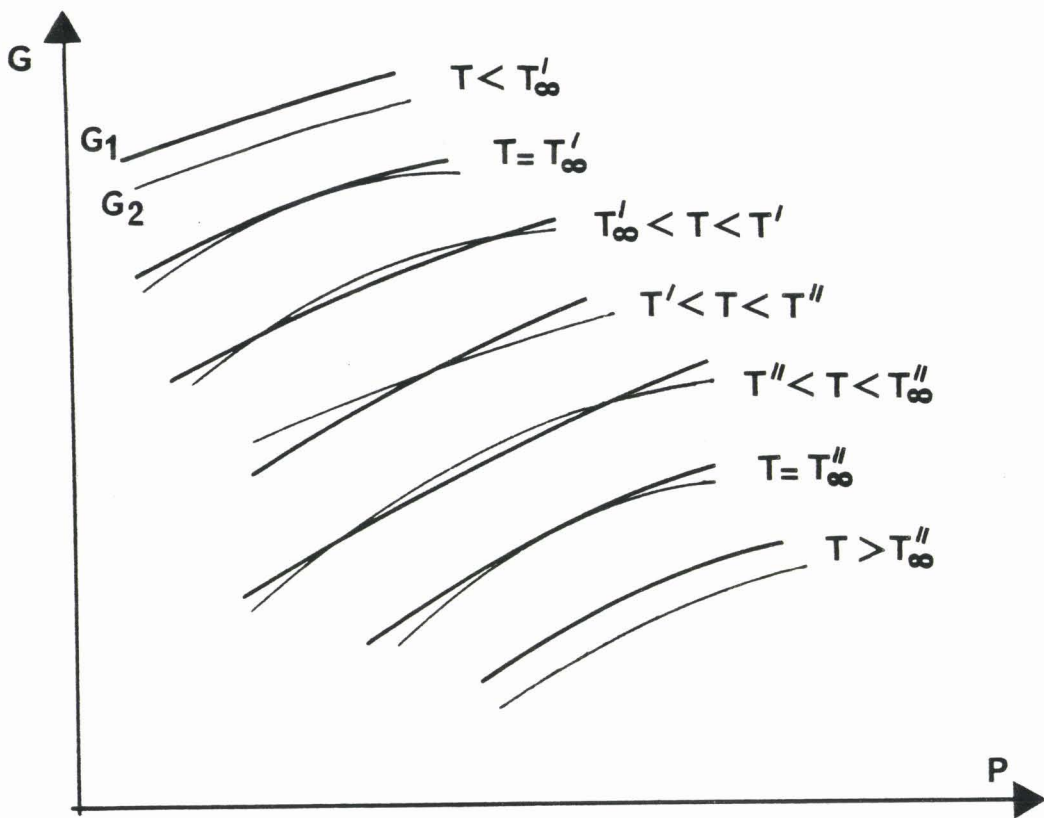
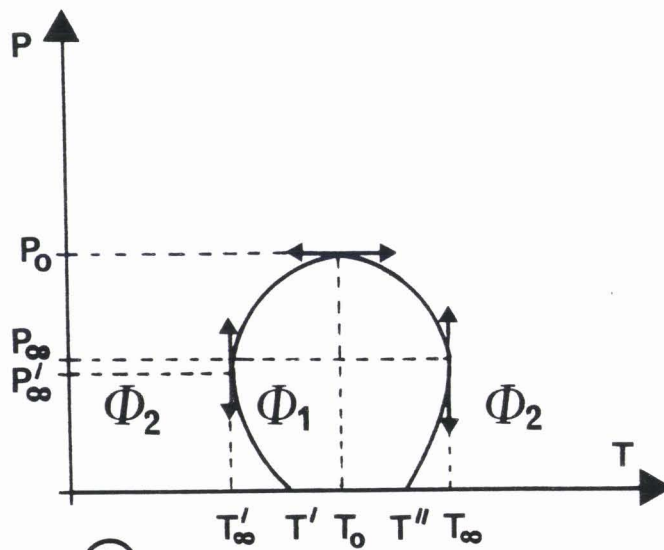


FIGURE 2.11 : a) Allure des courbes  $G(P)$   
 et b) Diagramme de phase Pression - Température correspondant au diagramme  $(G,T)$  de la figure 2.8 lorsqu'il existe une tangente horizontale en  $P_0$  et  $T_0$  et verticale en  $P_\infty$  et  $T_\infty$ .



(a)



(b)

FIGURE 2.12 : a) Allure des courbes  $G(P)$   
 et b) Diagramme de phase Pression - Transition correspondant au diagramme  $(G,T)$  de la figure 2.8 lorsqu'il existe une tangente horizontale en  $P_0$  et  $T_0$  et deux tangentes verticales en  $P_\infty$  et  $T_\infty$  puis en  $P'_\infty$  et  $T'_\infty$ .



Les diagrammes de phases des Figures 2-9.b) et 2-10.b) ont été obtenus expérimentalement [18, 24, 55, 56, 58]. Les deux derniers n'ont pas encore été observés.

*d) Trois points d'intersection dans les sections à pression constante*

Un raisonnement semblable à celui effectué au paragraphe c) conduit cette fois à l'existence de deux points tel que  $\Delta S = 0$  ; la pente  $\frac{dP}{dT}$  est donc nulle pour  $T_0$  et  $T'_0$  ( $T_0 > T'_0$ ) correspondant respectivement aux pressions  $P_0$  et  $P'_0$ .

Pour continuer la discussion dans la voie de diagrammes obtenus ou susceptibles d'être obtenus expérimentalement, l'analyse sera limitée au cas où la pression  $P_0$  est supérieure à la pression atmosphérique.

Différents cas de figures sont à envisager selon que les trois points d'intersection des courbes  $G(T)$  existent sous la pression atmosphérique ou seulement sous pression.

*i) Trois transitions sous la pression atmosphérique*

Dans ce cas la pression  $P'_0$  est forcément inférieure à zéro. Si la phase stable à basse température et basse pression est la phase  $\phi_1$ , la séquence de phase en fonction de la température est alors du type

$$\phi_{1BT} - \phi_2 - \phi_{1HT} - \phi_2 \quad \text{pour } 0 < P < P_0$$

Ainsi une séquence doublement rentrante est mise en évidence et correspond au cas

$$S_{A_1} - N - S_{A_d} - N$$

dans laquelle est supposée une évolution continue entre les deux phases  $S_A$ .

L'allure générale des courbes  $G(T)$  (Figure 2-13) et  $G(P)$  (Figure 2.14 a) et 2.15 a)) permet la construction des deux diagrammes de phases présentés Figure 2-14.b) (déjà obtenus expérimentalement [54, 56]) et 2-15 b).

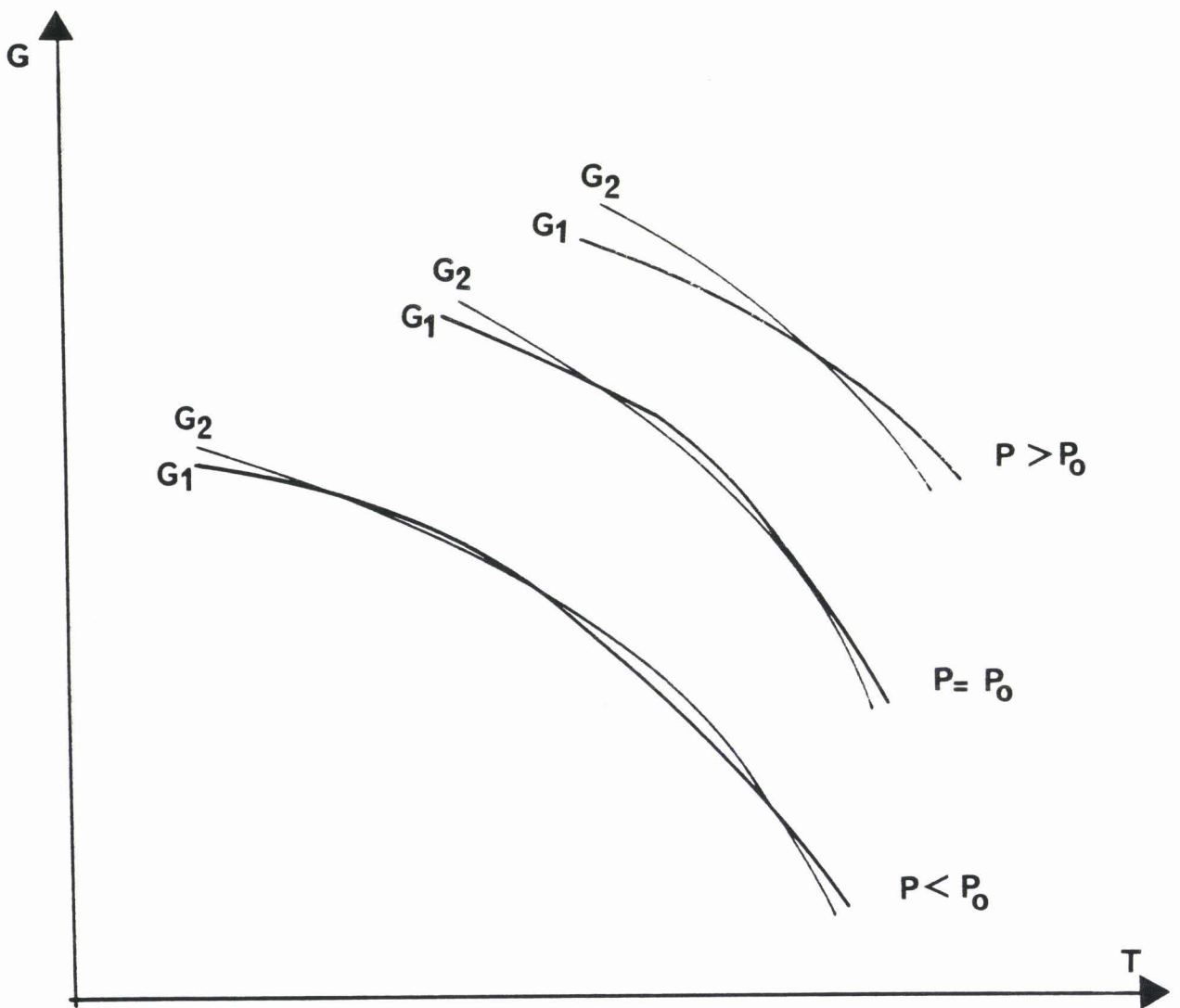
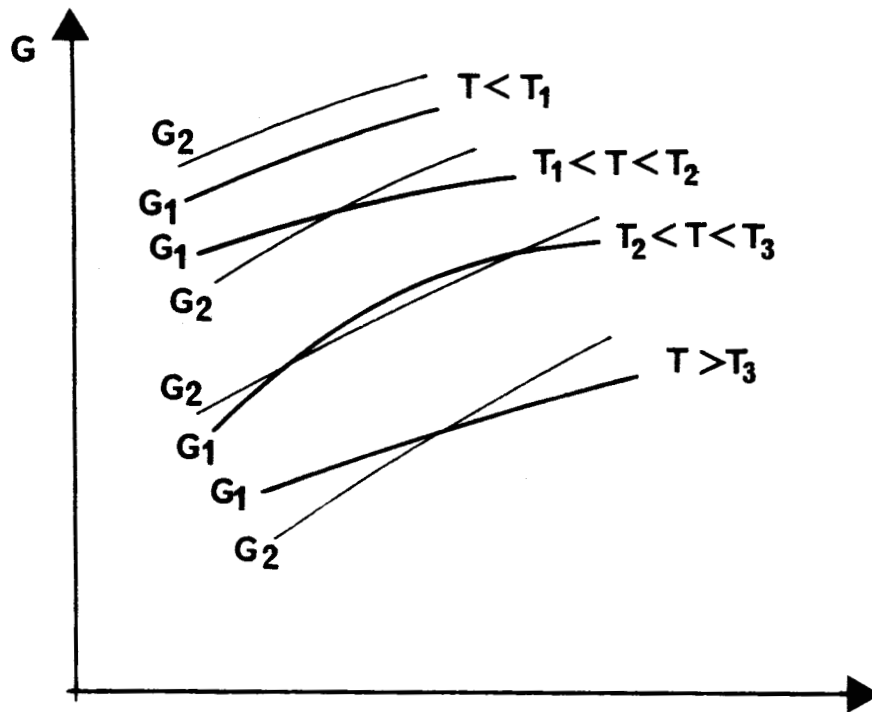
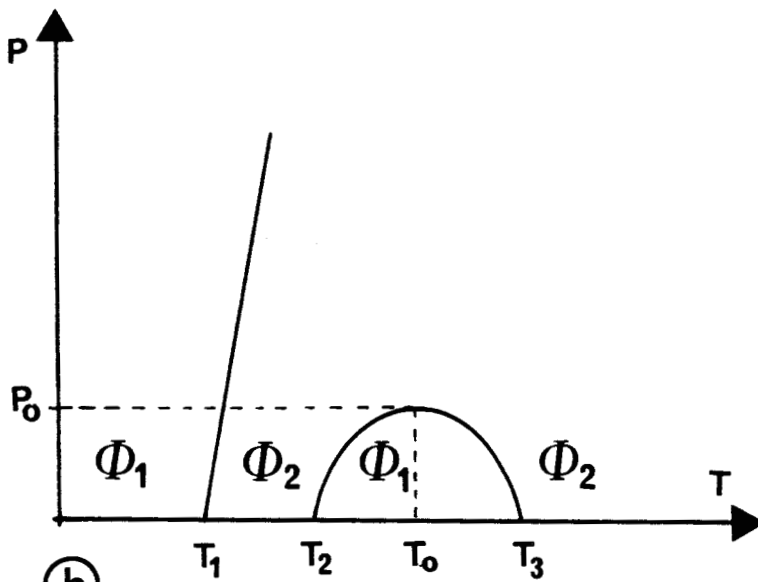


FIGURE 2.13 : a) Allure des courbes  $G(T)$  de deux phases  $\phi_1$  et  $\phi_2$  dans le cas où il existe trois points d'intersection sous la pression atmosphérique dans le diagramme  $(G,T)$ .

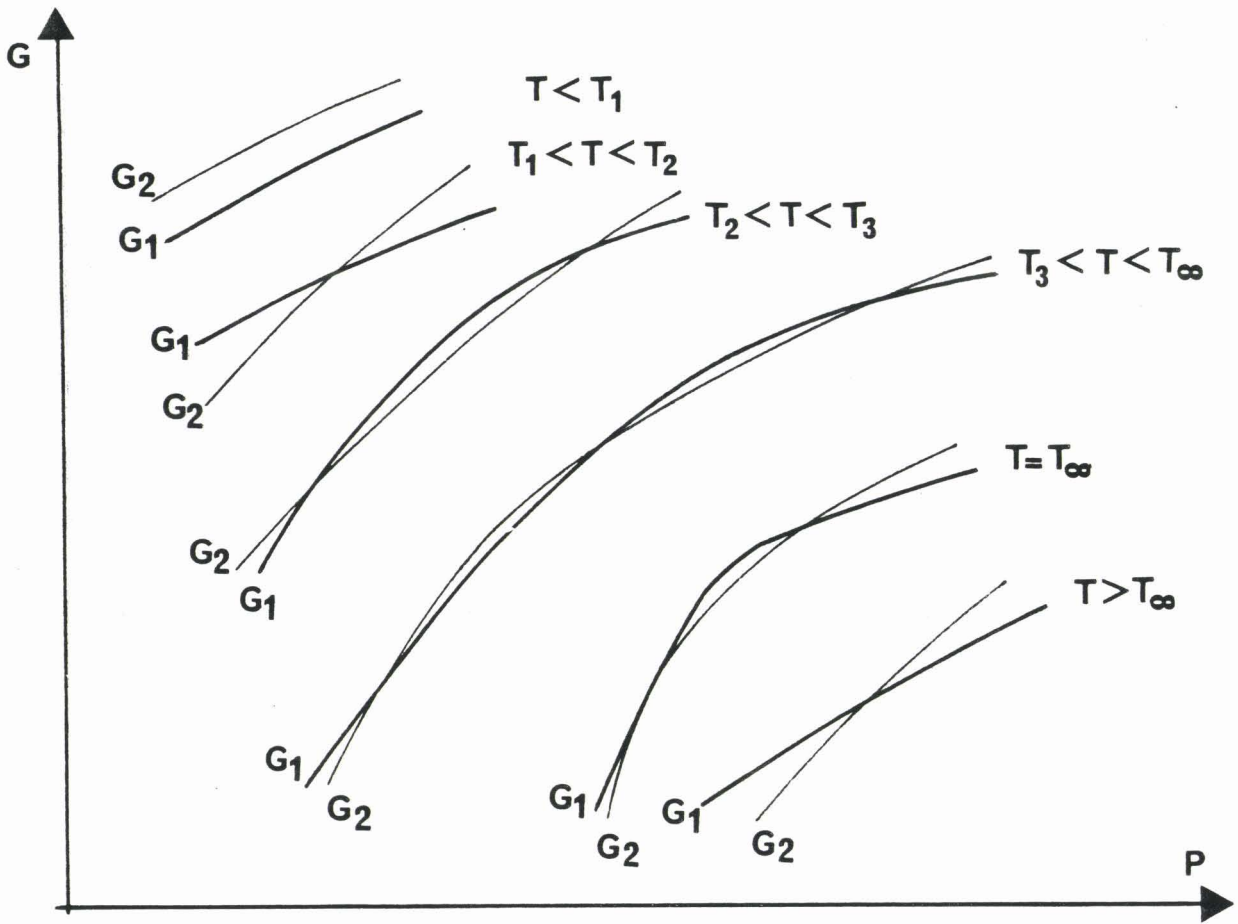


(a)

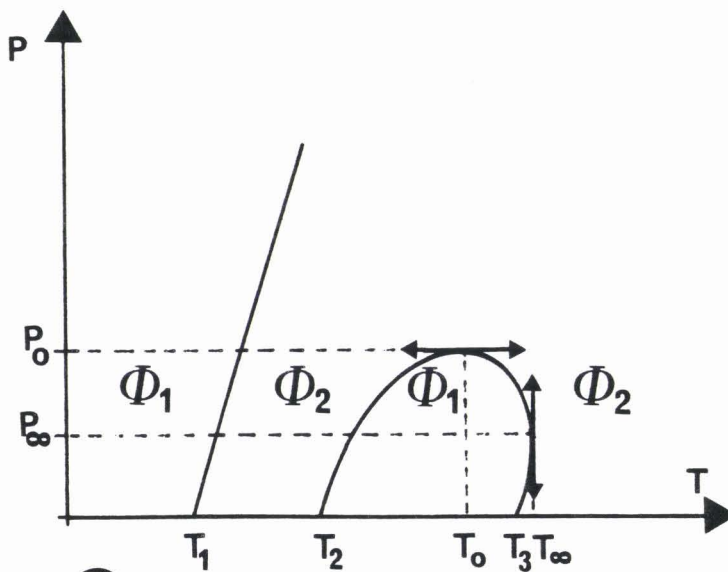


(b)

FIGURE 2.14 : a) Allure des courbes  $G(P)$   
 et b) Diagramme de phase Pression - Température correspondant au diagramme  $(G,T)$  de la figure 2.13 lorsqu'il existe une tangente horizontale en  $P_0$  ( $P_0 > 0$ ) et  $T_0$  dans le diagramme  $P - T$ .



(a)



(b)

FIGURE 2.15 : a) Allure des courbes  $G(P)$

et b) Diagramme de phase Pression - Température correspondant au diagramme  $(G,T)$  de la figure 2.13 lorsqu'il existe une tangente horizontale en  $P_0$  ( $P_0 > 0$ ) et  $T_0$  puis verticale en  $P_\infty$  et  $T_\infty$  dans le diagramme  $P - T$ .

ii) *Trois transitions sous pression*

Les pressions  $P_0$  et  $P'_0$  pour lesquelles  $\frac{dP}{dT} = 0$  sont alors supérieures à zéro avec nécessairement  $P'_0$  inférieure à  $P_0$ .

L'analyse sera limitée au cas d'une part où aucun point critique n'apparaît dans le diagramme - ce qui entraîne l'existence nécessaire d'une transition sous la pression atmosphérique - et d'autre part où il existe toujours un point d'intersection dans le plan (G,T) pour toute pression supérieure à  $P_0$ .

L'allure générale des courbes G(T) (Figure 2-16) et G(P) (Figures 2-17.a) et 2-18.a) ) permet la construction des diagrammes de phases Pression - Température susceptibles d'être obtenus expérimentalement présentés Figures 2-17.b) et 2-18.b).

Avec les hypothèses précédentes, les différents diagrammes présentent au moins une tangente verticale où  $\Delta V = 0$  vers les basses températures et deux tangentes horizontales aux points  $T_0$  et  $T'_0$  pour lesquelles  $\Delta S = 0$ .

Les séquences de phases sont fonction de la pression et de la température :

- pour  $P > P_0$  la séquence de phase est  $\phi_{1_{BT}} - \phi_2$  où  $\phi_{1_{BT}}$  dénote la phase  $\phi_1$  basse température ; c'est le cas de la séquence  $S_{A_1} - N$ , obtenue pour  $n = 7$ , de la série présentée au paragraphe II (Cn BC BOP) ;

- pour  $P'_0 < P < P_0$  la séquence de la phase est  $\phi_{1_{BT}} - \phi_2 - \phi_{1_{HT}} - \phi_2$  où  $\phi_{1_{HT}}$  dénote la phase  $\phi_1$  haute température ; c'est le cas de la séquence  $S_{A_1} - N - S_{A_d} - N$  obtenue pour  $n = 8$ ,

- pour  $P < P'_0$  la séquence de phase est  $\phi_{1_{HT}} - \phi_2$ , c'est le cas de la séquence  $S_{A_d} - N$  obtenue pour  $n = 9$ .

L'augmentation du poids moléculaire et de la pression ont des effets opposés, pour une même série chimique, vis-à-vis de la stabilité des phases  $S_{A_1}$  et  $S_{A_d}$ . En effet, une augmentation du poids moléculaire déstabilise la phase  $S_{A_1}$  et stabilise la phase  $S_{A_d}$ , tandis qu'une augmentation de pression déstabilise la phase  $S_{A_d}$  et stabilise la phase  $S_{A_1}$ .

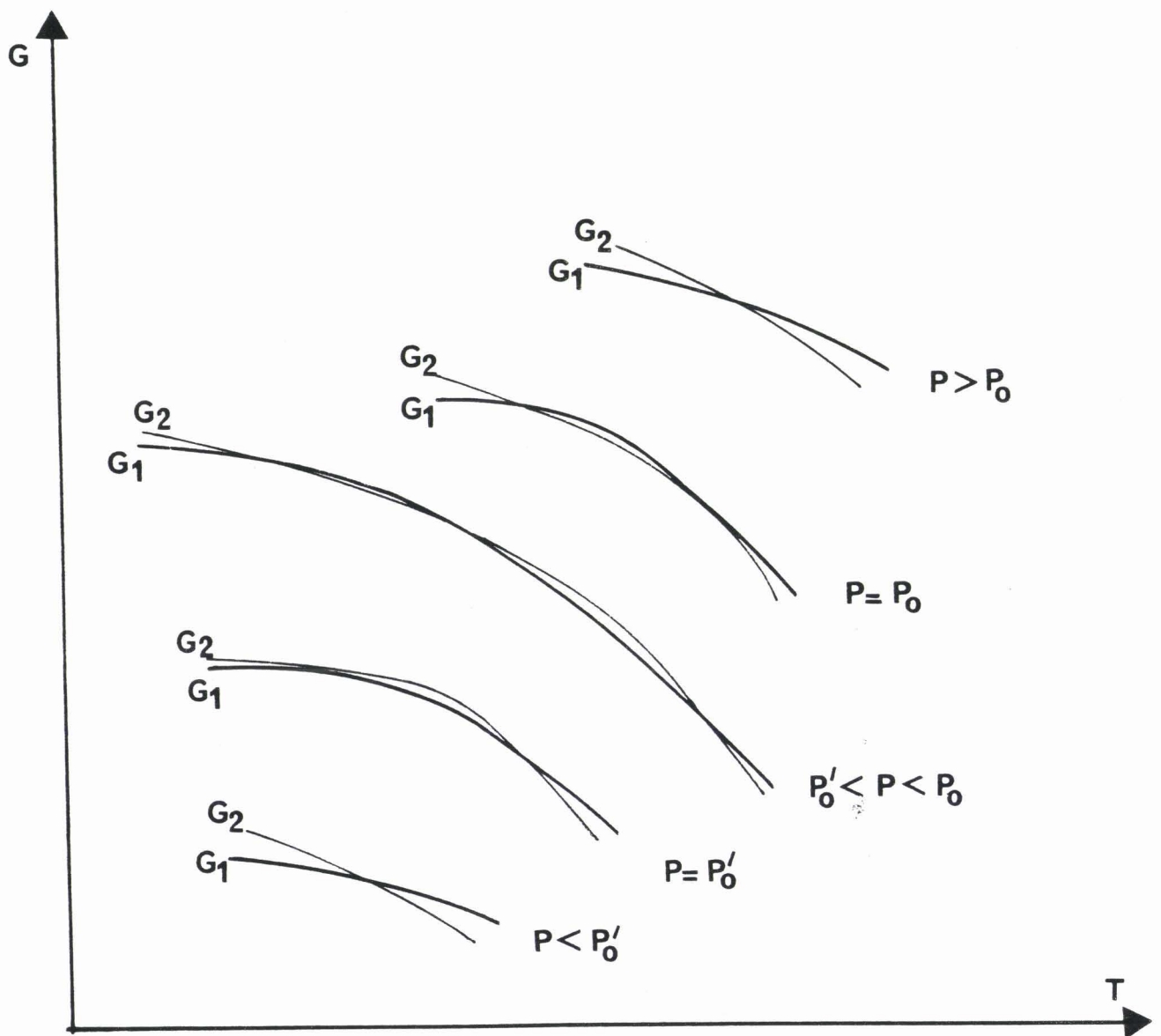
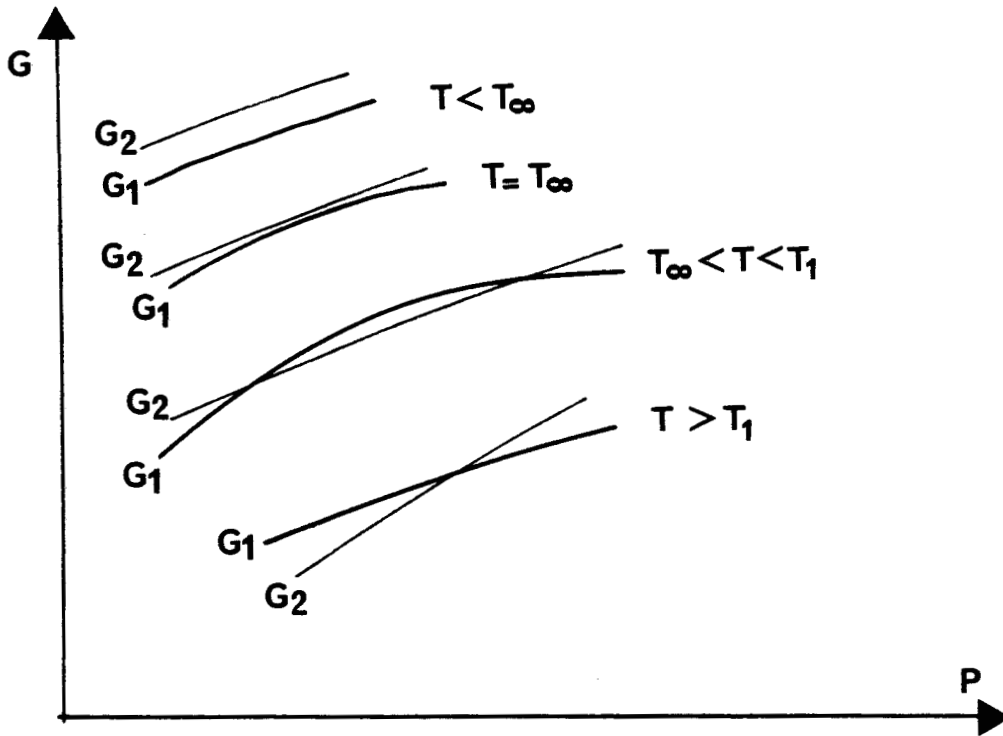
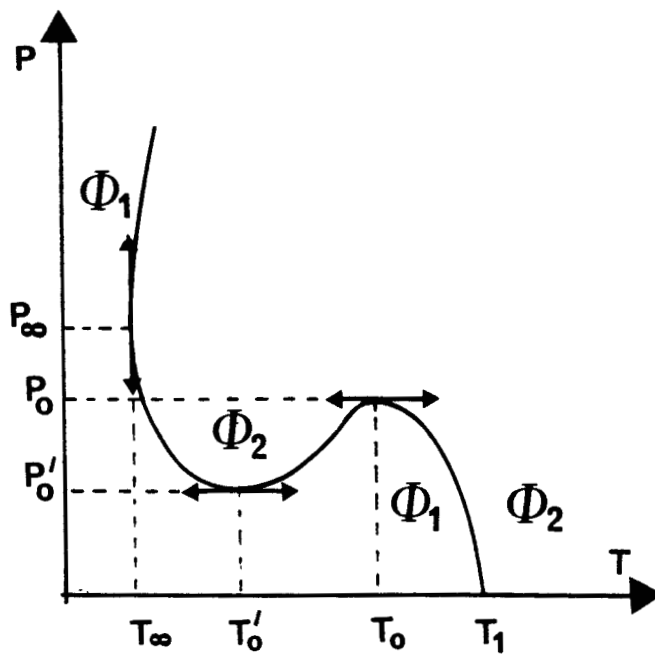


FIGURE 2.16 : Allure des courbes  $G(T)$  de deux phases  $\phi_1$  et  $\phi_2$  dans le cas où il existe trois points d'intersection sous pression dans le diagramme  $(G,T)$

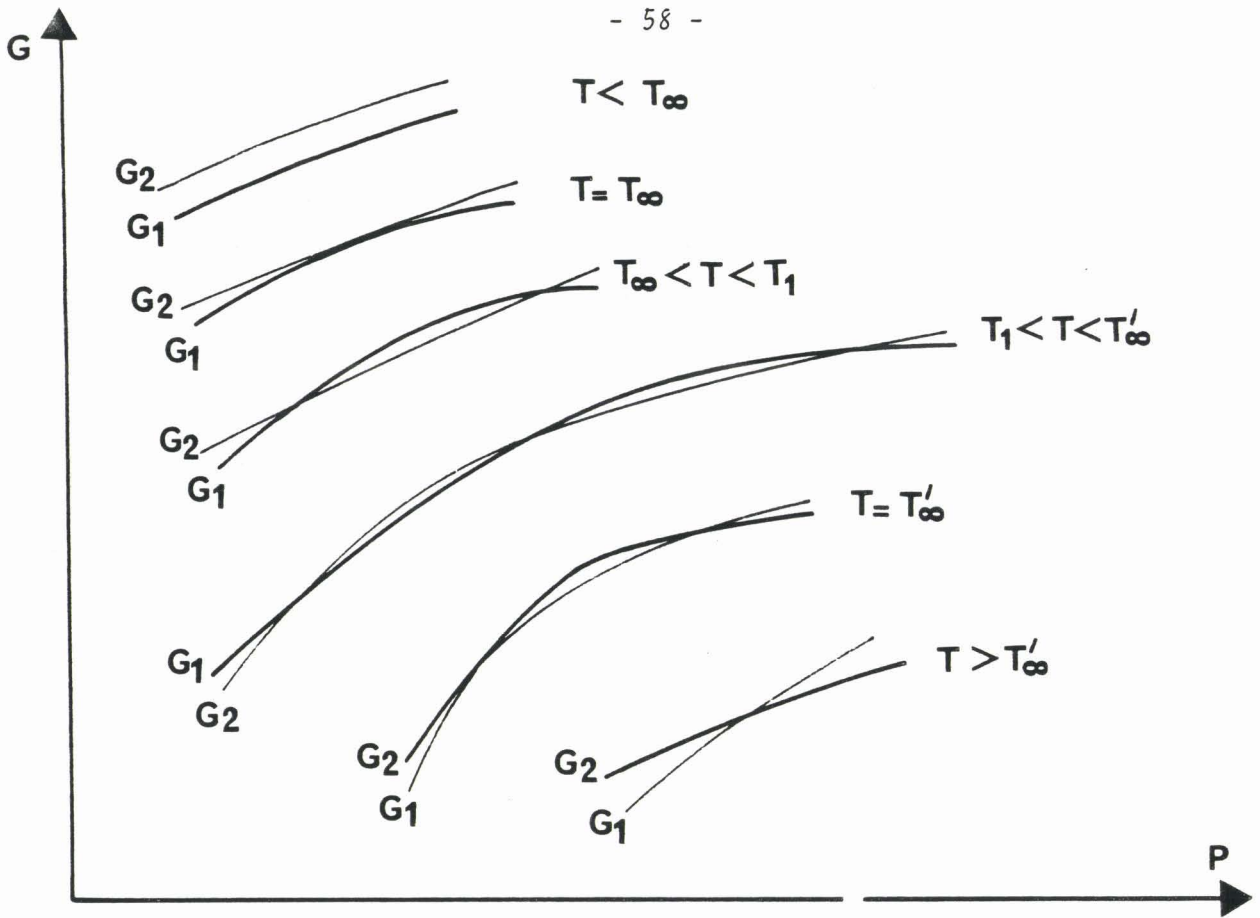


(a)

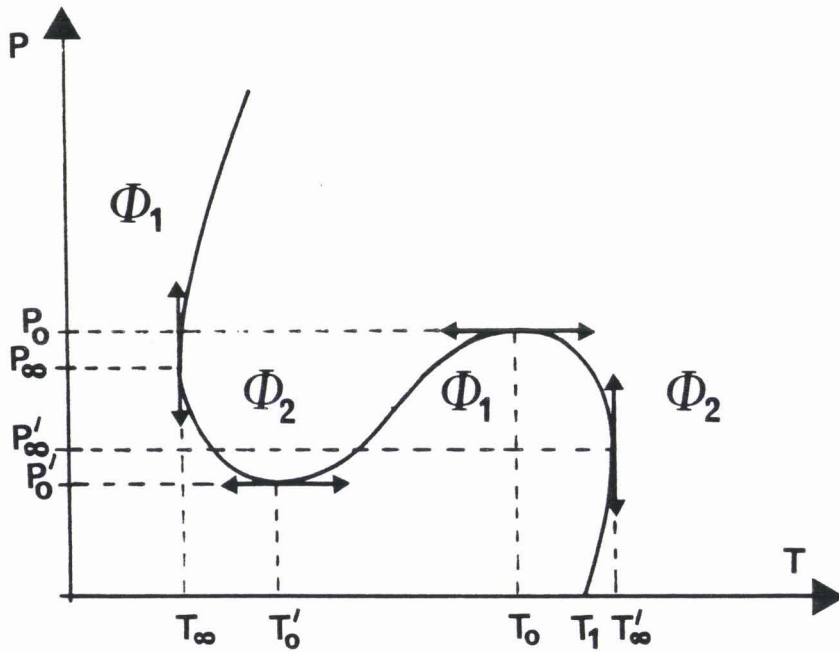


(b)

FIGURE 2.17 : a) Allure des courbes  $G(P)$   
 et b) diagramme de phase Pression - Température correspondant au diagramme  $(G,T)$  de la figure 2.16 lorsqu'il existe deux tangentes horizontales en  $P_0$  et  $T_0$  et en  $P'_0$  et  $T'_0$  et une tangente verticale en  $P_\infty$  et  $T_\infty$  dans le diagramme  $P - T$



(a)



(b)

FIGURE 2.18 : a) Allure des courbes  $G(P)$   
 et b) diagramme de phase Pression - Température correspondant au diagramme  $(G,T)$  de la figure 2.16 lorsqu'il existe deux tangentes horizontales en  $P_0$  et  $T_0$  et en  $P'_0$  et  $T'_0$  et deux tangentes verticales en  $P_\infty$  et  $T_\infty$  et  $P'_\infty$  et  $T'_\infty$  dans le diagramme  $P - T$



Les diagrammes montrent un seul domaine caractérisant les deux phases  $\phi_{1_{BT}}$  et  $\phi_{1_{HT}}$  et donc une évolution continue d'une phase à l'autre. Les deux lignes d'équilibre  $S_{A_1} - N$  (ou  $\phi_{1_{BT}} - \phi_2$ ) et  $S_{A_d} - N$  (ou  $\phi_{1_{HT}} - \phi_2$ ) du diagramme P - T se rejoignent en constituant une seule courbe continue et dérivable avec une deuxième tangente horizontale, différente de celle qui caractérise la disparition de la phase  $S_{A_d}$  sous pression.

#### e) Conclusion

En utilisant la fonction de Gibbs à deux variables pression et température, il a donc été possible de retrouver les séquences de phases qui apparaissent le plus souvent dans les mésogènes calamitiques polaires et de construire les diagrammes de phases Pression - Température.

Ainsi, nous avons discuté les cas où il y a un, deux et trois points d'intersection pour les courbes  $G(T)$  et  $G(P)$ . Mais, peut-on avoir plus que trois points d'intersection ?

En absence d'expression algébrique pour l'énergie de Gibbs, il n'est pas possible de prévoir à priori le nombre de points d'intersection possible pour les courbes  $G(T)$  et donc de prévoir la "poly" - rentrance.

Cependant, des études entreprises sur l'échantillon  $DB9ONO_2$  [24, 66] ont révélé la séquence de phases quatre fois rentrantes  $S_{A_1} - N - S_{A_d} - N - S_{A_d} - N$  ce qui correspond à cinq points d'intersection dans le plan (G,T).

Si mathématiquement le nombre de points d'intersection peut être supérieur à cinq, il ne peut être que limité par des contraintes dues aux propriétés physiques, lesquelles sont inconnues pour le moment.

## V - CALCUL DE DIAGRAMMES DE PHASES PRESSION - TEMPERATURE DANS LE CAS DE LA SEQUENCE $S_{A_d} - N - S_{A_d} - N$

Pour les cristaux liquides à molécules ablongues non ou peu polaires, les variations molaires d'entropie,  $\Delta S$  et de volume,  $\Delta V$  varient peu avec la

pression et la température. Les lignes d'équilibre des diagrammes de phases peuvent, en première approximation être considérées comme des droites. Cependant il en est pas de même pour les molécules fortement polaires pour lesquelles les phénomènes de rentrance sont mis en évidence et dont les lignes d'équilibre des diagrammes de phases Pression - Température de composés purs présentent une forme elliptique.

Pour rendre compte des allures des diagrammes P - T un développement par rapport à P et T de la différence d'énergie de Gibbs,  $\Delta G = G_2 - G_1$  peut être utilisé. Dans le cas de composés présentant la séquence  $S_{A_1} - N - S_{A_d} - N$ , les lignes d'équilibre sont traitées comme pouvant être approchées par une droite pour la transition  $S_{A_1} - N$  [67] et une ellipse pour la séquence  $N - S_{A_d} - N$  [67, 61, 62].

### 1) Développement de la variation de l'énergie de Gibbs à l'ordre 1 et 2

Un développement à l'ordre un de ce type

$$\Delta G = HP + IT + J,$$

où H, I et J sont des constantes, conduit, compte tenu des relations [68].

$$\Delta S(P,T) = - \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \quad (2.1)$$

$$\Delta V(P,T) = \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T \quad (2.2)$$

à décrire la courbe d'équilibre du diagramme P - T par une droite  $\left( \frac{dP}{dT} = -\frac{I}{H} \right)$ .

Ce développement permet de rendre compte de l'équilibre  $S_{A_1} - N$ , comme pour les mésogènes calamitiques polaires de bas poids moléculaire ( $n < 8$ ), mais impose des variations d'entropie et de volume molaires constantes ce qui n'est jamais le cas à hautes pression et température [69 à 84].

Un développement à l'ordre deux en pression et température de  $\Delta G$  a été proposé, par Klug et Whalley [62] et Clark [61], il conduit à des formes elliptiques pour les courbes d'équilibre de diagrammes Pression - Température et rend donc compte de la séquence N -  $S_{A_1}$  - N .

## 2) Développement de la variation de l'énergie de Gibbs à l'ordre 3

### a) Expression analytique de $\Delta G$

Pour la séquence  $S_{A_1}$  - N -  $S_{A_d}$  - N, en utilisant les hypothèses du paragraphe II (continuité des phases  $S_{A_1}$  et  $S_{A_d}$ , existence de la phase  $S_{A_1}$  quelque soit le composé de la série) qui conduisent aux diagrammes Pression - Température des figures 2.14 b), 2.15 b) 2.17 b) et 2.18 b), un développement de degré 3 est proposé. Dans ces conditions à l'équilibre

$$\Delta G (P,T) = AP^3 + BT^3 + C P^2 T + D P T^2 + E P^2 + F T^2 + G P T + HP + IT + J = 0 \quad (2.3)$$

qui peut se réécrire sous la forme

$$\Delta G (P,T) = A P^3 + P^2 f (T) + P g (T) + h (T) = 0 \quad (2.3')$$

avec

$$\begin{aligned} f (T) &= C T + E \\ g (T) &= D T^2 + G T + H \\ h (T) &= B T^3 + F T^2 + I T + J \end{aligned}$$

La pente en chaque point du diagramme Pression - Température est alors donnée par la relation :

$$\frac{dP}{dT} = - \frac{P^2 C + P g' (T) + h' (T)}{3 A P^2 + 2 P f (T) + g (T)} \quad (2.4)$$

où  $g'$  et  $h'$  sont les dérivées premières de fonctions  $g$  et  $h$  avec :

$$\begin{aligned} g' (T) &= 2 D T + G \\ h'(T) &= 3 B T^2 + 2 F T + I \end{aligned}$$

b) Diagramme de phase Pression - Température

Afin de vérifier la validité d'un tel développement, une application au cas du diagramme de phase Pression - Température obtenu par P.E. Cladis [54] (Figure 2.19) a été entreprise. Les coefficients inconnus dans le développement de  $\Delta G(P,T)$  sont déterminés à partir de points expérimentaux. La pression atmosphérique est prise comme origine de l'axe des pressions. Ainsi sous pression nulle la fonction  $h(T)$  est nulle. Les températures sous pression atmosphérique étant différentes de zéro (Figures 2.19), le coefficient  $J$  est alors différent de zéro. Ainsi, la division par  $J$  de l'expression (2.3) conduira à la détermination des différentes constantes sous forme de rapport de ces dernières par  $J$ , laquelle sera déterminée par une donnée expérimentale.

Sous pression atmosphérique ( $P = 0$ ) il existe trois transitions smectique - nématique ; six relations particulières sont alors obtenues en reportant dans les expressions de  $\Delta G$  et  $\frac{dP}{dT}$ , les valeurs de leurs températures.

$$T_1 = 93,6^\circ\text{C}, \quad T_2 = 131^\circ\text{C}, \quad T_3 = 245,9^\circ\text{C}$$

et pentes

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_1 = 0,03 \text{ K/bars}, \quad \left(\frac{dT}{dP}\right)_2 = 0,10 \text{ K/bars}, \quad \left(\frac{dT}{dP}\right)_3 = 0,01 \text{ K/bars},$$

Deux relations supplémentaires sont obtenues pour le point particulier correspondant au maximum de l'ellipse  $\left(\frac{dP}{dT} = 0\right)$  de coordonnées

$$T_0 = 213^\circ\text{C} \qquad P_0 = 680 \text{ bars}$$

La neuvième relation particulière est obtenue en appliquant la relation  $\Delta G = 0$  à un point quelconque de la courbe d'équilibre  $S_{A_1} - N$ , de coordonnées

$$T_4 = 175,5^\circ\text{C} \qquad P_4 = 2700 \text{ bars}$$

Les valeurs numériques des coefficients sont alors

$$\begin{aligned} A/J &= -5,5800 \cdot 10^{-13} \text{ (bars)}^{-3} \\ B/J &= -1,3011 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-3} \end{aligned}$$

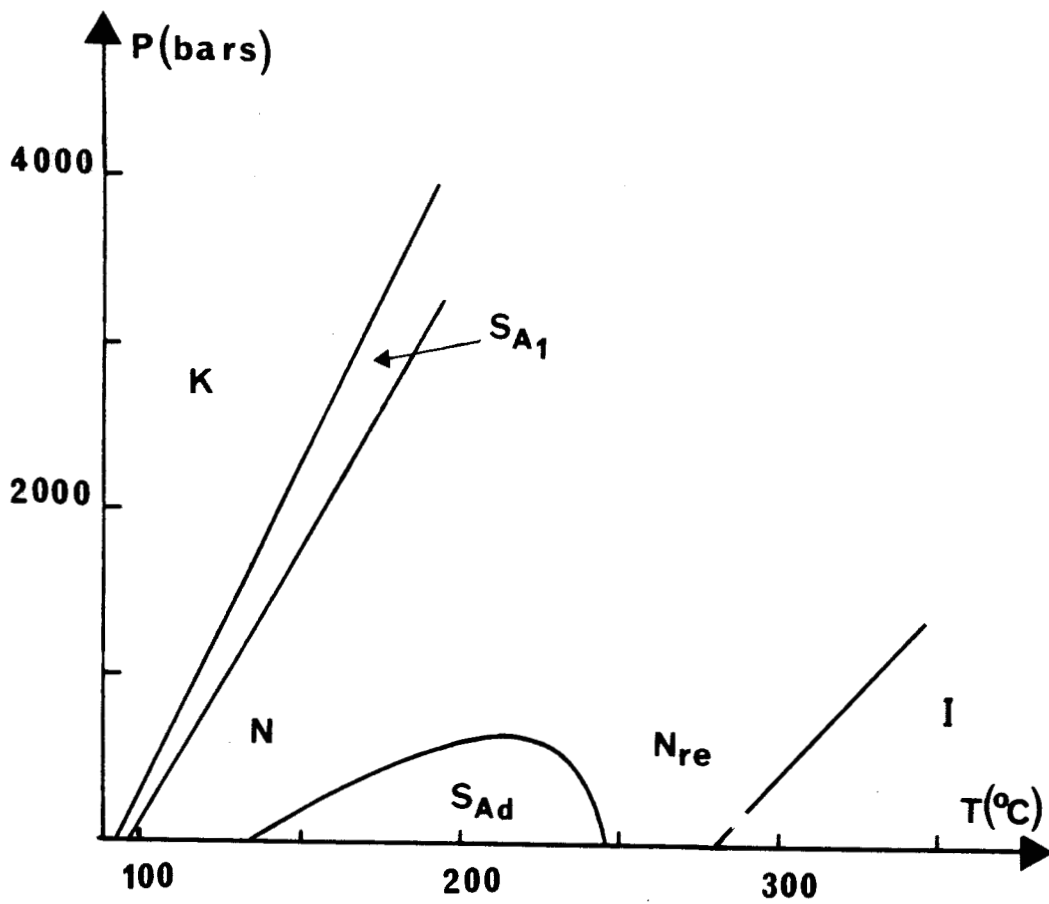
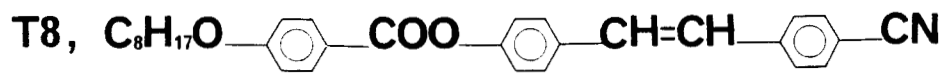


FIGURE 2.19 : Diagramme de phase Pression - Température de "T8" [54]



$$\begin{aligned}
 C/J &= -7,6227 \cdot 10^{-11} \text{ K}^{-1} (\text{bars})^{-2} \\
 D/J &= 1,5813 \cdot 10^{-9} \text{ K}^{-2} (\text{bars})^{-1} \\
 E/J &= 3,8536 \cdot 10^{-8} (\text{bars})^{-2} \\
 F/J &= 1,6778 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-2} \\
 G/J &= -1,4246 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} (\text{bars})^{-1} \\
 H/J &= 3,1197 \cdot 10^{-4} (\text{bars})^{-1} \\
 I/J &= 0,01 \text{ K}^{-1}
 \end{aligned}$$

La constante J est déterminée par la relation

$$J(T \Delta S/J)_{\text{cal}} = (T \Delta S)_{\text{exp}}$$

à  $T_3 = 245,9^\circ\text{C}$ , où  $(T \Delta S)_{\text{exp}} = 8,8 \text{ cal/mol}$  [85, p 52] et  $(T \Delta S/J)_{\text{cal}} = 1,6$  est la valeur calculée, ce qui donne pour J la valeur  $5,4 \text{ cal/mol}$ .

Sur la figure 2.20 ont été reportées les courbes expérimentales et la courbe calculée. L'accord est excellent pour la partie de la courbe correspondant à l'équilibre  $S_{A_d} - N$ ; pour la transition  $S_{A_1} - N$ , si la forme générale de la courbe est représentée, l'accord est moins bon. Compte-tenu des erreurs sur les valeurs expérimentales obtenues par P.E. Cladis par thermomicroscopie sous pression (les incertitudes de  $\pm 50$  bars pour des pressions supérieures à 1000 bars semblent très nettement sous estimées) et de l'imprécision avec laquelle nous avons mesuré les coordonnées  $P_4$  et  $T_4$ , un développement à l'ordre 3 convient donc pour décrire ce type de diagramme. Aucune vérification ne peut être entreprise actuellement pour les diagrammes P - T faisant apparaître deux extrêmums, faute de résultats expérimentaux.

### c) Dérivées premières de la variation de l'énergie de Gibbs

En utilisant les relations (2.1) et (2.2) les expressions analytiques des variations molaires d'entropie,  $\Delta S(P,T)$  et du volume,  $\Delta V(P,T)$ , à la transition  $S_A - N$  peuvent alors être exprimées en fonction des coefficients qui apparaissent dans  $\Delta G(P,T)$  :

$$\begin{aligned}
 \Delta S(P,T) &= - [ C P^2 + P g'(T) + h'(T) ] \\
 \Delta V(P,T) &= 3 A P^2 + 2 P f(T) + g(T)
 \end{aligned}$$

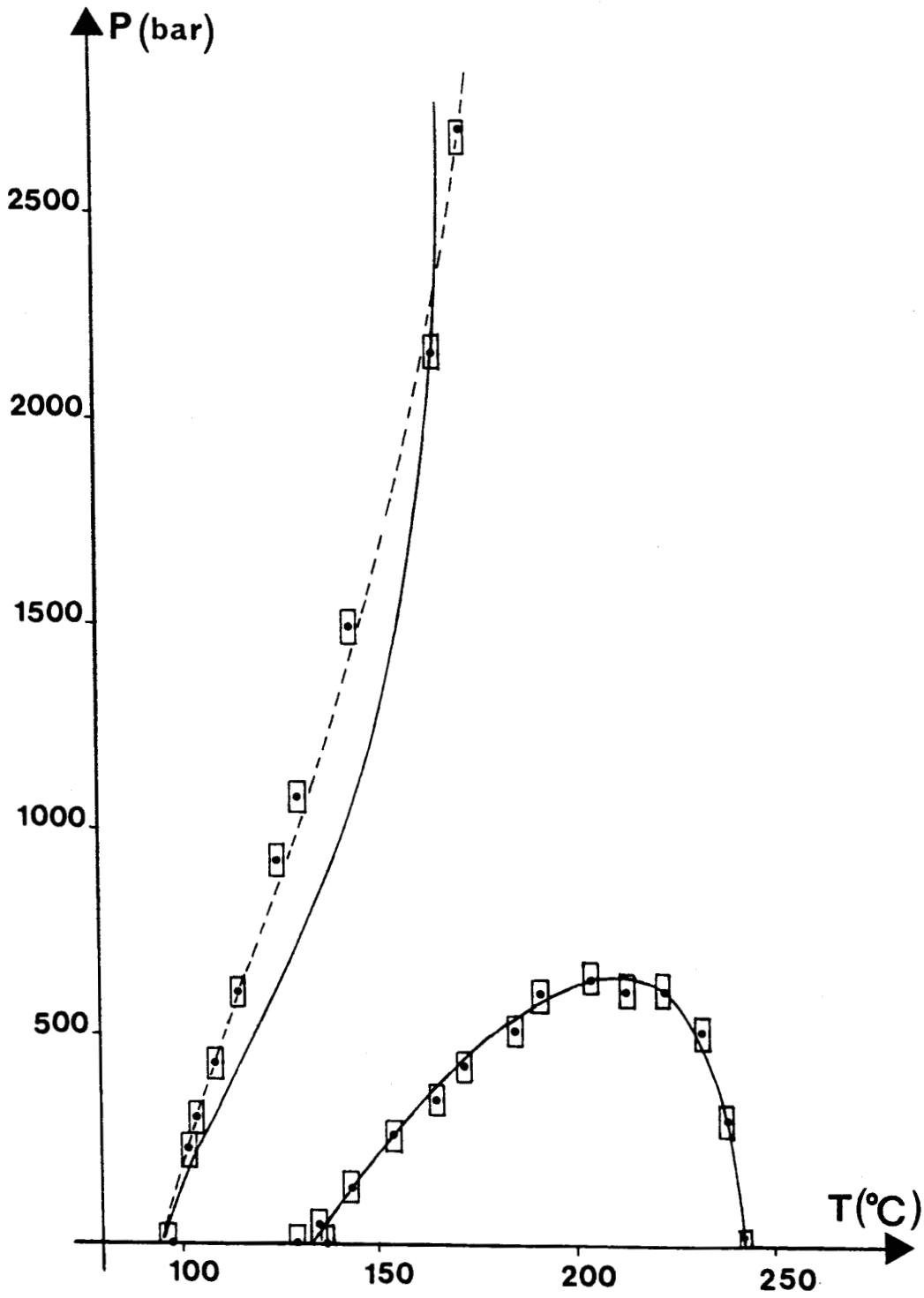


FIGURE 2.20 : Diagramme de phase Pression - Température :  
□ expérimental, — calculé

Les figures 2.21 et 2.22 représentent ces variations le long de la courbe d'équilibre en fonction respectivement de T (courbes a) ) et P (courbes b) ) pour la transition Smectique A - Nématique prise dans ce sens ( $S_A \rightarrow N$ ) du composé T<sub>8</sub> étudié par P.E. Cladis.

Les valeurs molaires de  $\Delta H$  calculées à  $P = 0$  pour les températures  $T_1 = 93,6^\circ\text{C}$  et  $T_2 = 131^\circ\text{C}$  sont respectivement 5,9 cal/mol et 6,2 cal/mol. Ces valeurs sont comparables aux valeurs expérimentales 8,8 cal/mol à  $T_1$  et 4,5 cal/mol à  $T_2$  [85, p 52].

Les valeurs calculées des variations molaires du volume, à  $P = 0$ , sont  $0,020 \text{ cm}^3/\text{mol}$  à  $T_1 = 93,6^\circ\text{C}$  ;  $0,064 \text{ cm}^3/\text{mol}$  à  $T_2 = 131^\circ\text{C}$  et  $0,007 \text{ cm}^3/\text{mol}$  à  $T_3 = 245,9^\circ\text{C}$ , ces valeurs sont de l'ordre de grandeur de celles trouvées dans la littérature [85].

*d) Dérivées secondes de la variation de l'énergie de Gibbs*

Les dérivées secondes de la variation de l'énergie de Gibbs à la transition  $S_A$ - N, donnent accès à la variation de la chaleur spécifique à pression constante et aux dérivées premières de la variation du volume par rapport à P et T. Les expressions analytiques de ces grandeurs sont fonction des coefficients déterminés :

$$\Delta C_P = -T \left( \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial T^2} \right)_P = -T [2 D P + h''(T)]$$

$$\left( \frac{\partial \Delta V}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial T \partial P} \right)_{T,P} = 2 C P + g'(T)$$

$$\left( \frac{\partial \Delta V}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial P^2} \right)_{T,T} = 6 A P + 2 f(T)$$

où  $h''$  est la dérivée seconde de  $h$ , avec

$$h''(T) = 6 B T + 2 F$$



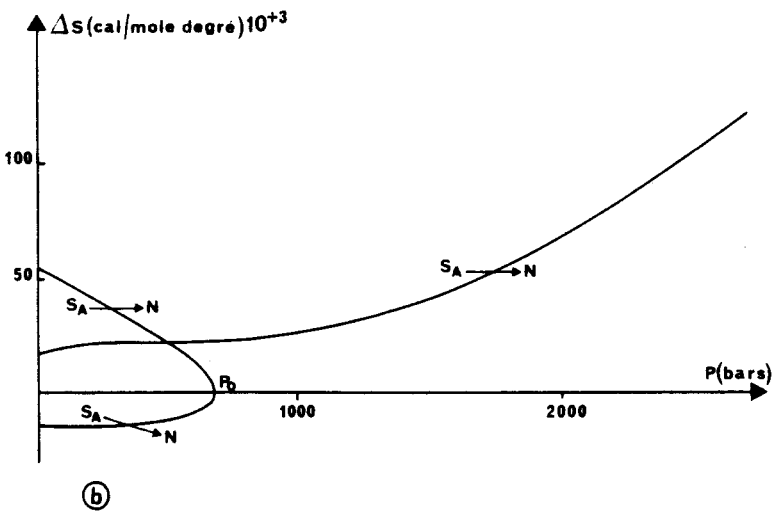
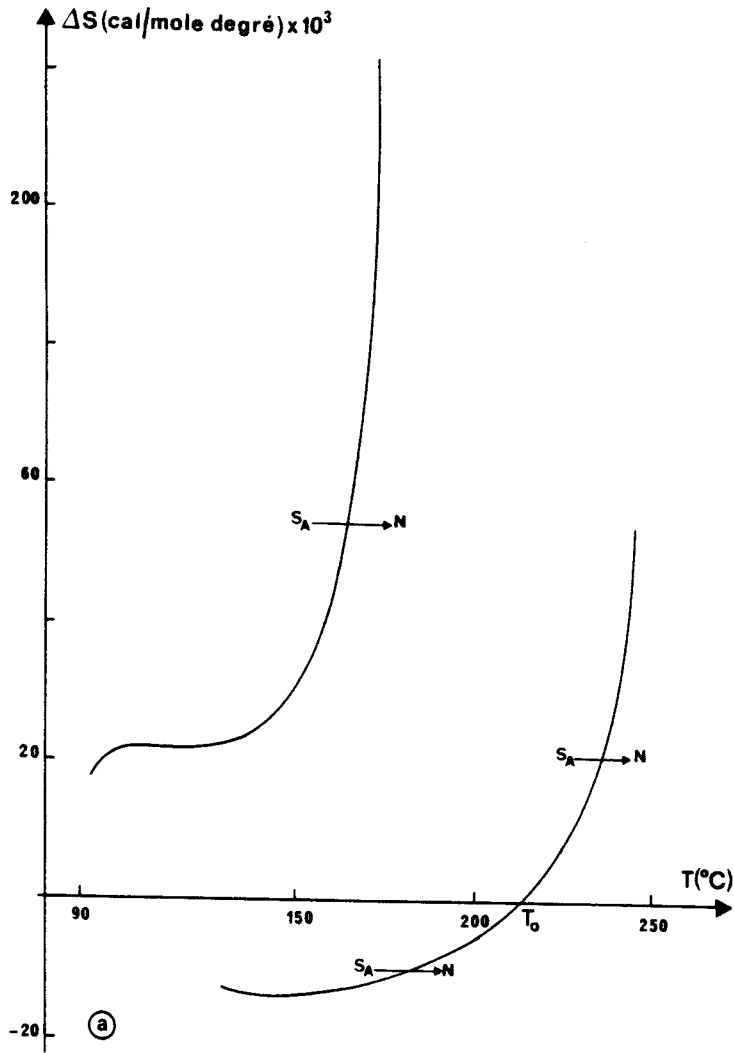


FIGURE 2.21 : Courbe calculée donnant la variation de  $\Delta S$  en fonction de la température de transition a) et de la pression de transition b), pour le composé T8.

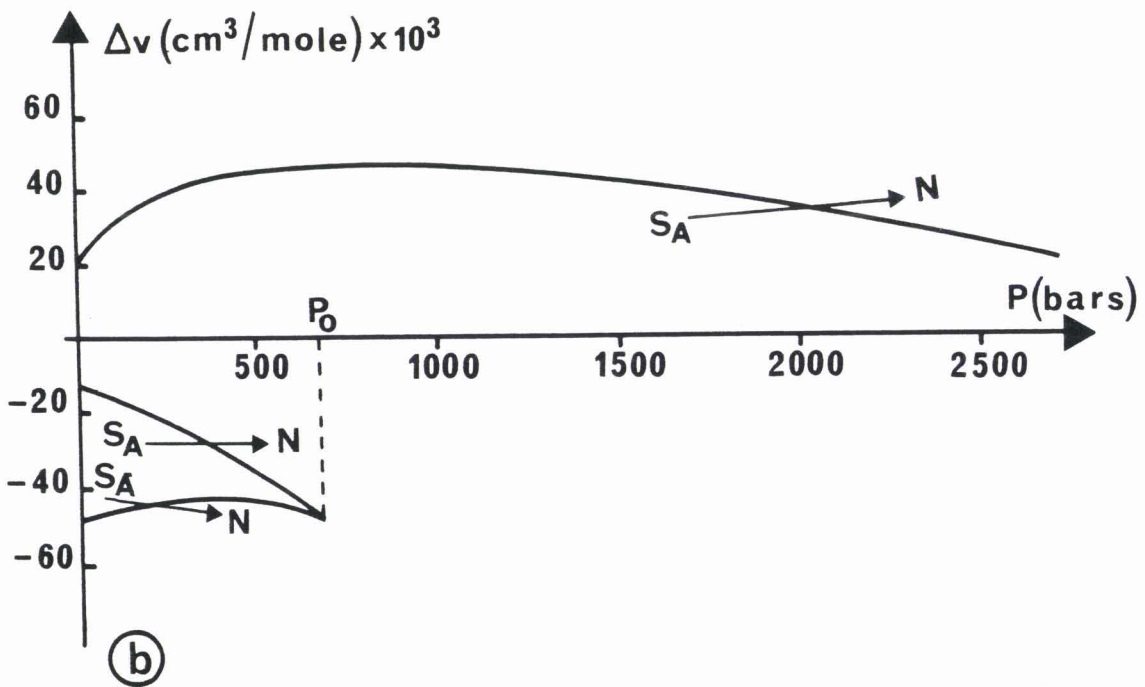
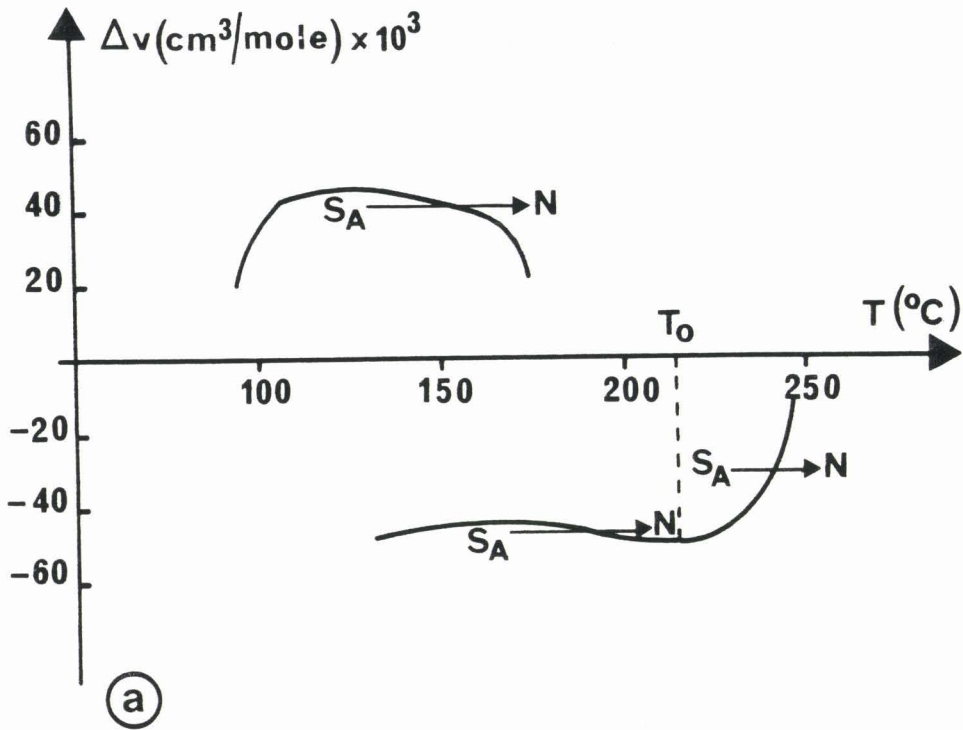


FIGURE 2.22 : Courbe calculée donnant la variation de  $\Delta V$  en fonction de la température de transition a) et de la pression de transition b) pour le composé T8.

Les figures 2.23, 2.24 et 2.25 représentent ces variations le long de la courbe d'équilibre en fonction respectivement de T (courbes a) ) et P (courbes b)) pour la transition Smectique A - Nématique du composé T<sub>8</sub>.

e) Diagrammes de phases P - V - T et P - S - T

L'allure générale des diagrammes de phases P-V-T et P-S-T montrant les différents domaines d'existence de chaque phase et l'évolution des domaines de phases est présentée en Figures 2.26 et 2.27.

f) Extension au cas d'une série chimique

Le développement de  $\Delta G$  en fonction de la pression et température est adaptée à la description des propriétés thermodynamiques de mésogènes fortement polaires présentant sous la pression atmosphérique la séquence S<sub>A</sub> - N - S<sub>A</sub> - N. Cependant, comme le montre la figure 2.28 ce développement à l'ordre 3 peut être étendu à tous les termes d'une série chimique. Il permet de comprendre l'évolution de ces séquences de phases pour les différents termes de la série par la position des extrêma de la courbe P (T) par rapport à la pression atmosphérique. Les courbes a, b et c correspondent aux allures prévues pour les composés de la série C<sub>n</sub> BC BOP pour n respectivement égal à 7,8 et 9. Les lignes d'équilibre en traits pleins sont observables expérimentalement sous pression ; les lignes en pointillées correspondent à des transitions en phases métastables obtenues pour des pressions négatives [86].

Il est à noter ici que le développement à l'ordre trois proposé par J. Billard [67] correspondant pour les lignes d'équilibre à la juxtaposition d'une droite et d'une ellipse, outre le fait qu'il implique des valeurs constantes pour les  $\Delta V$  et  $\Delta S$  de la transition S<sub>A<sub>1</sub></sub> - N, ne peut pas prévoir les séquences de phases qui apparaissent en Figure 2.28 c).

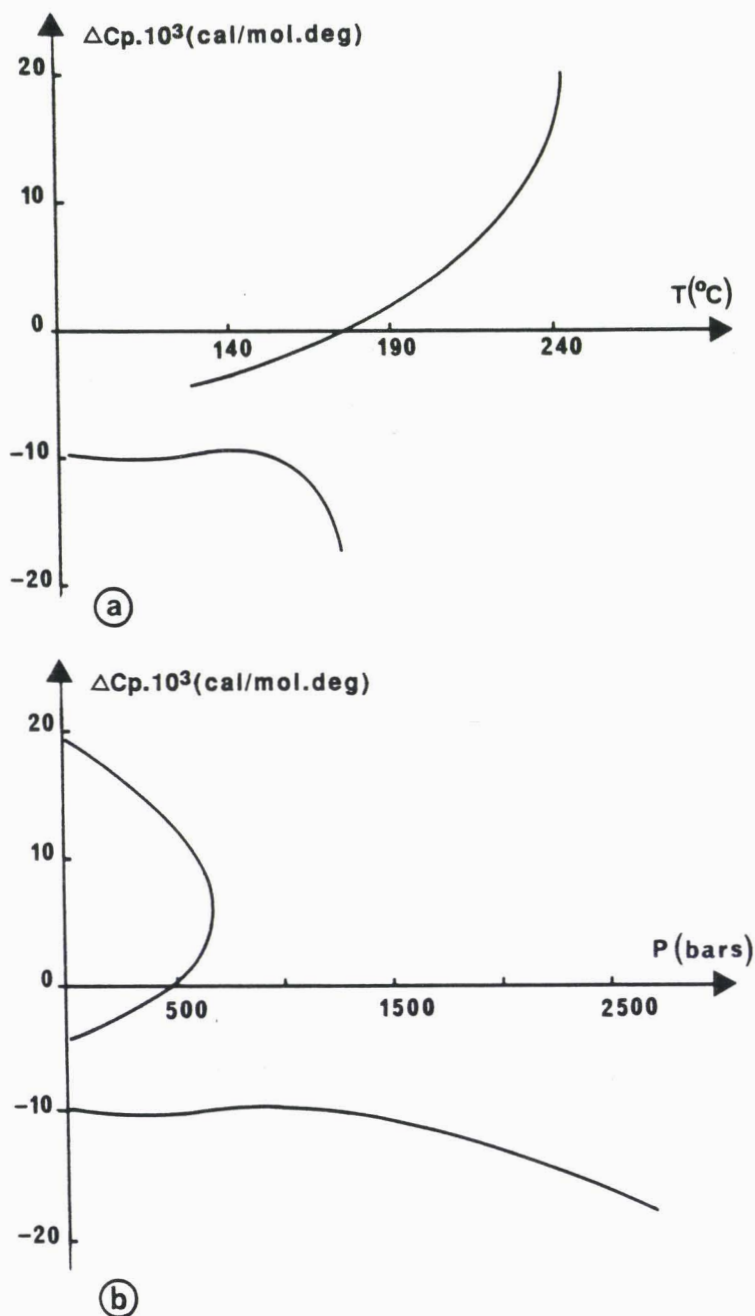


FIGURE 2.23 : Courbe calculée donnant la variation de  $\Delta C_p$  en fonction de la température de transition a) et de la pression de transition b) pour le composé T8.

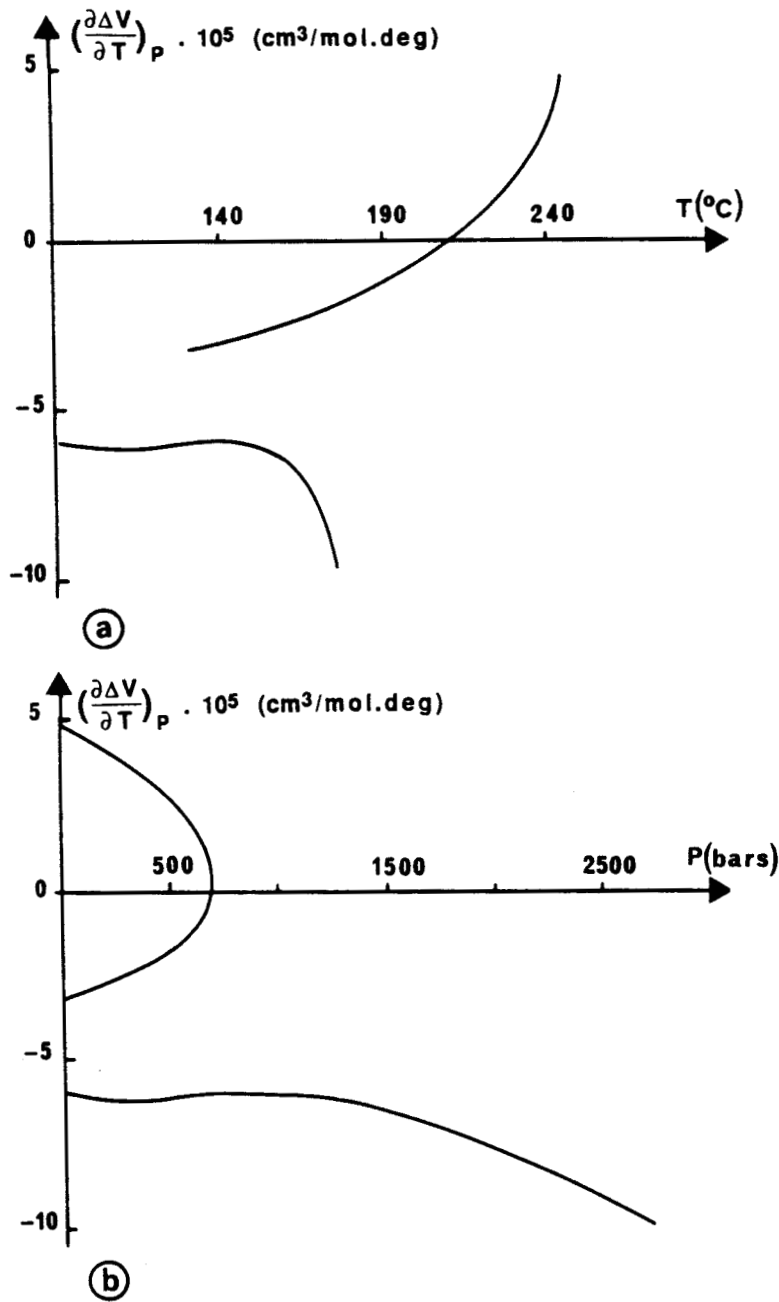


FIGURE 2.24 : Courbe calculée donnant la variation de  $(\frac{\partial \Delta V}{\partial T})_P$  en fonction de la température de transition a) et de la pression de transition b) pour le composé T8.

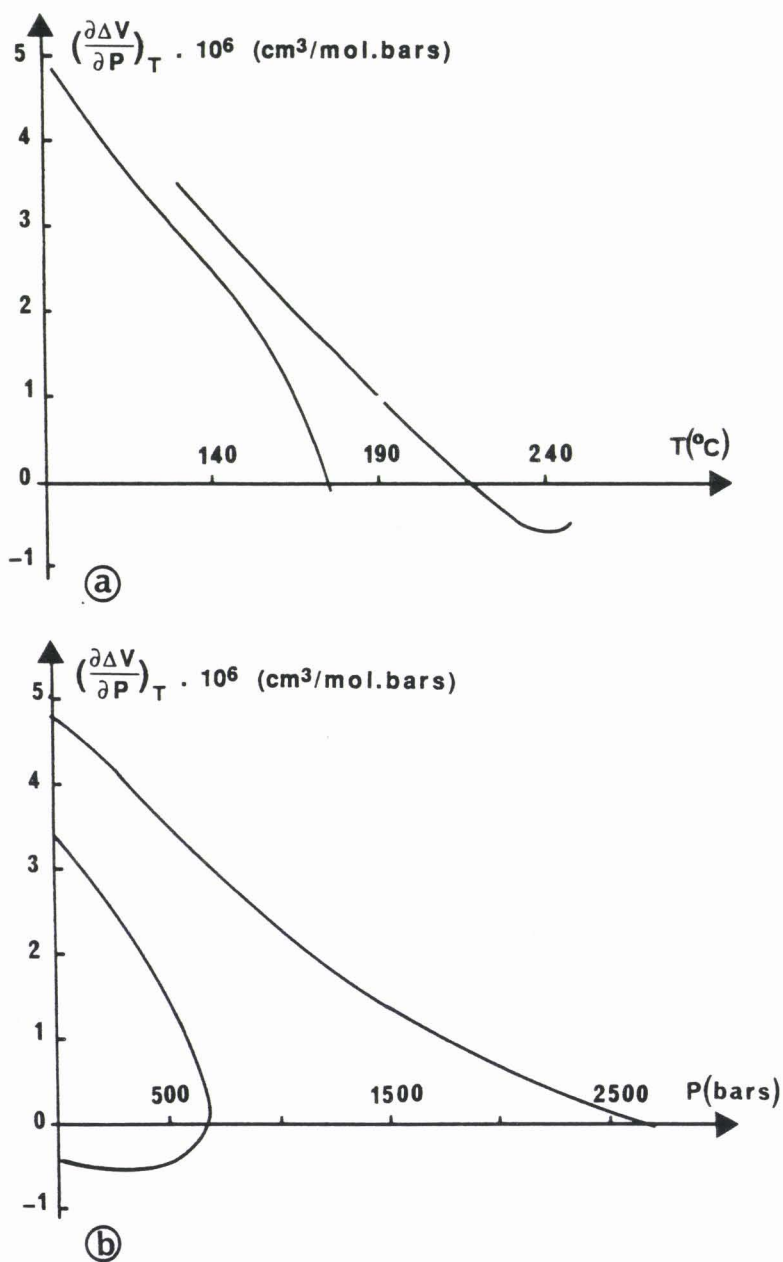


FIGURE 2.25 : Courbe calculée donnant la variation de  $(\frac{\partial \Delta V}{\partial P})_T$  en fonction de la température de transition a) et de la pression de transition b) pour le composé T8.

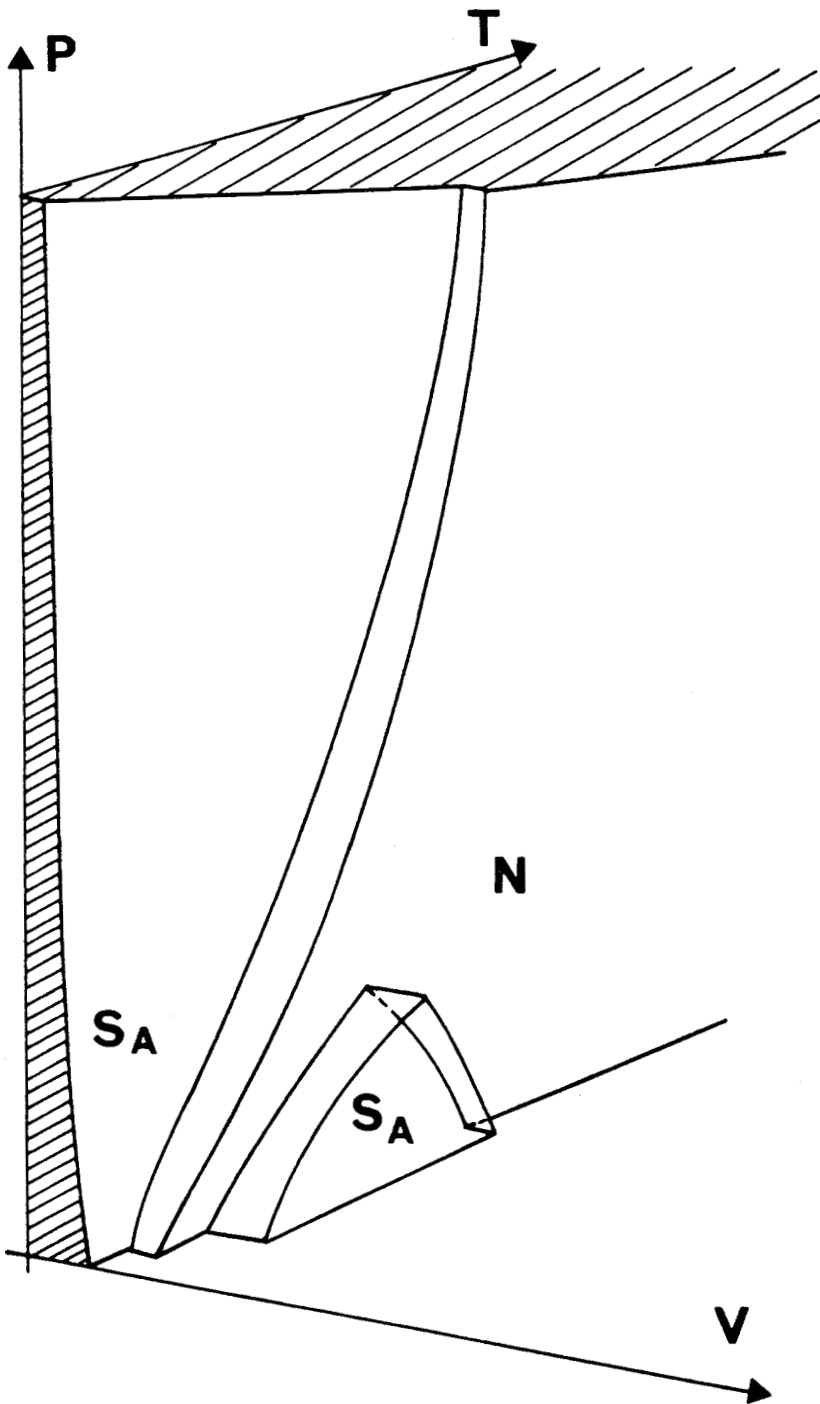


FIGURE 2.26 : Allure du diagramme P - V - T pour "T8" (unités arbitraires)

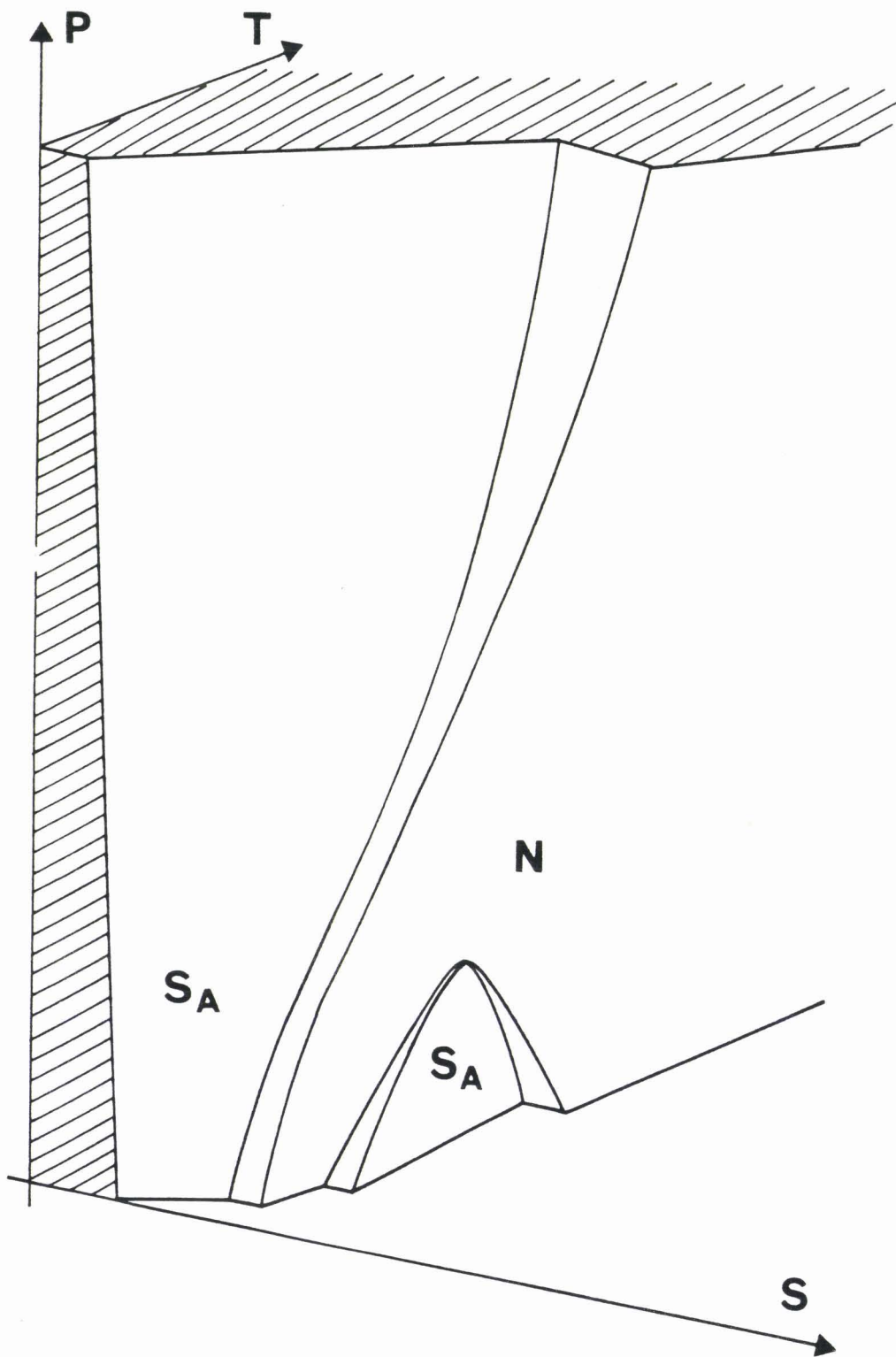


FIGURE 2.27 : Allure du diagramme P - S - T pour "T8" (unités arbitraires)



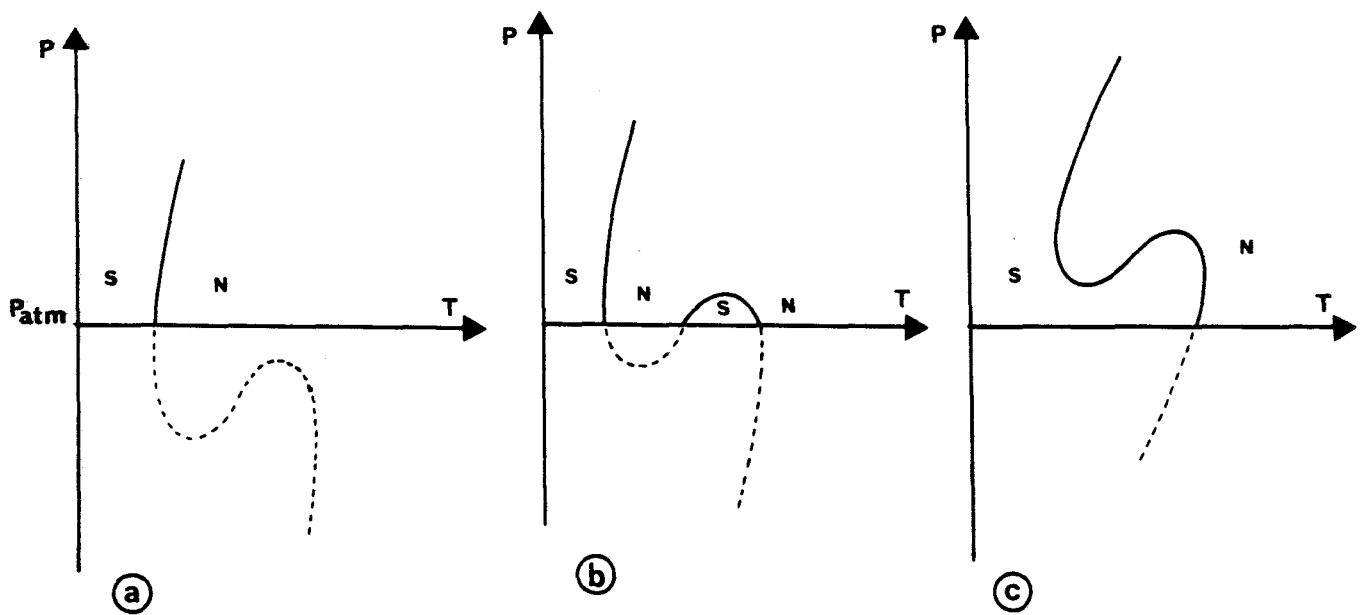


FIGURE 2.28 : Diagrammes de phase P - T prédits pour les termes de poids moléculaire a) bas, b) moyen, c) élevé d'une série chimique de cristaux liquides à molécules fortement polaires.

## VI - CONCLUSION

Dans le cas des molécules calamitiques fortement polaires présentant la succession de phases  $S_{A_1} - N - S_{A_d} - N$  aucune étude n'a permis de trancher quant à l'évolution continue ou la possibilité d'une transition entre les phases  $S_{A_1}$  et  $S_{A_d}$ . Si la phase  $S_{A_1}$  existe sous pression pour un composé de poids moléculaire élevé ( $n > 8$ ), le tracé du diagramme de phase Pression - Température doit permettre de la mettre en évidence. S'il y a continuité entre les domaines des phases  $S_{A_1}$  et  $S_{A_d}$ ; le diagramme de phase, des lignes d'équilibre des transitions  $S_A - N$ , pourra alors être décrit par un développement de la variation de l'énergie de Gibbs,  $\Delta G$ , à l'ordre trois en pression et température. L'intérêt de la pression comme paramètre d'étude - et dont l'influence va en sens inverse de l'influence du poids moléculaire - apparaît donc.

Cependant les transitions observées sont toujours très faiblement du premier ordre sous la pression atmosphérique et nécessitent donc l'utilisation d'une méthode bien adaptée pour les études hautes pressions. L'analyse critique des différentes méthodes d'étude sous pression des cristaux liquides et de la méthode choisie font l'objet du chapitre suivant.



*Références du Chapitre 2*

- [1] D. Guillon, P.E. Cladis, J. Stramatoff  
Phys. Rev. Lett. 41 (1978) 1398
- [2] F. Hardouin, G. Sigaud, M.F. Achard, H. Gasparoux  
Phys. Letters, 71 (1979) 347
- [3] F. Hardouin, G. Sigaud, M.F. Achard, M. Gasparoux  
Sol. Sta. Comm. 30 (1979) 265
- [4] D. Guillon, P.E. Cladis, D. Aadsen, W.B. Daniels  
Phys. Rev. A, 21 (1980) 658
- [5] F. Hardouin, A.M. Levelut, M.F. Achard, G. Sigaud  
J. de Chim. Phys. 80 (1983) 53
- [6] C. Destrade, H. Gasparoux, P. Foucher, Nguyen Huu Tinh,  
J. Malthete, J. Jacques  
J. de Chim. Phys. 80 (1983) 137
- [7] L. Longa, W.H. De Jeu  
Phys. Rev. A, 28 (1983) 2380
- [8] J. Canton  
Trans. Roy. Soc. (1762) 640 (d'après la Réf. [9] ci-dessous)
- [9] P.W. Bridgman  
The Physics of high pressure, Dover Publications, Inc. New York (1970)
- [10] G.A. Hulett  
ZS. Phys. Chem. 28 (1899) 629
- [11] N.A. Puschin, I.W. Grebenschtschikow  
ZS Phys. Chem. 124 (1926) 270

- [12] J. Robberecht  
So. Ch. Belge 47 (1938) 597
  
- [13] L. Longa  
J. Chem. Phys. 85 (1986) 2974
  
- [14] G. Sigaud, F. Hardouin, M.F. Achard, H. Gasparoux  
J. de Phys. C3, 40 (1979) 356
  
- [15] D.L. Johnson  
J. de Chim. Phys. 80 (1983) 45
  
- [16] Y. Drossinos, D. Ronis  
Phys. Rev. A, 33 (1986) 589
  
- [17] D. Johnson, D. Allender, R. De Hoff  
Phys. Rev. B, 16 (1977) 470
  
- [18] R. Shashidhar  
Naukova Dumka 4 (1989) 201
  
- [19] H. Kelker, R. Hatz  
Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie (1980) 340
  
- [20] S. Chandrasekhar, R. Shashidhar  
Advances in Liquid Crystal, 4 (1979) 83
  
- [21] G.M. Schneider, A. Bartelt, J. Friedrich, H. Reisig, A. Rothert  
Physica 139 and 140 B (1986) 616
  
- [22] R. Shashidhar, G. Venkatesh  
J. de Phys. C3, 40 (1979) 396
  
- [23] P.H. Keyes, H.T. Weston, W.J. Lin, W.B. Daniels  
J. of Chem. Phys. 63 (1975) 5006

- [24] R. Shashidhar, B.R. Ratna, V. Surendranath, V.N. Raja,  
S. Krishna Prasad, C. Nagashushan  
J. Phys. Lett. 46 (1985) 445
  
- [25] J. Herrmann, H.D. Kleinmans, G.M. Schneider  
J. de Chim. Phys. 80 (1983) 111
  
- [26] V.N. Raja, B.R. Ratna, R. Shashidhar, G. Heppke, Ch. Bahr,  
J.F. Marko, J.O. Indekeu, A. Nihat Berker  
Phys. Rev. A, 29 (1989) 4341
  
- [27] R. Shashidhar  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 43 (1977) 71
  
- [28] S. Chandrasekhar, B. Sadashiva, K.A. Suresh, N.V. Madhusudana,  
J. de Phys. C3, 40 (1979) 120
  
- [29] H. Gasparoux, M.F. Achard, F. Hardouin, G. Sigaud  
C.R. Acad. Sci. Paris II, 293 (1981) 1029
  
- [30] W.J. Lin, P.H. Keyes, W.B. Daniels  
Phys. Lett., 49 A (1974) 453
  
- [31] A. Michelson  
Phys. Rev. B, 16 (1977) 577
  
- [32] R. Shashidhar, B.R. Ratna, S. Krishna Prasad  
Phys. Rev. Lett., 53 (1984) 2141
  
- [33] L. Benguigui  
J. de Phys. C3, 40 (1979) 419
  
- [34] S. Somasekhara, R. Shashidhar, B.R. Ratna  
Phys. Rev. A, 34 (1986) 2561
  
- [35] R. Shashidhar  
Physica 139 and 140 B (1986) 609

- [36] J. Thoen, R. Parret  
Liq. Cryst. 3 (1988)
- [37] M.A. Anisimov, V.P. Voronov, A.O. Kulkov, F. Kholmurodov  
J. Phys. 46 (1985) 2137
- [38] J.M. Buisine  
Naukova Dumka, 4 (1989) 213
- [39] J.M. Buisine, H. Zimmermann, R. Poupko, S. Luz, J. Billard  
Mol. Cryst. Liq. Cryst, 151 (1987) 391
- [40] K.K. Chan, P.S. Pershan, L.B. Sorensen, F. Hardouin  
Phys. Rev. A, 34 (1986) 1420
- [41] B.R. Ratna, C. Nagabhushana, V.N. Raja, R. Shashidhar,  
S. Chandrasekhar, G. Heppke  
Mo. Cryst. Liq. Cryst., 138 (1986) 245
- [42] C.W. Garland, C. Chiang, F. Hardouin  
Liq. Cryst., 1 (1986) 81
- [43] F. Barbarin, M. Dugay, A. Piovesan, H. Fadel, D. Guillon, A. Skoulios  
Liq. Cryst., 2 (1987) 815
- [44] F. Hardouin, A.M. Levelut, G. Sigaud  
J. de Phys. 42 (1981) 71
- [45] Nguyen Huu Tinh, H. Gasparoux, C. Destrade  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 123 (1985) 271
- [46] S. Takenaka, S. Miyake, S. Kusabayashi, Y. Nishihata, H. Terauchi  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 131 (1985) 257
- [47] S. Takenaka, Y. Masuda, S. Kusabayashi, Y. Nishihata, H. Terauchi  
Chemistry Letters (1985) 1553

- [48] Nguyen Huu Tinh, C. Destrade  
Nouv. J. Chim., 5 (1981) 337
- [49] Nguyen Huu Tinh  
J. de Chim. Phys. 80 (1983) 83
- [50] F. Hardouin, M.F. Achard, Nguyen Huu Tinh, G. Sigaud  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., 3 (1986) 7
- [51] A.N. Berker, J.S. Walker  
Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 1469
- [52] J. Prost, P. Barois  
J. de Chim. Phys., 80 (1983) 65
- [53] J. Prost  
Liquide Crystals of One and Two Dimensional ordre, Springer Verlag,  
Berlin (1980) 125
- [54] P.E. Cladis  
Proc. Int. Liquid Crystals Conf., Bangalore  
ed. S. Chandrasekhar (Heyden) (1979) 105
- [55] A.N. Kalkura, R. Shashidhar, N. Subramanya Raj Urs  
J. Phys., 44 (1983) 51
- [56] S. Krishna Prasad, R. Shashidhar, K.A. Suresh, A.N. Kalkura,  
G. Heppke, R. Hopf  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 99 (1983) 185
- [57] J.O. Indekeu, A. Nihat Berker  
J. Physique. France, 49 (1988) 353
- [58] R. Shashidhar, S. Somasekhar, B.R. Ratna  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 133 (1986) 19
- [59] L. Liebert, W.B. Daniels  
J. de Phys. Lett., 38 (1977) 333

- [60] P.E. Cladis, R.K. Bogardus, W.B. Daniels, G.N. Taylor  
Phys. Rev. Lett., 39 (1977) 720
  
- [61] N.A. Clark  
J. de Phys. C3, 40 (1979) 345
  
- [62] D.D. Klug, E. Whalley  
J. Chem. Phys., 71 (1979) 1874
  
- [63] R. Shashidhar, P.H. Keyes, W.B. Daniels  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., 3 (1986) 169
  
- [64] E. Claperon  
J. Ec. Polytech., 14 (1834) 153
  
- [65] J.M. Buisine  
Thèse, Lille (1984)
  
- [66] E. Fontes, P.A. Heiney, J.L. Haseltine, A.B. Smith  
J. Phys. 47 (1986) 1533
  
- [67] J. Billard  
Proc. Int. Liquide Crystals Conf., Bangalore  
ed. Chandrasekhar, S. (Heyden) (1979) 155
  
- [68] C.H.P. Lupis  
"Chemical Thermodynamics of Materials", North-Holland (1983)
  
- [69] P.G. Garn  
J. of Am. Chem. Soc. 91 (1969) 5382
  
- [70] Yu. S. Genshaft, L.V. Larionov  
Russ. J. of Phys. Chem. 43 (1969) 342
  
- [71] R. Shashidhar, S. Chandrasekhar  
J. de Phys. C1, 36 (1975) 49



- [72] V.K. Semenchenko, V.M. Byankin, V. Ya. Baskakov  
Russ. J. of Phys. Chem. 48 (1974) 1392  
Translated Form Zhurnal Fizicheskoi Khimu, 48 (1974) 2353
- [73] V. Ya. Baskakov, V.K. Semenchenko, N.A. Nedostup  
Sov. Phys. Crystallogr. 19 (1974) 112  
Translated from Kristallografiya, 19 (1974) 183
- [74] V. Ya. Bashkakov, V.K. Semenchenko, V.M. Byankin  
Sov. Phys. JETP, 39 (1974) 383  
Translated from Zh. Eksp. Teor. Fiz. 66 (1974) 792
- [75] V.M. Byankin, V.K. Semenchenko, Y. Ya. Baskakov  
Russ. J. of Phys. Chem. 48 (1974) 727  
Translated from Shurnal Fizicheskoi Khimu, 48 (1974) 1250
- [76] V.K. Semenchenko, N.A. Nedostup, V. Ya. Baskakov  
Russ. of Phys. Chem., 49 (1975) 909  
Translated from Zhurnal Fizicheskoi Khimu, 49 (1975) 1543
- [77] V.K. Semenchenko, N.A. Nedustup, V. Ya. Baskakov  
Russ. J. of Phys. Chem. 49 (1975) 912  
Translated from Zhurnal Fizicheskoi Khimu, 49 (1975) 1547
- [78] V.K. Semenchenko, V.M. Byankin, V. Ya. Baskakov  
Sov. Phys. Crystallogra., 20 (1975) 111  
Translated from Krstallografiya, 20 (1975) 187
- [79] W. Spratte, G.M. Schneider  
Berichte der Bunsen-Gesellschaft 80 (1976) 886
- [80] C. Hanawa, T. Shirakawa, T. Tokuda  
Chem. Lett. (1977) 1223
- [81] S.M. Stishov, V.A. Ivanov, V.N. Kachinskii  
JETP Lett., 24 (1976) 297  
Translated from Pis'ma Sh. Eksp Teor. Fiz., 24 (1976) 329

- [82] N.A. Nedostup, V.K. Semenchenko  
Russ. J. of Phys. Chem., 51 (1977) 960  
Translated from Shurnal Fizicheskoi Khimu, 51 (1977) 1632
- [83] V.N. Kachinskii, V.A Ivanov, A.N. Zisman, S.M. Stishov  
Sov. Phys. JEPT 48 (1978) 273  
Translated from Zh. Eksp. Teor. Fiz. 75 (1978) 545
- [84] R. Sandrock, M. Kamphausen, G.M. Schneider  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 45 (1978) 257
- [85] A. Beguin, J. Billard, F. Bonamy, J.M. Buisine, P. Cuvelier, J.C. Dubois,  
P. Le Barny  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 115 (1984)
- [86] C. Alba  
Thèse, Paris VI (1984)

# CHAPITRE 3

METHODES D'ANALYSE  
SOUS PRESSION  
DES CRISTAUX LIQUIDES



*'Toute la science n'est rien de plus qu'un raffinement de la pensée de tous les jours. C'est pour cette raison que la réflexion critique du physicien ne peut pas se limiter à l'examen des concepts de son domaine propre'.*

*A. Einstein  
(Conceptions scientifiques)  
Champs Flammarion 1990.*



Les études thermodynamiques expérimentales des composés nécessitent l'utilisation de méthodes très variées. L'objet de ce chapitre est, après une étude critique des différentes méthodes usuelles d'analyse des transitions de phase des mésogènes sous pression, la présentation de l'analyse piézothermique qui a été choisie pour l'étude des phénomènes de rentrance sous pression.

## I - ETUDES CRITIQUES DES DIFFERENTES METHODES D'ETUDE SOUS PRESSION DES CRISTAUX LIQUIDES

Les différentes méthodes classiques de détection des transitions de phase sous pression des mésogènes peuvent être classées en deux catégories selon le caractère intensif ou extensif des grandeurs étudiées [1].

### 1) Méthodes intensives d'analyse

Ces méthodes enregistrent ou mettent en jeu uniquement des grandeurs intensives ; elles ne nécessitent donc que de très faibles quantités de produit et sont donc, à priori, particulièrement bien adaptées à l'étude des mésogènes dont les quantités disponibles d'échantillon sont en général très faibles (de l'ordre de 10 à 20 mg). Dans cette première catégorie ont déjà été utilisées pour les cristaux liquides des méthodes optique et thermobarométrique.

La méthode optique [2, 3] permet l'observation directe des textures adoptées par les mésophases d'un échantillon enfermé dans une cellule haute pression (enclume diamant [4, 5] ) et le relevé des températures auxquelles se produisent les transformations (changements d'aspects des mésophases) sous une pression donnée. Cette méthode, bien que n'utilisant qu'une très petite quantité de produit (de l'ordre de quelques milligrammes) est souvent d'utilisation délicate ; elle est parfois inopérante lorsque les molécules adoptent une disposition homéotrope (perpendiculaires aux surfaces plans des diamants) dans les deux phases successives ou lorsque les textures de ces deux phases sont similaires .

La méthode thermobarométrique [6] qui n'utilise, elle aussi, que de faibles quantités de produit (de l'ordre de 2 mg), permet la détection des

transitions de phase du premier [6, 7] et du second ordre [8] en enregistrant la variation de pression, à volume constant, en fonction de la température d'un échantillon (corps pur [6 à 8] ou mélange [9]) enfermé dans une enceinte rigide. Cependant, l'appareillage (métabolémètre) utilisant cette méthode présente l'inconvénient d'avoir une pression limite de fonctionnement à 1400 bars [10]. Les points singuliers des courbes d'équilibre des diagrammes de phase Pression - Température, correspondant au cas de la rentrance - maximum à pente horizontale et point de pente verticale - se situant souvent au dessus de 2000 bars, ne peuvent donc pas être détectés [11].

## 2) Méthodes extensives d'analyse

Elles étudient la variation d'une grandeur extensive en fonction de la température ou de la pression [1]. Dans le cas des cristaux liquides sont utilisées habituellement les méthodes dilatométriques isobare et isotherme [12 à 16], l'analyse thermique différentielle sous pression [2, 12, 17 à 20] et quelques méthodes spectrométriques - étude de la variation des spectres de diffraction des rayons X [12, 13] de diffusion Raman [12, 13] de résonance magnétique nucléaire [12, 13, 21] et d'intensité transmise d'un faisceau laser [22, 23] pour un échantillon enfermé dans une cellule haute pression. Les variations d'énergie aux transitions dans le cas des mésogènes à mésophases rentrantes sont très faibles (de l'ordre de 10 cal/mole) et ne permettent l'utilisation de ces méthodes que sur des quantités relativement importantes de produit (de l'ordre du gramme).

## 3) Choix de la méthode

Nous avons été amenés à rechercher une méthode d'analyse permettant de faire des mesures sur une quantité d'échantillon compatible avec les exigences de la chimie fine et utilisant un appareillage pouvant mettre en évidence le phénomène de rentrance en détectant les transitions faiblement énergétiques entre mésophases pour des pressions variant de 0 à 7000 bars.

Aucune des méthodes usuelles d'analyse ne convenant, notre choix s'est porté sur l'analyse piézothermique [24 à 28] (cf. Chapitre suivant) dont les performances en termes de sensibilité et plage de pression convenaient. Cette méthode a été utilisée précédemment pour l'étude du comportement sous pression des phases fluides [26 à 35] et quelques transitions solide - solide [34, 35].



Les premières études sur les cristaux liquides avec la méthode piézo-thermique, effectuées par L. Ter Minassian et Ph. Pruzan [36], datent de 1975 et, publiées en 1977, ont été reportées sur des séquences normales. En 1981, R. Shashidhar, L. Ter Minassian et Coll, en étudiant la transition Smectique A et Nématique d'un mésogène, présentant une séquence rentrante, dont le diagramme de phase Pression - Température était connu [37 à 39] sur un échantillon de 1500 mg, ont montré que cette méthode d'analyse convient pour l'analyse sous pression des transitions faiblement énergétiques des cristaux liquides [39].

Toutes ces études piézo-thermiques ont été effectuées sur des calorimètres à flux thermique de type Calvet [40] dans des conditions isothermes. Ces appareils se divisent en deux groupes :

- calorimètre à une cellule
- calorimètre à deux ou quatre cellules.

Le premier type présente des fluctuations de température suffisamment importantes pour influencer la mesure. Pour y remédier, une quantité de produit relativement importante de l'ordre de 1500 mg est utilisée. Ainsi l'incertitude sur la mesure, due aux perturbations de la température, devient très faible devant la totalité du signal détecté.

Le second type, qui utilise aussi une grande quantité de produit, conduit à un montage presque insensible aux variations de la température extérieure, les fluctuations internes sont minimisées grâce à la grande inertie thermique, laquelle malheureusement présente l'inconvénient d'accroître le temps de mise en température du calorimètre.

Ainsi, non seulement les quantités de produit nécessaires (supérieures à 1g) n'étaient pas compatibles avec les études sur les mésogènes mais aussi la grande inertie limitait le nombre de mesures pour l'étude de l'évolution du phénomène de rentrance pour une série chimique donnée. Par conséquent, la mise au point d'un nouvel appareillage (cf. Chapitres 4 et 5) mieux adapté devenait donc nécessaire.

## II - LA METHODE PIEZOTHERMIQUE

La méthode piézothermique : du grec piezein (presser) et thermos (chaleur) a été élaborée et mise au point, au Laboratoire de Chimie-Physique (Institut Pierre et Marie Curie) sous la direction de M. L. Ter Minassian [31, 41], d'abord sous la pression atmosphérique [41] ensuite aux hautes pressions [31].

### 1) Principe

Le principe de la méthode piézothermique - ou méthode de la chaleur de compression - consiste dans la mesure de la chaleur  $\delta Q$  dégagée ou absorbée à la suite d'une variation de pression  $dP$ , dans des conditions isothermes  $T$  [24 à 28, 31].

La modélisation de la méthode piézothermique peut être présentée par la figure 3.1.

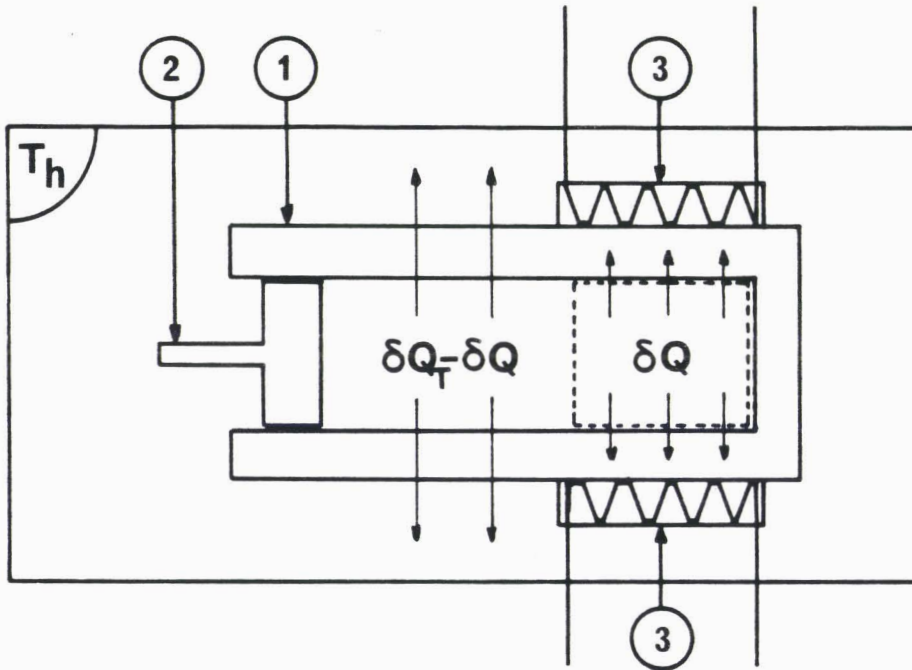


FIGURE 3.1 : Modélisation de la méthode piézothermique

- (1) Cellule de pression
- (2) Piston mobile
- (3) Pile thermoélectrique

L'ensemble du système est un thermostat (Th), à la température  $T$ , contenant :

- une cellule de pression (1) ayant un coefficient de dilatation  $\alpha_T = 0$ ,
- un piston mobile (2),
- une pile thermoélectrique (3).

Pour une variation de pression  $dP$ , la cellule contenant d'échantillon échange une quantité de chaleur,  $\delta Q_T$ , avec le thermostat. Une partie  $\delta Q$  est mesurable et correspond à un volume constant  $V_e$ . La méthode piézothermique consiste à étudier le système thermodynamique qui est caractérisé par la paroi en trait discontinu (figure 3.1) à volume constant  $V_e$  et à nombre de moles variable (système ouvert).

## 2) Relations fondamentales de la méthode piézothermique

L'analyse du phénomène de rentrance sous pression présentée au chapitre 2, ne concerne pas les mélanges binaires. Ainsi, l'application de la méthode piézothermique sera portée uniquement aux cas des corps purs présentant des transitions du premier et second ordres entre phases condensées.

### a) *Quantité de chaleur en pleine phase*

Hors transition à la température  $T$  constante et pour une variation de pression  $dP$ , les variations molaires du volume  $V$  et de l'entropie  $S$  en fonction de la pression  $P$ , sont :

$$dS = \frac{\delta q}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP$$

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

L'utilisation de la relation thermodynamique de Maxwell

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

et des coefficients de dilatation isobare  $\alpha$  et de compressibilité isotherme  $\chi$  définis par

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\chi = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

conduit aux expressions :

$$dS = - \alpha V dP$$

$$dV = - \chi V dP$$

soit pour la quantité de chaleur molaire  $\delta q$ ,

$$\delta q = - \alpha V T dP = \frac{\alpha}{\chi} T dV \quad (3.1)$$

La mesure s'effectue en système ouvert et à volume de mesure,  $V_e$ , constant. Donc tout changement de pression entraîne une variation du nombre de moles,  $n$ , donnée par  $n = \frac{V_e}{V}$ . Par conséquent, l'élément de chaleur  $\delta Q$  échangé pour  $n$  moles est :

$$\delta Q = n \delta q = \frac{V_e}{V} \delta q$$

et de l'utilisation de la relation (3.1), il en découle l'expression

$$\delta Q = - \alpha V_e T dP \quad (3.2)$$

Dans l'expression (3.2), le volume molaire,  $V$ , n'apparaît plus ; mais demeure néanmoins le volume efficace  $V_e$  qui constitue une grandeur d'étalonnage.

Pour une variation de pression  $\Delta P = P_f - P_i$  la quantité de chaleur échangée est donnée par

$$\Delta Q = - \int_{P_i}^{P_f} V_e T \alpha d p = - V_e T \int_{P_i}^{P_f} \alpha d p$$

L'application du théorème de la moyenne de l'intégrale conduit à l'expression de la méthode piézothermique

$$\Delta Q = -\bar{\alpha} V_e T \Delta P \quad (3.3)$$

*b) Coefficients thermodynamiques en pleine phase*

La méthode piézothermique présente l'avantage d'avoir de nombreuses applications. En effet, elle permet d'exprimer de nombreuses grandeurs thermodynamiques en fonction des variables température absolue,  $T$ , et pression  $P$ , par la simple mesure du coefficient de dilatation isobare  $\alpha$ . Ces grandeurs peuvent être divisées en deux catégories : les grandeurs directes et les grandeurs indirectes [32].

*i) Les grandeurs thermodynamiques directes*

Les grandeurs thermodynamiques directes découlent directement des expériences. Ce sont :

- le coefficient de dilatation isobare  $\alpha$  qui nous concerne plus particulièrement, déterminé à partir du montage expérimental présenté Chapitre 5 en utilisant la relation (3.3) ;

- la différence  $C_p - C_v$ , entre la chaleur spécifique à pression constante et à volume constant, déterminée - à l'aide d'un montage particulier non encore disponible au laboratoire permettant la mesure du rapport  $\frac{\alpha^2}{\chi}$  [33] - en utilisant la relation

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 V T}{\chi}$$

- la compressibilité isotherme  $\chi (T_0, P)$  obtenue en combinant les résultats déterminés à partir des deux montages.

*ii) Les grandeurs thermodynamiques indirectes*

Ce sont des grandeurs qui nécessitent la connaissance de plusieurs valeurs du coefficient de dilatation isobare  $\alpha$ . Ce sont :

- la compressibilité isotherme absolue  $\chi (T,P)$  obtenue en utilisant la relation reliant les coefficients  $\alpha$  et  $\chi$

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial\chi}{\partial T}\right)_P$$

qui conduit par intégration à

$$\chi (T,P) = \chi (T_0,P) - \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial\alpha}{\partial P}\right)_T dT$$

- le volume molaire qui détermine l'équation d'état issue de la définition de  $\alpha$

$$V(T,P) = V(T_0,P) \exp \int_{T_0}^T \alpha dT ;$$

par ailleurs, la définition de  $\chi$  peut aussi s'exprimer par

$$\ln \frac{V(T_0,P)}{V(T_0,P_0)} = - \int_{T_0}^T \chi (T_0,P) dP ;$$

ainsi pour définir l'isotherme de référence  $V (T_0, P)$  il suffit de connaître  $V(T_0, P_0)$ . Par conséquent, la détermination de l'équation d'état nécessite uniquement la connaissance d'un seul point de l'espace  $P - T$ .

- la chaleur spécifique absolue à pression constante,  $C_p$ , donnée par la relation

$$C_p (T,P) = C_p(T,P_0) - \int_{P_0}^P V T \left[ \alpha^2 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_P \right] dp$$

qui nécessite la connaissance d'une isobare de référence  $C_p (T, P_0)$ .

- la chaleur spécifique absolue à volume constant,  $C_v$ , calculée à partir de la relation :

$$C_v = C_p - \frac{\alpha^2 V T}{\chi}$$

c) *Mise en évidence des transitions de phase*

Selon la classification des transitions de phase donnée par Ehrenfest, une transition du premier ordre est caractérisée par la discontinuité de dérivées premières, à la transition, du potentiel thermodynamique  $G(T,P)$  ; celle du second ordre est caractérisée par la discontinuité des dérivées secondes ; les dérivées premières étant continues. L'objet de ce paragraphe est de déterminer pour deux phases  $\phi_1$  ordonnée et  $\phi_2$  désordonnée, l'allure de la courbe du coefficient de dilatation isobare  $\alpha$  en fonction de la pression  $P$ , pour ces deux types de transitions.

i) *Transition du premier ordre*

L'allure des courbes du volume,  $V$ , et de l'entropie,  $S$ , en fonction de la pression, est présentée en Figures 3.2 a) et b), dont les pentes hors transition sont données respectivement par  $-\chi V$  et  $-\alpha V$ .

La pression de transition  $P_{tr}$ , est déterminée en pression croissante. Pour les transitions du premier ordre en pression décroissante, une limite de stabilité de la phase  $\phi_1$  est définie par l'égalité à zéro du Jacobien suivant [42, 43],

$$\frac{D(P,T)}{D(V,S)} = 0$$

qui peut aussi s'écrire sous la forme

$$\frac{D(P,T)}{D(V,S)} = -\frac{1}{V\alpha} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = -\frac{1}{V\chi} \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = 0$$

Cette condition définit la pression limite  $P_\ell$ , de stabilité de la phase  $\phi_1$  pour laquelle les coefficients de dilatation isobare  $\alpha$ , et de compressibilité isotherme  $\chi$  divergent à l'infini. Les pentes des courbes  $V(P)$  et  $S(P)$  au point  $P_\ell$ , sont donc verticales. L'allure de la courbe du coefficient de dilatation isobare  $\alpha$  en fonction de la pression est alors donnée Figure 3.3. Ce type d'allure est obtenu expérimentalement [27 à 36].

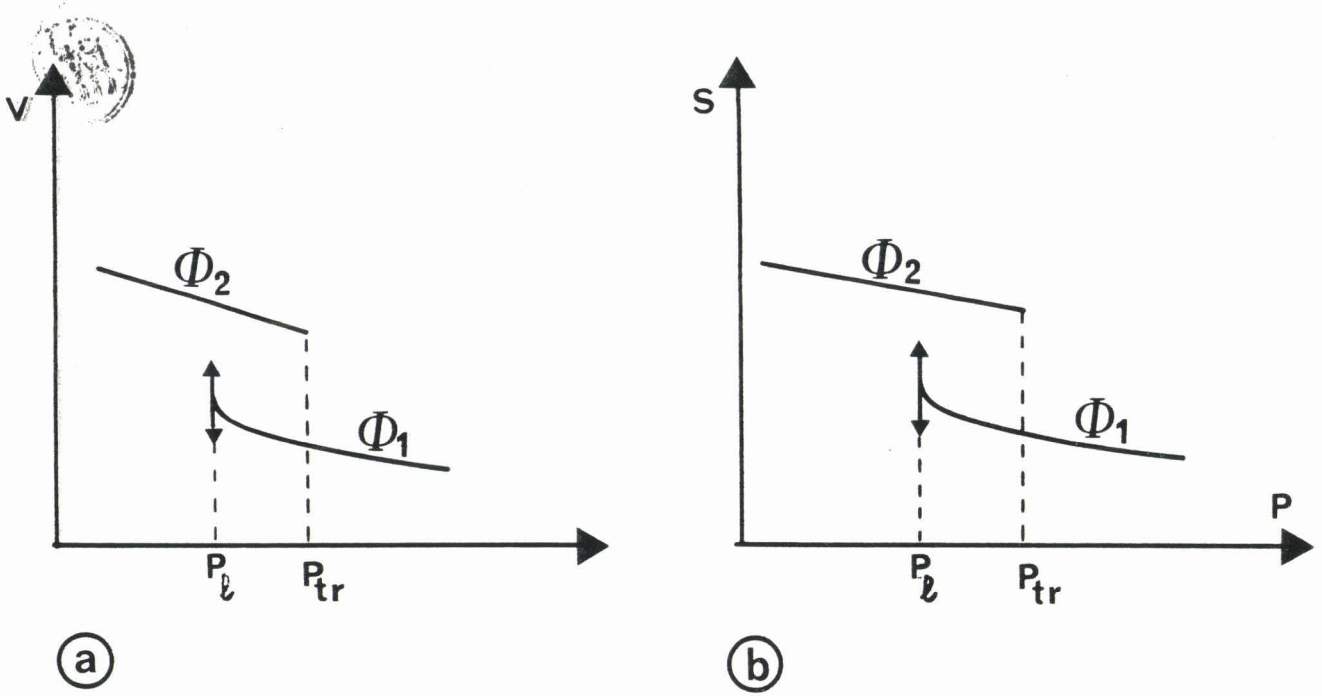


FIGURE 3.2 : Allures des courbes donnant, à température constante, les variations avec la pression du volume molaire,  $V$ , a) et de l'entropie molaire,  $S$ , b) pour une transition du 1er ordre entre deux phases  $\phi_1$  et  $\phi_2$

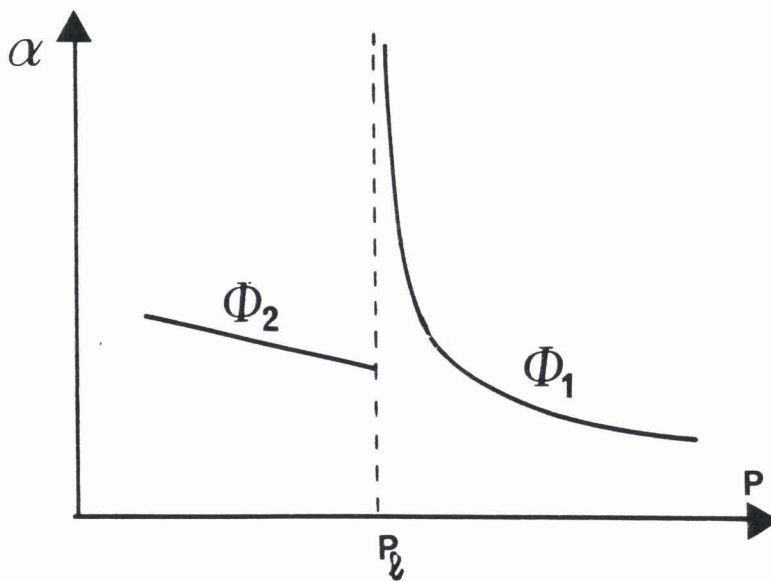


FIGURE 3.3 : Allure de la courbe donnant le coefficient de dilatation  $\alpha$  en fonction de la pression  $P$  pour une transition du 1er ordre entre deux phases  $\phi_1$  et  $\phi_2$  détectée par décroissance de la pression.





ii) *Transitions du second ordre et très faiblement énergétiques*

Le coefficient de dilatation isobare  $\alpha$  est une dérivée seconde du potentiel thermodynamique  $G(T,P)$  ; donc dans le cas d'une transition du second ordre,  $\alpha$  présente une discontinuité à la transition. L'allure de la courbe du coefficient  $\alpha$  en fonction de la pression  $P$  sera du type présenté en Figure 3.4.

La Figure 3.5 présente la forme de la courbe  $\alpha(P)$ , obtenue expérimentalement [39], pour les transitions très faiblement énergétiques.

Il est utile de souligner qu'une transition peut changer de nature. En effet, il arrive quelques fois qu'une transition du premier ordre, sous la pression atmosphérique ou des faibles pressions, devienne très faiblement énergétique ou même du second ordre [2, 3 p. 339 ; 44 à 47] pour des valeurs très grandes de la pression. Une transition peut donc présenter les différentes allures des courbes  $\alpha(P)$  discutées ici.

3) Les mesures piézothermiques

a) *Principe*

L'équation pratique sous laquelle s'applique la méthode piézothermique est :

$$\Delta Q = - (\alpha - \alpha_r) V_e T \Delta P \quad (3.4)$$

où  $\alpha_r$  est le coefficient de dilatation isobare du matériau constituant la cellule (cf. §. 4).

Cette quantité de chaleur produite lors d'un effet de pression est liée au flux de chaleur  $J(t)$ , qui dépend du temps, par la relation [40]

$$\Delta Q = \int J(t) dt$$

Les bornes de l'intégrale correspondent à l'intervalle du temps d'une mesure.

Comme il sera précisé ultérieurement (cf. Chapitre 5), le flux de chaleur est mesuré par l'intermédiaire d'une pile thermoélectrique constituée d'un assemblage de thermocouples.

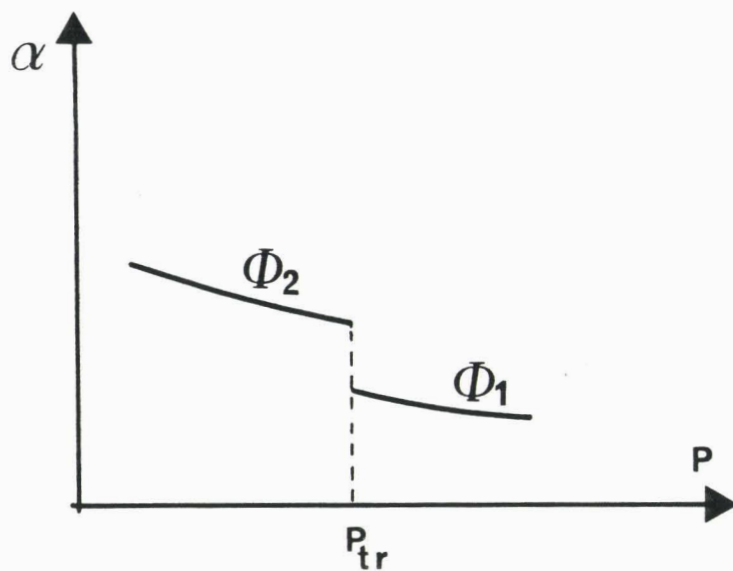


FIGURE 3.4 : Allure de la courbe donnant le coefficient de dilatation isobare  $\alpha$  en fonction de la pression pour une transition de 2<sup>nd</sup> ordre entre deux phases  $\phi_1$  et  $\phi_2$ .

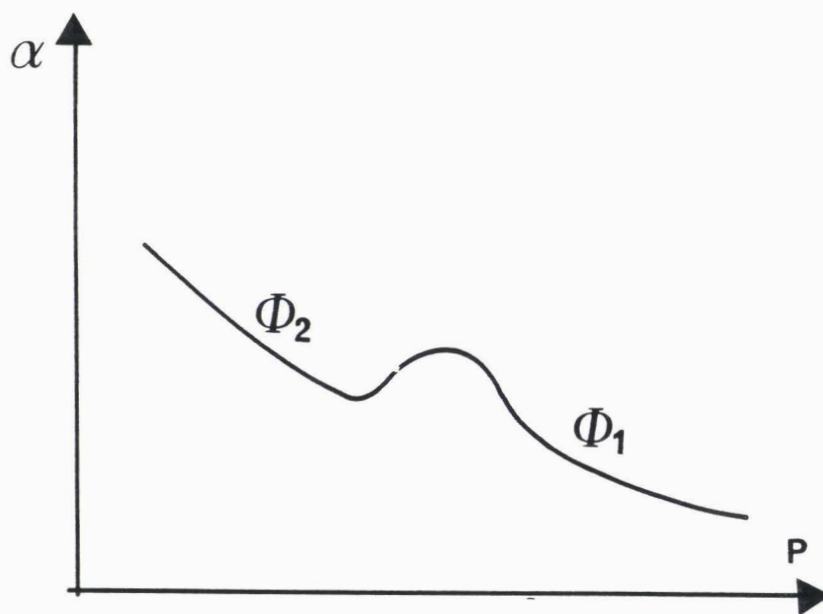


FIGURE 3.5 : Allure de la courbe donnant le coefficient de dilatation isobare  $\alpha$  en fonction de la pression pour une transition très faiblement énergétique entre deux phases  $\phi_1$  et  $\phi_2$ .

La sensibilité  $\Sigma$  de la pile est définie par le rapport du signal détecté à la puissance développée dans la cellule ; elle s'écrit alors :

$$\Sigma = \frac{E(t)}{J(t)}$$

où  $E(t)$  est la tension aux bornes de la pile thermoélectrique.  $\Sigma$  dépend de la température et du nombre de thermocouples [40, 41].

La quantité de chaleur s'écrit alors :

$$\Delta Q = \frac{1}{\Sigma} \int E(t) dt.$$

Ainsi, la mesure de la quantité de chaleur  $\Delta Q$ , lors d'un effet de détente (ou de compression)  $\Delta P$  pour une température donnée, revient à calculer l'aire  $S_T$  sous le thermogramme enregistré, qui représente le flux de chaleur absorbé (ou dégagé) dans le temps (Figure 3.6 a).

La relation expérimentale reliant le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  du composé étudié et l'effet de pression est :

$$\alpha - \alpha_r = \frac{1}{\Sigma V_e} \frac{\int E(t) dt}{T \Delta P} \quad (3.5)$$

$\alpha$  est alors connu à une température et une pression données si  $\Sigma V_e$  est connu à la même température. Le tracé de  $\alpha$  en fonction de  $P$  pour une isotherme est ensuite obtenu en faisant varier la pression par valeur discrète de  $\Delta P$  (Figure 3.6 b)) ; pour les transitions du premier ordre, une divergence de  $\alpha$  est alors observée pour une pression donnée à la température de l'expérience. A partir d'un réseau d'isothermes, il est alors possible de connaître l'ensemble des couples  $(P,T)$  correspondant aux transitions et par suite de tracer le diagramme de phase Pression - Température (Figure 3.6 c).

#### b) Etalonnage

La grandeur à étalonner (cf. § précédent) est  $\Sigma V_e$ , produit du volume utile de la cellule par la sensibilité du micro-calorimètre. L'étalonnage sera effectué à l'aide d'un gaz parfait. Pour des pressions pas trop élevées (inférieures à 50 bars) le coefficient  $\alpha$  est inversement proportionnel à la température

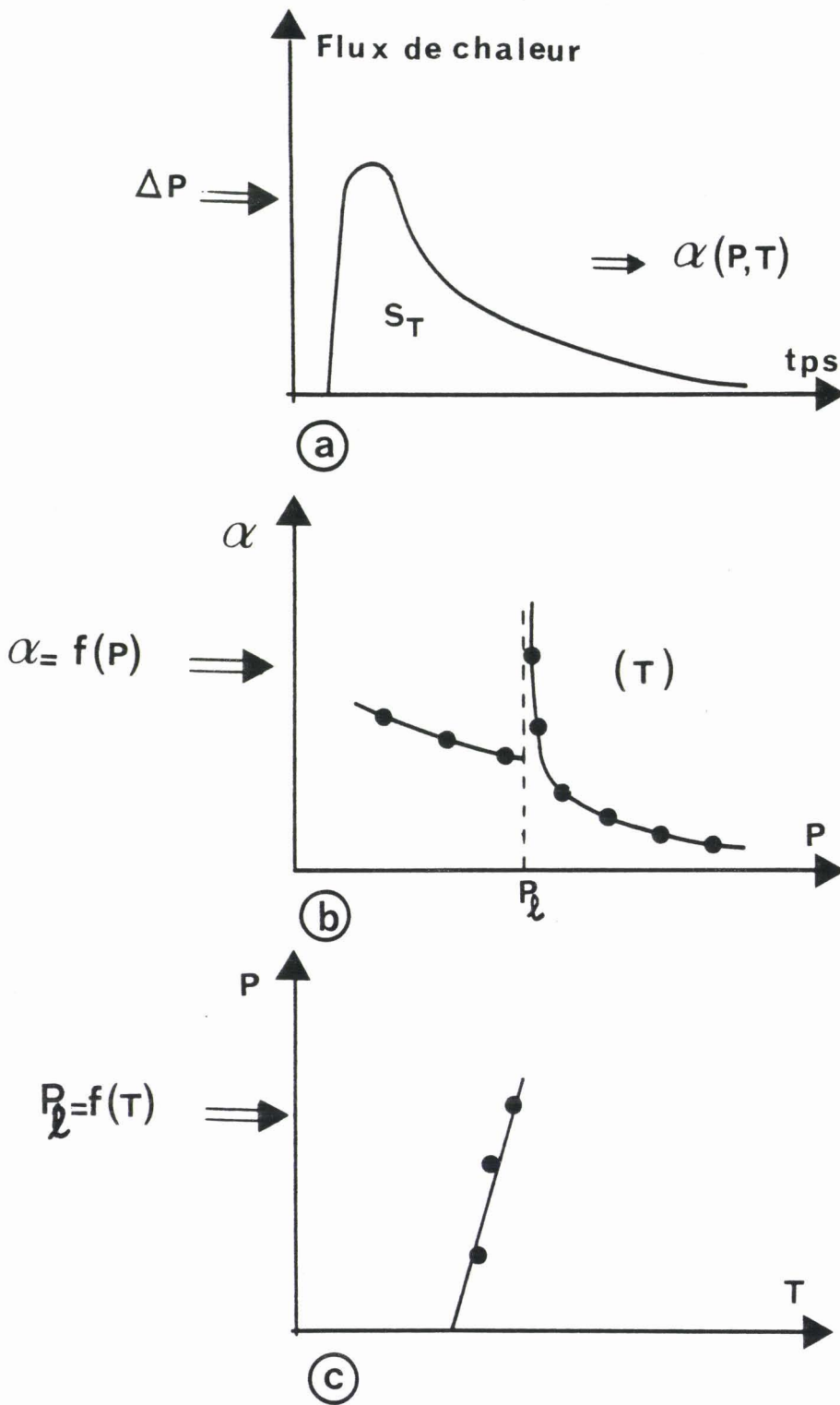


FIGURE 3.6 : Principe des mesures piézothermiques  
(a) Enregistrement du flux de chaleur en fonction du temps pour un effet de pression  $\Delta P$ , à température constante.  
(b) Variation du coefficient de dilatation  $\alpha$ , en fonction de la pression le long d'une isotherme.  
(c) Diagramme de phase Pression - Température obtenu à partir d'un réseau d'isothermes.

( $\alpha = \frac{1}{T}$ ). Si les températures d'expérimentations ne sont pas trop supérieures à la température ambiante, le coefficient  $\alpha_r$  du matériau constituant la cellule (acier : cf. Chapitre 5) peut être négligé. Dans ces conditions :

$$\Sigma V_e = \frac{\int E(t) dt}{\Delta P} \quad (3.6)$$

La mesure de l'aire sous le thermogramme donne donc directement accès au produit  $\Sigma V_e$ . La sensibilité  $\Sigma$  et le volume efficace  $V_e$  étant fonction de la température, la quantité  $\Sigma V_e$  doit être définie pour les diverses températures des expériences.

#### 4) Précautions et limitations

##### a) *Précautions*

Deux précautions pratiques doivent être prises en compte lors des mesures expérimentales.

La première est de s'assurer que la quantité d'échantillon doit dépasser largement le volume efficace  $V_e$  de la cellule. Le volume efficace est le volume utile correspondant à la partie occupée par les plaquettes de thermocouples (cf. Figure 3.1). En effet, une quantité insuffisante de produit conduirait à un signal composé de deux effets : un effet de l'échantillon étudié et l'autre dû au fluide qui sert à la transmission de la pression.

La deuxième précaution est de travailler en descente de pression. En effet, lors des effets de pression croissante il y a risque d'introduire une quantité de produit dans le volume efficace à une température différente de celle de l'expérience. Ainsi, il faut exercer des paliers de pression correspondant à des effets de détente. Cependant, lors de la mise initiale sous pression, il faut procéder à une augmentation progressive de la pression afin d'éviter l'introduction éventuelle de phases métastables. En effet, une augmentation rapide de la pression équivaut à une diminution rapide de la température à pression constante, c'est-à-dire une trempe.

b) Limitations

Une variation de pression conduit à la dilatation de la cellule produisant un effet thermique de signe contraire à celui de l'échantillon [31] :

$$\Delta Q_r = \alpha_r V_e T \Delta P$$

La quantité de chaleur  $\Delta Q$ , mesurée est donc la différence de la chaleur produite par l'échantillon et de celle  $\Delta Q_r$ , produite par la cellule.

Le coefficient de dilatation thermique isobare,  $\alpha_r$ , du matériau constituant la cellule varie avec la température et la pression. Donc son évolution en fonction de ces paramètres devient nécessaire pour entreprendre les mesures piézothermiques. Une étude d'étalonnage de la quantité  $\alpha_r V_r$  entreprise [32] à 50°C pour des pressions variant jusqu'à 4000 bars a montré une distribution irrégulière des valeurs dûes à l'imprécision sur la mesure de très faibles valeurs de  $\alpha_r$  qui sont de l'ordre de  $4.10^{-5} \text{ K}^{-1}$  dans les conditions standards. Néanmoins la différence de  $V_e \alpha_r$  entre 0 et 4000 bars ne dépassait pas  $1,2.10^{-5} \text{ K}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ . Ainsi, il sera légitime dans certains cas de supposer que  $\alpha_r$  restera constant dans un large domaine de pression et de température. Par contre pour entreprendre des études piézothermiques sur des corps ayant des coefficients de  $\alpha$  de l'ordre de  $\alpha_r$ , un étalonnage de  $\alpha_r$  en fonction de T et P est impérativement nécessaire, ce qui n'est pas facile à cause du manque de précision.

Une étude détaillée de la sensibilité  $\Sigma$  est présentée par E. Calvet et H. Prat [40] et son évolution en température par J.C. Petit [41]. Un paramètre très important du calcul de la sensibilité est le nombre de thermocouples utilisés. Cependant, même s'ils sont très nombreux, compte-tenu de leur disposition autour de l'enceinte interne où la chaleur est produite, une partie importante de cette chaleur est perdue. Cela a pour conséquence de limiter la sensibilité de la méthode.

L'obtention d'une température uniforme sans fluctuation thermique au niveau des cellules et d'un zéro expérimental stable (ligne de base en flux nul, cf. Chapitre 6). constitue une condition fondamentale pour les mesures piézothermiques. Hors il s'avère que la réalisation de cette condition est extrêmement difficile à cause des perturbations non reproductibles d'origines

diverses et très complexes [48]. Le fait que ces perturbations ne peuvent être évitées totalement, limitera également la sensibilité.

### III - CONCLUSION

L'étude critique des différentes méthodes d'analyse sous pression des cristaux liquides en vue d'étudier le phénomène de rentrance montre qu'aucune méthode usuelle ne convient. Cependant, l'analyse piézothermique principalement utilisée pour l'étude du liquide isotrope se révèle intéressante. Déjà, une première étude a montré la possibilité de déterminer une transition faiblement du premier ordre  $S_A - N$ . Cependant afin de détecter les transitions très faiblement du premier ordre, il est nécessaire d'accroître la sensibilité du calorimètre à flux. D'autre part, pour que cette méthode puisse être appliquée aux nouveaux composés cristaux liquides de synthèse, il est indispensable de ne pouvoir utiliser que de très petits échantillons (de l'ordre de  $20 \text{ mm}^3$ ) et donc une grande stabilité du zéro expérimental est nécessaire. Enfin, l'étude de l'évolution du phénomène de rentrance pour une série chimique donnée nécessite de nombreuses expérimentations, ce qui conduit à rechercher la diminution du temps de la mise en température du calorimètre et le temps de mesure.

Pour répondre à ces exigences, nous avons donc entrepris la mise au point d'un régulateur thermique à couches composites et d'un montage expérimental original qui sont respectivement présentés dans les deux chapitres suivants.





*Références du Chapitre 3*

- [1] J.M. Buisine  
"Thermodynamique Axiomatique et Méthode d'Analyse"  
(Cours D.E.A. Sciences des Matériaux (1990))
  
- [2] H. Gasparoux, M.F. Achard, F. Hardouin, G. Sigaud  
C.R. Acad. Sc. Paris, 293 série II (1981) 1029
  
- [3] J. Herrmann, H.D. Kleinmans, G.M. Schneider  
J. de Chim. Phys. 80 (1983) 111
  
- [4] C.E. Weir, E.R. Lippincott, A. Van Valkenburg, E.N. Bunting  
J. Res. Natl. Bur. Stand. 63 (1959) 55
  
- [5] J.D. Barnett, S. Block, G.J. Piermarini  
Rev. Sci. Instrum. 44 (1973) 1
  
- [6] J.M. Buisine, B. Soulestin, J. Billard  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 91 (1983) 155
  
- [7] J.M. Buisine, B. Soulestin, J. Billard  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 97 (1983) 397
  
- [8] J.M. Buisine  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 109 (1984) 143
  
- [9] J.M. Buisine, J. Billard  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 127 (1985) 353
  
- [10] J. M. Buisine, B. Soulestin  
Rev. Phys. Appl. 22 (1987) 1211
  
- [11] J.M. Buisine, R. Cayuela, C. Destrade, Nguyen Huu Tinh  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 144 (1987) 137
  
- [12] S. Chandrasekhar, R. Shashidhar  
Advances in Liquid Crystals 4 (1979) 83

- [13] H. Kelker, R. Hatz  
Handbook of Liquid Crystals  
Verlag Chemie, Weinheim (1980)
  
- [14] N.A. Pushin, I.W. Grebenschtschikow  
Z. Phys. Chem. 57 (1926) 270
  
- [15] S.M. Stishov, V.A. Ivanov, V.N. Kachinskii  
J.E.T.P. Lett. 24 (1977) 297
  
- [16] Y. B. Kim, K. Ogino  
Phys. Lett. A61 (1977) 40
  
- [17] S. Chandrasekhar, S. Ramaseshan, A.S. Reshamwala, B.K. Sadashiva,  
R. Shashidhar, V. Surendranath  
Proc. Int. Liq. Cryst. Conf. Bangalore (1973) ;  
Pramana, Supp. 1 (1975) 117
  
- [18] W. Klement, L.H. Cohen  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 27 (1974) 359
  
- [19] W. Spratte, G.M. Schneider  
Ber. Bunsenges Phys. Chem. 80 (1976) 886
  
- [20] A. Wiegeleben, D. Demus  
Cryst. Res. and Technol. 17 (1982) 161
  
- [21] B. Deloche, B. Cabane, D. Jerome  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 15 (1971) 197
  
- [22] A.N. Kalkura, R. Shashidhar, M.S. Urs  
J. Phys. 44 (1983) 51
  
- [23] P.H. Keyes, H.T. Weston, W.B. Daniels  
Phys. Rev. Lett. 31 (1973) 628
  
- [24] J.C. Petit, L. Ter Minassian  
J. Chem. Thermo. 6 (1974) 1199

- [25] L. Ter Minassian, J.C. Petit, Nguyen Van Kiet, C. Brunaud  
J. Chem. Phys. 67 (1970) 265
- [26] L. Ter Minassian, P. Pruzan  
J. Chem. Thermo. 9 (1977) 375
- [27] P. Pruzan, L. Ter Minassian, P. Figuiere, M. Szwarc  
Rev. Sci. Instrum. 47 (1976) 66
- [28] L. Ter Minassian, P. Pruzan  
J. Chem. Phys. 75 (1981) 3064
- [29] A. H. Fuchs, P. Pruzan, L. Ter Minassian  
J. Phys. Chem. Solids, 40 (1979) 369
- [30] P. Pruzan, L. Ter Minassian, A. Soulard  
High Pressure Science and Technology  
Edited by B. Vodar and Ph. Marteau  
Pergamon Press. Oxford and New York (1980) 226
- [31] P. Pruzan  
Thèse, Paris VI (1976)
- [32] C. Alba  
Thèse, Paris VI (1984)
- [33] Kh. Bouzar  
Thèse, Paris VI (1986)
- [34] P. Pruzan, L. Ter Minassian, A. Soulard  
High Pressure Science and Technology, Ed. by K.D. Timmerhaus and M.S.  
Barber, Plenum. 1 (1979) 368
- [35] L. Ter Minassian, P. Pruzan  
J. Chem. Thermo. 11 (1979) 1123
- [36] L. Ter Minassian, P. Pruzan  
J. Chem. Thermo 9 (1977) 375

- [37] P.S. Pershan, J. Prost  
J. de Phys. Lett. 40 (1979) 27
  
- [38] R. Shashidhar, P.H. Keyes, W.B. Daniels  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters, 3 (1986) 169
  
- [39] R. Shashidhar, L. Ter Minassian, B.R. Ratna, A.N. Kalkura  
J. Phys. Lett. 43 (1982) 239
  
- [40] E. Calvet, H. Prat  
Microcalorimètre, Masson Paris (1956)
  
- [41] J.C. Petit  
Thèse, Paris VI (1972)
  
- [42] L. Landau, E. Lifchitz  
Physique Statistique, Mir, Moscou (1967)
  
- [43] I. Bazarov  
Thermodynamique, Mir, Moscou (1989)
  
- [44] P.H. Keyes, H.T. Weston, W.J. Lin, W.B. Daniels  
J. of Chem. Phys. 63 (1975) 5006
  
- [45] R. Shashidhar  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 43 (1977) 71
  
- [46] R. Shashidhar, G. Venkatesh  
J. de Phys. C3 40 (1979) 396
  
- [47] R. Shashidhar  
Naukova Dumka 4 (1989) 201
  
- [48] Y. Thouvenin, A. Rousseau  
Les développements récents de la microcalorimétrie et de la thermogénèse, Coll. Int. du C.N.R.S., 156 (1967) 19

# CHAPITRE 4

## REGULATEUR THERMIQUE A COUCHES COMPOSITES



*'Les effets de la chaleur sont assujettis à des lois constantes que l'on ne peut découvrir sans le secours de l'analyse mathématique'.*

*J. Fourier  
(Théorie analytique de la chaleur)  
Ed. J. Gabay 1988.*





L'objet de ce chapitre est la présentation de la modification la plus importante apportée à l'appareillage existant au Laboratoire de Chimie-Physique [1,2]. Effectuée en collaboration avec ce dernier, cette étude concerne le système de régulation thermique.

## I - INTRODUCTION

Les calorimètres utilisés à Paris sont à quatre cellules ou une cellule utilisant de grandes quantités de produit. Leur mise en température s'effectue à l'aide d'un thermostat à circulation qui régule à  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . Afin de préserver la régulation de  $0,1^{\circ}\text{C}$  pendant les mesures dans le calorimètre, un grand volume d'isolant était nécessaire. Dans le système à quatre cellules où la stabilité thermique et du système à thermocouples est suffisante, la grande inertie thermique qu'il présente fait augmenter considérablement le temps de sa mise en température, préalable, et le temps de l'évolution thermique de la cellule.

Par contre, la stabilité en flux nul du système à thermocouples (ou ligne de base) du calorimètre à une cellule évolue pendant les mesures au cours du temps à cause des fluctuations thermiques. Cela introduit une incertitude non négligeable sur la mesure, minimisée partiellement par l'utilisation d'une grande quantité de produit.

Ceci nous a conduit à rechercher un système satisfaisant les conditions suivantes :

- une diminution sensible des fluctuations de la température au voisinage de la cellule, afin d'avoir une mesure précise des quantités de chaleur,
- une grande stabilité en flux nul pour l'utilisation de très petites quantités de produit,
- une mise rapide en température ; ce qui nécessite un système de régulation de faible inertie thermique.

## II - ETUDE QUALITATIVE

Tout système de régulation thermique met en jeu des phénomènes d'échange de chaleur régis par des mécanismes très différents de types convection, rayonnement et conduction. Les deux premiers effets sont généralement difficilement exploitables dans les régulateurs thermiques des

appareillages de physico-chimie. Seule la conduction est alors prise en compte ; les perturbations dues aux autres effets doivent donc rester faibles, elles sont habituellement négligées dans le calcul des caractéristiques des régulateurs.

La façon la plus habituelle pour obtenir la régulation thermique d'une cellule de mesure en utilisant l'effet de conduction est la mise en contact direct avec une source de chaleur régulée autour d'une température de consigne ; les fluctuations de la température de la source étant généralement perçues au niveau de la cellule. La propagation de la chaleur par effet de conduction dépendra de la nature des matériaux utilisés : elle sera lente dans un isolant et rapide dans un conducteur. Ainsi, l'interposition d'un matériau isolant entre la cellule et la source de chaleur amortira les amplitudes des fluctuations thermiques. Cependant, l'interposition d'un conducteur permettra la mise rapide en température de la cellule. L'association simultanée de ces deux effets conduit à proposer un système de régulation à couches composites (Figure 4-1) constitué par l'empilement d'une source de chaleur et d'une - ou plusieurs - couche composite. Une couche composite est ici un assemblage de deux matériaux de nature thermique différente, c'est-à-dire un empilement isolant-conducteur. Du nombre de couches composites dépendra l'amortissement des fluctuations et donc la stabilité thermique au niveau de la cellule.

### III - ETUDE QUANTITATIVE

L'étude quantitative d'un régulateur thermique à couches composites consiste à déterminer le nombre de couches composites  $N$  permettant la diminution de l'amplitude des fluctuations thermiques au niveau de la cellule de mesure.

Pour ce faire, des hypothèses simplificatrices permettant de contourner les difficultés mathématiques occultant parfois la réalité physique, ont été utilisées.

Ainsi, le système d'atténuation peut être schématisé par un ensemble de disques de rayon infini et d'épaisseur donnée, les disques extrêmes étant en contact respectivement avec la source de chaleur (disque chauffant) et la cellule de mesure. Chaque disque est considéré comme un matériau homogène et isotrope. La propagation de la chaleur est considérée en régime stationnaire dans la direction perpendiculaire au plan des disques.

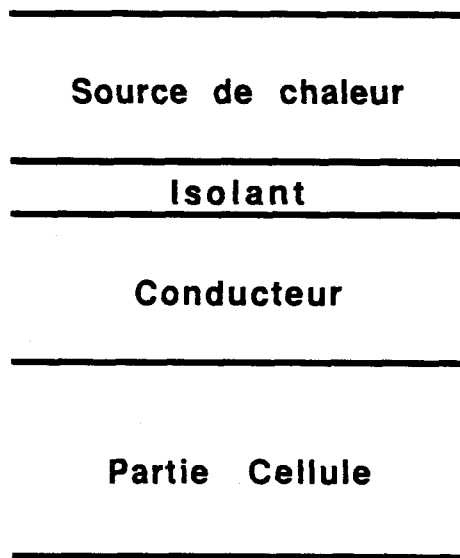


FIGURE 4-1 : Schéma de principe d'un régulateur thermique à couche composite

### 1) Equation de propagation de la chaleur

L'équation générale de propagation de la chaleur dans un solide est donnée par la relation de Fourier (Baron Joseph Fourier 1768-1830) en 1811 [3, publication 1822]

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j} = 0$$

où  $T$  et  $t$  représentent respectivement la température et le temps  $\rho$  et  $c$  sont respectivement la masse volumique et la chaleur spécifique à pression atmosphérique du solide ;  $\vec{j}$  dénote le flux de chaleur.

Dans le cas d'un solide isotrope et homogène, le flux de chaleur est proportionnel au gradient de la température [4,5] :

$$\vec{j} = -K \operatorname{grad} T$$

où  $K$  est la conductivité thermique du solide, exprimée en  $W \text{ cm}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ , supposée indépendante de la température.

Ainsi, l'équation de propagation de la chaleur dans la direction  $x$  perpendiculaire aux plans des disques s'écrit :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{h} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (4.1)$$

où  $h = \frac{K}{\rho c}$  est le coefficient de diffusivité du solide. Ce coefficient, exprimé en  $\text{cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ , caractérise la vitesse d'égalisation des températures des différentes parties du solide ; l'égalisation est d'autant plus rapide que la valeur de  $h$  est grande [6].

La résistance thermique  $R$  d'une plaque de conductivité  $K$  et d'épaisseur  $\ell$ , par unité de surface, est alors donnée [4,5] par la relation

$$R = \frac{\ell}{K}$$

## 2) Propagation de la chaleur dans un empilement composite

Si la température de la source de chaleur oscille au cours du temps autour d'une valeur moyenne, il en sera de même pour chaque élément de l'empilement composite. Ainsi, chaque disque peut être considéré comme étant soumis à l'une de ses extrémités à une température périodiquement variable autour d'une température moyenne prise comme zéro.

### a) *Cas d'un disque unique*

La solution générale de l'équation de conduction à une seule dimension se détermine facilement en remplaçant, la température  $T$  par l'expression générale suivante [5]

$$T(x,t) = A e^{\alpha x + \beta t}$$

où  $A$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  sont des constantes. Dans le cas d'un régime stationnaire et sinusoïdal, cette expression peut s'écrire

$$T(x,t) = A e^{\alpha x} e^{i\omega t} \quad (4.2)$$

où  $\omega$  est liée à la période  $\tau$  par

$$\tau = \frac{2\pi}{\omega}$$

Ainsi, l'expression (4.2) donnant la température est solution de l'équation (4.1) de propagation de la chaleur si et seulement si

$$\alpha^2 = \frac{i\omega}{h}$$

ce qui correspond à

$$\alpha = \pm k(1+i)$$

avec

$$k = \sqrt{\frac{\omega}{2h}} = \sqrt{\frac{2\pi}{2h\tau}} \quad (4.3)$$

La solution générale de l'équation (4.1) est donc :

$$T(x,t) = ( A_1 e^{kx(1+i)} + A_2 e^{-kx(1+i)} ) e^{i\omega t}$$

qui s'écrit aussi sous la forme

$$T(x,t) = \{ P \operatorname{sh} kx (1+i) + Q \operatorname{ch} kx (1+i) \} e^{i\omega t}$$

où P et Q sont des constantes complexes ou réelles déterminées par les conditions aux limites.

Ainsi, en omettant d'écrire le facteur multiplicatif temps  $e^{i\omega t}$ , en chaque point d'abscisse x de la plaque, la température T(x) et le flux de chaleur associé  $J(x) = -K \frac{\partial T}{\partial x}$  s'écrivent

$$T(x) = T_x = P \operatorname{sh} kx (1+i) + Q \operatorname{ch} kx (1+i)$$

$$J(x) = J_x = -Kk P(1+i) \operatorname{ch} kx (1+i) - Kk Q(1+i) \operatorname{sh} kx (1+i)$$

Dans le cas d'un disque d'épaisseur  $\ell_1$ , si les températures et flux sont aux limites du disque respectivement  $T_1$  et  $J_1$  (pour  $x=0$ ),  $T'_1$  et  $J'_1$  (pour  $x = \ell_1$ ), le système d'équations s'écrit (Figure 4-2)

$$\text{en } x = 0 \quad T_1 = Q$$

$$J_1 = -K_1 k_1 P(1+i)$$

$$\text{en } x = \ell_1 \quad T'_1 = P \operatorname{sh} k_1 \ell_1 (1+i) + Q \operatorname{ch} k_1 \ell_1 (1+i)$$

$$J'_1 = -K_1 k_1 P(1+i) \operatorname{ch} k_1 \ell_1 (1+i) - K_1 k_1 Q(1+i) \operatorname{sh} k_1 \ell_1 (1+i)$$

en exprimant P et Q en fonction de  $T_1$  et  $J_1$  il vient :

$$\begin{vmatrix} T'_1 \\ J'_1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A_1 & B_1 \\ C_1 & D_1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} T_1 \\ J_1 \end{vmatrix} \quad (4.4)$$

avec

$$A_1 = \operatorname{ch} k_1 \ell_1 (1+i)$$

$$B_1 = -\frac{\operatorname{sh} k_1 \ell_1 (1+i)}{K_1 k_1 (1+i)}$$

$$C_1 = -K_1 k_1 (1+i) \operatorname{sh} k_1 \ell_1 (1+i)$$

$$D_1 = \operatorname{ch} k_1 \ell_1 (1+i)$$

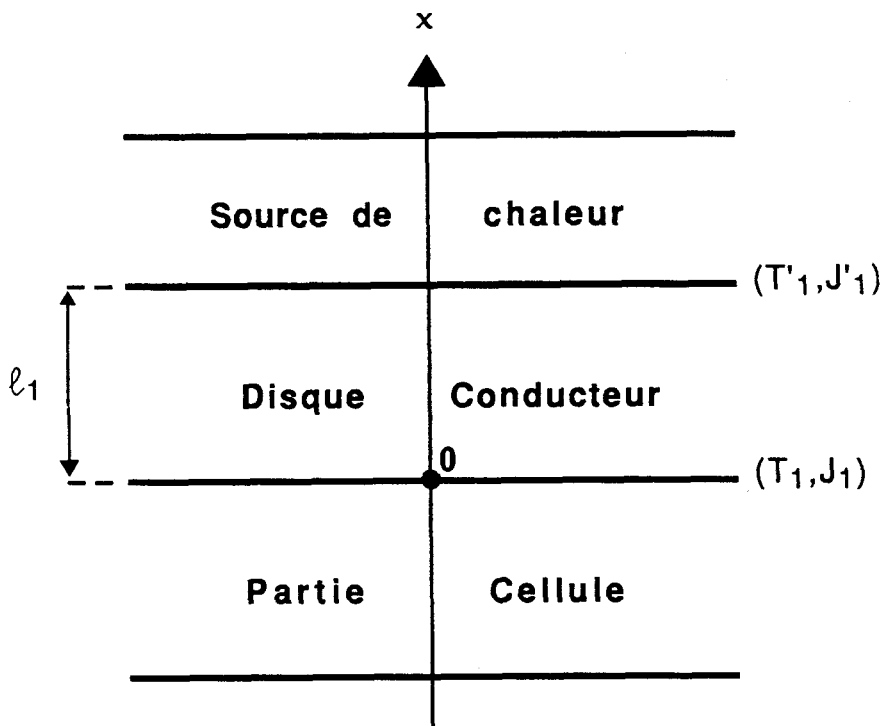


FIGURE 4-2 : Propagation de la chaleur à travers un disque thermique conducteur

Ce système d'équation permet d'exprimer pour un disque de conductivité thermique  $K_1$ , de rayon infini et d'épaisseur  $\ell_1$ , les températures et le flux d'une des surfaces du disque en fonction de la température et du flux de l'autre surface.

*b) Cas d'un système de couches composites*

La Figure 4.3 représente le cas d'un système de couches composites constitué de deux disques, le premier conducteur d'épaisseur  $\ell_1$ , le second isolant de résistance thermique  $R_1$ . Les températures et le flux sont respectivement  $T_1$  et  $J_1$  à la surface externe du disque conducteur ( $x=0$ ),  $T_1'$  et  $J_1'$  à la surface externe du disque isolant ; les conditions de continuité imposent les mêmes valeurs  $T_1'$  et  $J_1'$  au contact du disque conducteur et du disque isolant. La relation reliant les flux et températures de part et d'autre de l'isolant est [5]

$$J_1' = J_1 = -\frac{T_1' - T_1}{R}$$

ou sous forme matricielle

$$\begin{vmatrix} T_1' \\ J_1' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & R_1 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} T_1 \\ J_1 \end{vmatrix} \quad (4.5)$$

De la combinaison des équations (4.4) et (4.5) découle l'expression

$$\begin{vmatrix} T_1' \\ J_1' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & -R_1 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} A_1 & B_1 \\ C_1 & D_1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} T_1 \\ J_1 \end{vmatrix} \quad (4.6)$$

qui exprime la relation des flux et températures de part et d'autre du système composite.

La généralisation au cas de  $N$  couches composites s'obtient sans difficulté, en utilisant  $N$  fois l'équation (4.6) :



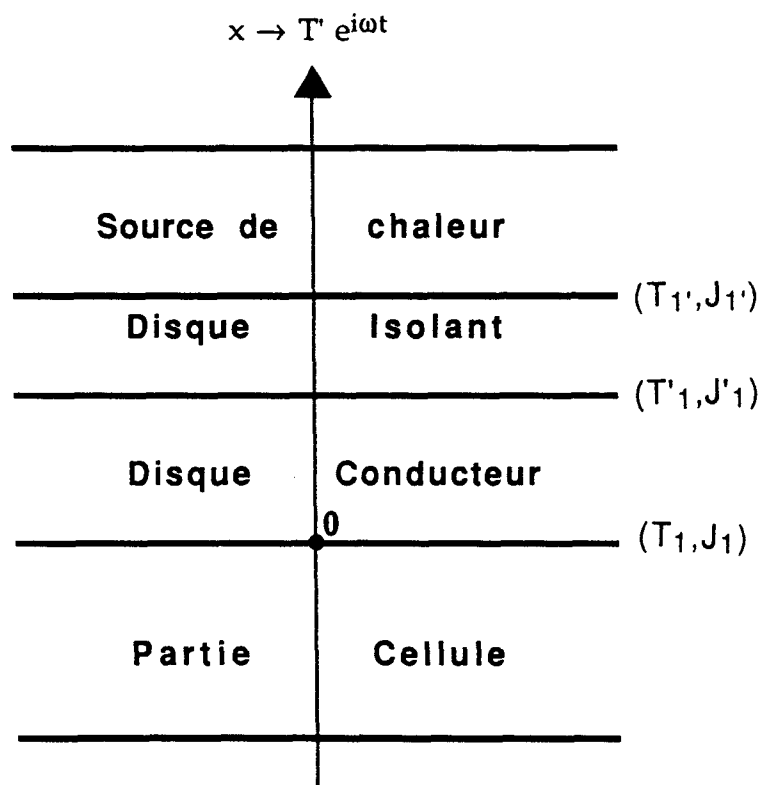


FIGURE 4-3 : Propagation de la chaleur à travers un système composite constitué de deux éléments respectivement thermique isolant et conducteur

$$\begin{pmatrix} T_{N'} \\ J_{N'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -R_N \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_N & B_N \\ C_N & D_N \end{pmatrix} \dots \begin{pmatrix} 1 & -R_j \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_j & B_j \\ C_j & D_j \end{pmatrix} \dots$$

$$\dots \begin{pmatrix} 1 & -R_1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 & B_1 \\ C_1 & D_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_1 \\ J_1 \end{pmatrix}$$

où  $A_j = \text{ch } k_j \ell_j (1+i)$   $B_j = -\frac{\text{sh } k_j \ell_j (1+i)}{K_j k_j (1+i)}$   
 $C_j = -K_j k_j (1+i) \text{sh } k_j \ell_j (1+i)$   $D_j = \text{ch } k_j \ell_j (1+i)$

avec  $K_j$  : conductivité thermique du matériau du j<sup>ème</sup> disque  
 $R_j$  : résistance thermique du j<sup>ème</sup> disque isolant  
 $\ell_j$  : épaisseur du j<sup>ème</sup> disque conducteur

Dans le cas où tous les disques conducteurs - respectivement isolants - ont la même épaisseur  $\ell_1$  et sont usinés dans le même matériau de conductivité thermique  $K_1$  - respectivement de même résistance thermique  $R_1$  - la relation précédente s'écrit :

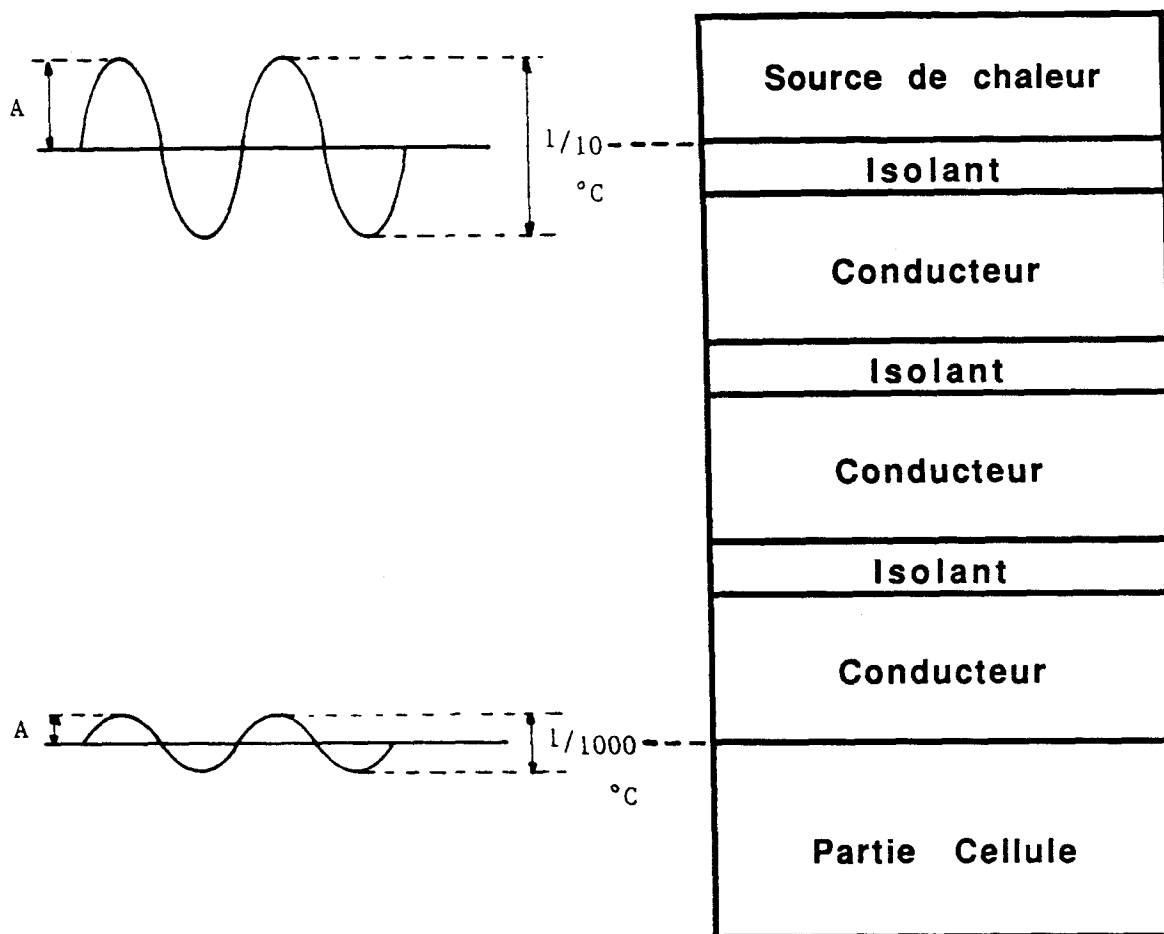
$$\begin{pmatrix} T_{N'} \\ J_{N'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_1-R_1 & C_1 & B_1-R_1 & D_1 \\ & C_1 & & D_1 \end{pmatrix}^N \begin{pmatrix} T_1 \\ J_1 \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

### 3) Régulateur thermique à couches composites

#### a) *Principe*

La Figure 4.4 donne une représentation schématique du principe du régulateur thermique à couches constitué par l'empilement d'une source de chaleur dont la température fluctue dans le temps, de plusieurs couches composites isolant-conducteur et de la partie cellule à réguler avec une amplitude de fluctuation donnée.

Les grandeurs physiques qui apparaissent dans la relation 4.7 sont pour  $T_{N'}$  et  $J_{N'}$  : la température et le flux caractérisant le N<sup>ème</sup> disque isolant en contact



160

Régulation

Couches composites

Application numérique : plaques Cuivre  
plaques Téflon

Période : 2160 sec.

$\chi$  Cu : 1,14 cm<sup>2</sup> / sec

K Cu : 3,89 W / cm °K

L = 31 = 12 cm

meilleur rapport

R = 3r = 375 deg / W

$$\left( \frac{T_3}{T_1} \right)_P \cong 124$$

FIGURE 4-4 : Schéma du principe du régulateur à trois couches composites

avec la source de chaleur, pour  $T_1$  et  $J_1$  : la température et le flux du disque conducteur au contact avec la cellule de mesure ; ces flux et températures étant des grandeurs complexes, ce sont donc leurs modules qu'il faut déterminer.

En fait, le but de cette étude quantitative étant de déterminer l'effet de l'amortissement des amplitudes de fluctuation de la température pour un système de couches composites, revient à calculer le module du rapport complexe  $T_N'/T_1$  pour différentes valeurs de  $N$  en fonction des paramètres variables (épaisseur " $l_1 = \frac{L}{N}$ " et conductivité thermique " $K_1$ " des plaques conductrices et résistance thermique " $R_1 = \frac{R}{N}$ " des plaques isolantes).

D'autre part, les expériences étant effectuées en isothermes, la température au niveau de la partie cellules est supposée constante, ce qui implique un flux de chaleur correspondant nul ( $J_1 = 0$ ).

Les matériaux constituant l'empilement composite sont :

- le cuivre pour les disques conducteurs,
- le téflon pour les disques isolants.

#### *b) Nombre de couches et période*

Les études antérieures [1,2] ont montré que le temps nécessaire pour effectuer une mesure - c'est-à-dire retour du signal à la ligne de base après un effet de compression - est de l'ordre de 20 à 50 minutes. Soit un temps moyen de 35 minutes pour une mesure.

Pour un effet de l'ordre de 100 bars, le maximum du thermogramme est de l'ordre de  $10^3$  nV. Ceci correspond à une différence de température entre la cellule et le bloc thermostatique, au maximum de l'ordre de  $10^{-4}^\circ\text{C}$  [7]. Cette différence ne doit pas affecter la valeur de la régulation au niveau du disque conducteur qui est en contact avec le bloc thermostatique. Ainsi, nous avons choisi de construire un régulateur thermique à couches composites donnant une régulation de l'ordre de  $10^{-3}^\circ\text{C}$  à partir d'une régulation de  $10^{-1}^\circ\text{C}$  ; soit un rapport entre les deux de 100.

Le but du calcul numérique, effectué à partir du programme informatique (cf. annexe 2) est donc de déterminer la période d'oscillation du régulateur, le nombre de couches composites  $N$ , la résistance thermique  $R_1$  du disque isolant et

la longueur  $\ell_1$  du disque conducteur afin d'avoir un rapport de régulation  $|T'_N/T_1|$  de l'ordre de 100.

Pour mieux orienter la manière dont il faut construire ce régulateur, quelques valeurs numériques, à différentes valeurs de la période et du nombre de couches à résistance thermique R et longueur L constantes sont utiles.

Prenons par exemple  $L = 12$  cm et  $R = 375$  deg/W pour des périodes variant de 1200 sec à 2400 sec par pas de 200 sec. La diffusivité thermique et la conductivité thermique du cuivre sont respectivement égales à  $1,14$  cm<sup>2</sup>/sec et  $3,89$  W/cm.deg.

La figure 4.5 présente la variation du rapport  $u$  en fonction de N, où

$$u = \frac{|T'_N/T_1|}{\text{Max } |T'_N/T_1|}$$

avec  $\text{Max } |T'_N/T_1|$  maximum, pour une période donnée, des différents rapports  $|T'_N/T_1|$  dont les valeurs numériques sont présentées en tableau I de l'annexe 2.

Les courbes correspondant aux valeurs de 1200 sec à 2000 sec présentent un maximum pour  $N=3$ . Pour des valeurs supérieures à 2200 sec, le maximum s'est déplacé vers  $N=2$ .

Il est utile de souligner que pour 200 sec les rapports  $|T'_2/T_1| = 120$  et  $|T'_3/T_1| = 118$  sont à peu près égaux. Ainsi, l'amortissement est quasi constant dans toute l'épaisseur de la 3<sup>ème</sup> couche composite. Le régulateur sera donc défini pour  $N = 3$  couches, la période sera déterminée par la condition : les rapports  $|T'_2/T_1|$  et  $|T'_3/T_1|$  doivent être égaux.

Les calculs plus affinés, donnés dans le tableau II de l'annexe 2 montrent que la période est égale à 2163 sec. En se restreignant à des valeurs entières des rapports, la période est donc égale à 2160 sec soit 36 minutes. Cette valeur, 36 mn, est comparable à la durée d'une mesure piézothermique (cf. Figure 4.4).

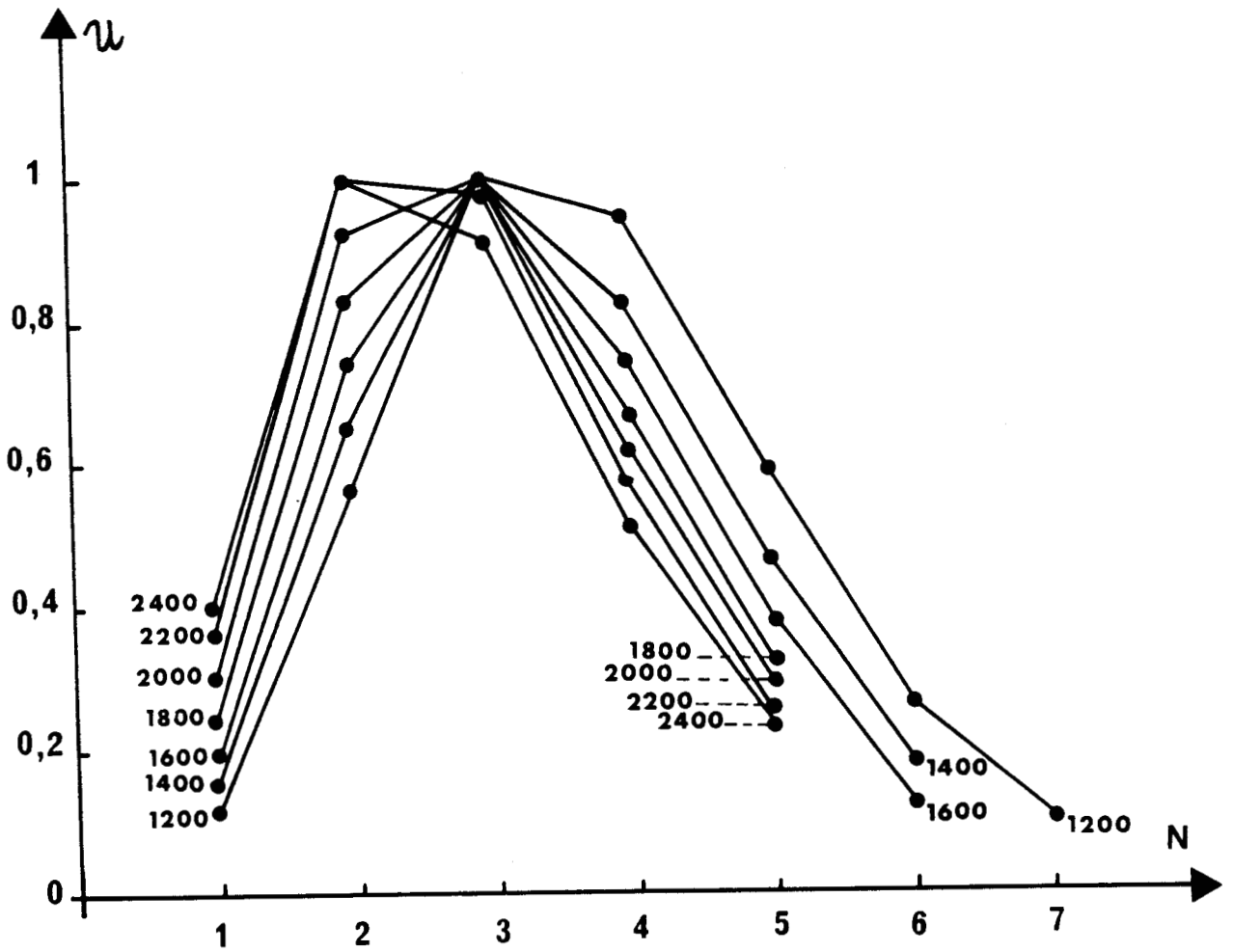


FIGURE 4-5 : Variation de  $u = \frac{|T'_N/T_1|}{\text{Max } |T'_N/T_1|}$  en fonction du nombre N de couches

### c) *Épaisseur des couches composites*

La période et le nombre de couches étant déterminés, il reste à déterminer la valeur de R et L afin d'avoir le rapport  $|T_3/T_1| \cong 100$ .

Les valeurs numériques correspondant à R et L sont présentées dans le tableau III de l'annexe 2.

Bien que les valeurs convenables sont  $L = 11$  cm et  $R = 355$  deg/W, les valeurs  $R = 375$  deg/W et  $L = 12$  cm ont été choisies pour la commodité d'usinage mécanique.

Nous avons donc adopté un système composite constitué

- de trois couches isolant-conducteur ( $N=3$ ),
  - de disques thermiquement conducteurs en cuivre d'épaisseur 40 mm,
  - de disques thermiquement isolants en téflon d'épaisseur 3 mm
- ( $R_1 = 125$  deg/W).

Ainsi il est à priori possible, à partir d'une source de chaleur régulée au 1/10 de degré (régulateur thermique à circulation classique), d'obtenir une régulation de la partie cellule de 1/1000 de degré (cf. figure 4.4). Cependant, il faut rappeler que les calculs précédents ont été menés dans l'hypothèse de disques de rayon infini et en absence de perturbations thermiques. Tout système de régulation réel aura donc des performances d'amortissement moindres par rapport au système calculé ; l'efficacité du système adopté sera présentée au chapitre 6.

## IV - CONCLUSION

Dans le but de diminuer les fluctuations de la température au niveau de la cellule, d'obtenir une grande stabilité de la ligne de base et une mise rapide en température du calorimètre, l'étude d'un système de régulation à couches composites a été entreprise. Il est constitué par l'empilement d'une source de chaleur, utilisée comme régulateur primaire, de trois couches composites isolant-conducteur et de la partie cellule à réguler. Ainsi, une régulation de l'ordre de  $0,001^\circ\text{C}$  au niveau des cellules est prévue à partir d'une régulation de l'ordre de  $0,1^\circ\text{C}$  du disque chauffant. Le régulateur thermique expérimental, couplé à l'ensemble du montage expérimental, est présenté au chapitre suivant.





*Références du Chapitre 4*

- [1] P. Pruzan  
Thèse, Paris VI (1976).
  
- [2] C. Alba  
Thèse, Paris VI (1984).
  
- [3] J. Fourier  
"Théorie analytique de la chaleur" (1822), Archives de l'Académie des Sciences, réédité par les éditions J. Gabay (1988).
  
- [4] L. Weil  
"Eléments des échanges thermiques", Gauthier-Villars, Paris (1965).
  
- [5] H.S. Carslaw, J.C. Jaeger  
"Conduction of heat in solids", Clarendon Press, Oxford (1959).
  
- [6] C. Fabry  
"Propagation de la chaleur", Armand Colin, Paris (1942).
  
- [7] E. Calvet, H. Prat  
"Microcalorimètre", Masson, Paris (1956).



# CHAPITRE 5

## APPAREILLAGE



*'Ce sont les perfectionnements apportés dans la construction des calorimètres du point de vue de ces qualités (sensibilité, répétabilité et stabilité) fondamentales et également de leur commodité d'emploi, qui ont permis d'étendre aussi largement leur champ d'applications'.*

*E. Calvet, H. Prat  
(Microcalorimétrie)  
Ed. Masson 1956.*



Ce chapitre est consacré à la présentation et l'utilisation du montage expérimental mis au point au laboratoire fonctionnant selon le principe de la méthode piézothermique. Il est essentiellement constitué d'une part, d'un microcalorimètre à flux thermique muni d'un régulateur thermique à couches composites et d'autre part, d'un montage haute pression.

## I - MICROCALORIMETRE ET REGULATEUR

Les nouveautés du montage présenté ci-après concernent l'utilisation d'une part, d'un montage différentiel pour le microcalorimètre et d'autre part, d'un système à couches composites pour le régulateur thermique.

### 1) Microcalorimètre

Le principe de ce genre d'appareil est décrit en détail dans les travaux de E. Calvet et H. Prat [1]. Le microcalorimètre (Figure 5.1) est essentiellement composé d'un bloc thermostatique, en aluminium, constitué de quatre éléments, pièces (1) et (1') et de deux enceintes internes (2), en aluminium, à l'intérieur desquelles viennent se loger respectivement la cellule haute pression dans laquelle sont produits les phénomènes calorifiques (cellule d'étude) et une cellule haute pression de référence. Les cellules haute pression sont préparées pour l'expérience à l'extérieur de calorimètre et placées ensuite à l'intérieur de celui-ci. Chaque enceinte interne est reliée au bloc thermostatique par l'intermédiaire d'une pile thermoélectrique (3).

### 2) Piles thermoélectriques

Chaque pile thermoélectrique est constituée de huit plaquettes en mica supportant chacune 14 thermocouples. Les 112 thermocouples sont montés en série. Les connexions sont effectuées par des brasures à l'argent. Afin de réduire l'influence des fluctuations thermiques du bloc thermostatique, les deux piles thermoélectriques des enceintes internes contenant la cellule d'étude et la cellule de référence sont montées en différentiel.

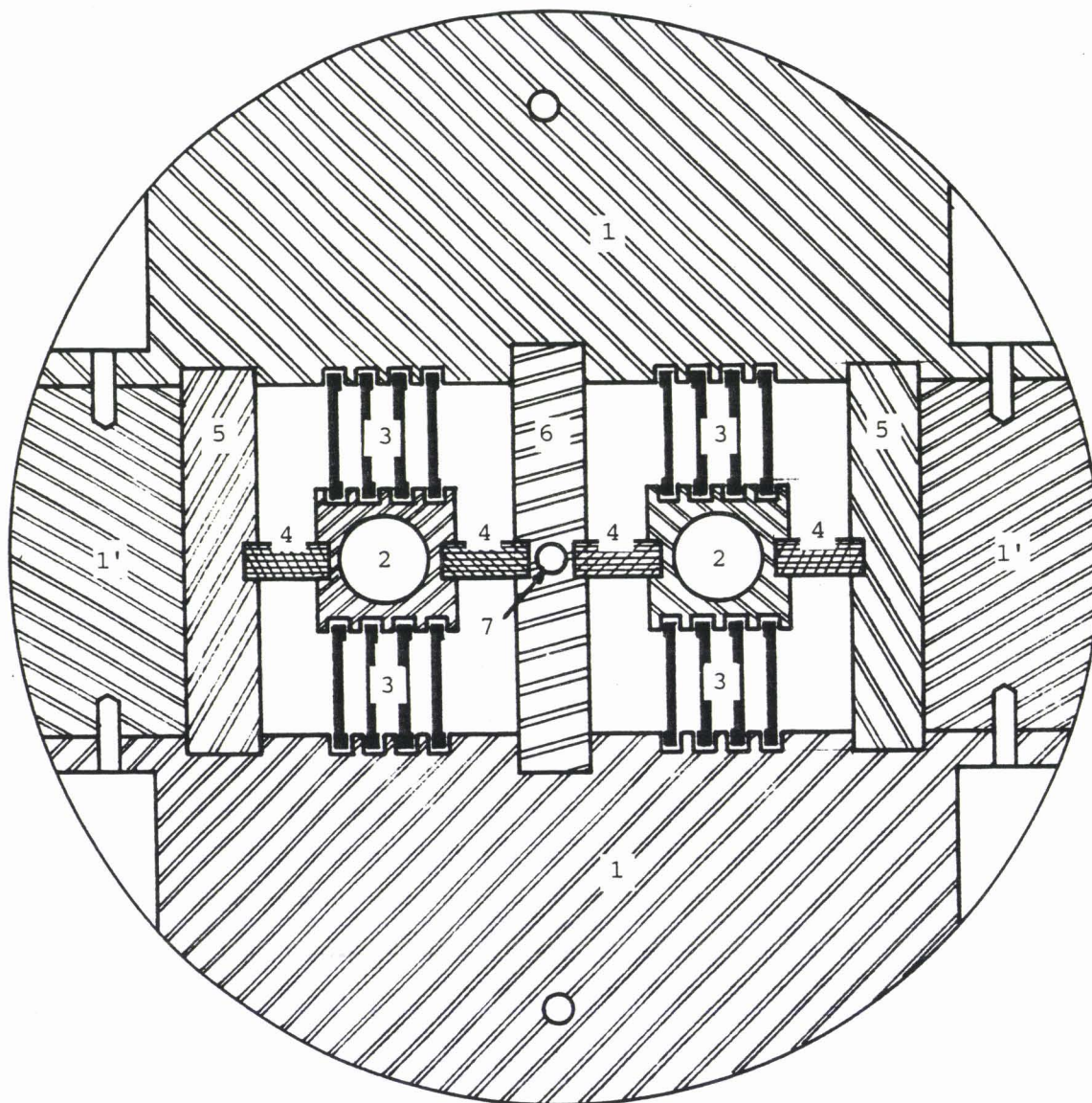


FIGURE 5.1 : Coupe transversale du microcalorimètre.

1 et 1' : éléments bloc - thermostatique

2 : enceintes internes

3 : pile thermoélectrique

4 : câbles en téflon

5 : parois latérales

6 : paroi centrale

7 : emplacement pour sonde thermique.



Afin de récupérer un maximum de chaleur lors d'un effet thermique, il est nécessaire de répartir les plaquettes de thermocouples de façon symétrique tout autour des cellules haute pression. Bien qu'une disposition radiale des plaquettes sont donc souhaitable, nous avons préféré le montage présenté en figure 5.1 qui a l'avantage de diminuer très sensiblement les dimensions, donc l'inertie thermique du système et par conséquent le temps de mise en température de l'appareil. Le positionnement des thermocouples entre les deux enceintes se fait par coulissement dans des rainures pratiquées dans les enceintes internes et le bloc thermostatique. Toutes les surfaces en aluminium pouvant être au contact des thermocouples sont anodisées (anodisation par oxydation d'épaisseur 50  $\mu\text{m}$  [2] ). Le centrage de la cellule interne est obtenu à l'aide de deux cales (4) en téflon qui s'appuient sur les parois latérales (5) et centrale (6) amovibles. Des enregistrements de courbes de stabilité sur de longues durées ont montré qu'il est préférable d'utiliser des parois centrale et latérale en aluminium (bon conducteur thermique) plutôt qu'en téflon (isolant thermique). Un jeu est prévu entre les pièces (1) et (1') afin d'assurer lors du serrage par vis et rondelles Belleville, un bon contact thermique des plaquettes de thermocouples dans les rainures.

### 3) Régulateur thermique

La température du microcalorimètre est régulée à l'aide d'un système de régulation thermique à couches composites (Figure 5.2). Ce dernier est constitué d'un disque chauffant en cuivre (source de chaleur) (1) surmonté de trois empilements de disques alternativement isolant (Téflon (2) ) et conducteur (Cuivre (3)).

Le microcalorimètre (4) est disposé au sommet de l'empilement. L'apport de chaleur au niveau bas de la pile a lieu par une circulation de fluide à l'intérieur du disque chauffant. La régulation du fluide est réalisée à l'aide d'un thermostat à circulation (Bioblock [3] ) permettant une régulation de  $1/10^{\circ}\text{C}$  dans une plage de température de  $- 100^{\circ}\text{C}$  à  $+ 300^{\circ}\text{C}$ . Les fluides caloporteurs sont à basse température ( $- 100^{\circ}\text{C}$  à  $+ 20^{\circ}\text{C}$ ) de l'huile "Cryothermal", à température moyenne ( $20^{\circ}\text{C}$  à  $90^{\circ}\text{C}$ ) de l'eau distillée, à haute température ( $90^{\circ}\text{C}$  à  $+ 300^{\circ}\text{C}$ ) de l'huile "Thermaloil T".

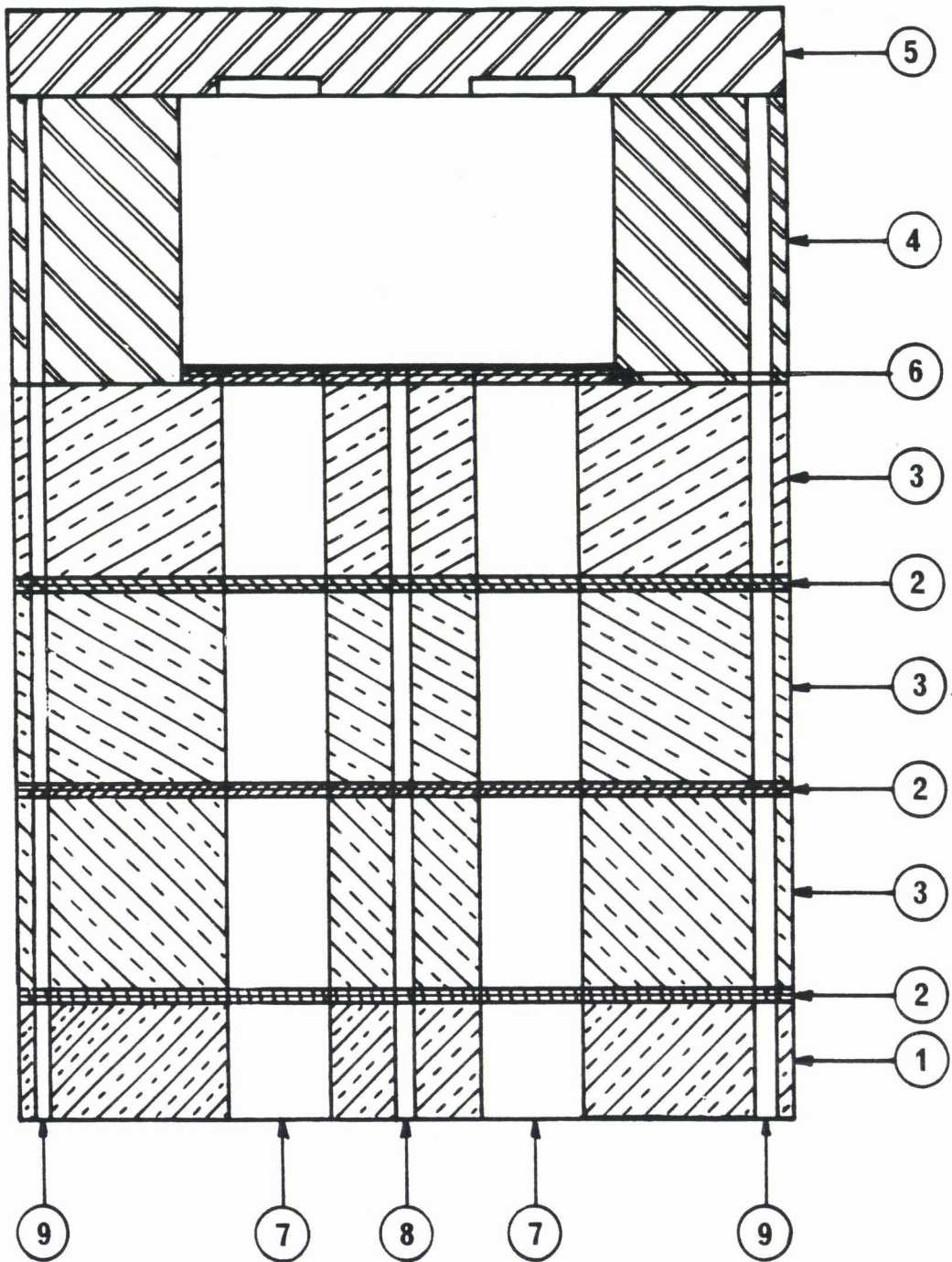


FIGURE 5.2 : Régulateur thermique

- (1) source de chaleur (cuivre)
- (2) disque isolant (téflon)
- (3) disque conducteur (cuivre)
- (4) microcalorimètre (aluminium)
- (5) disque d'homogénéisation de température en aluminium
- (6) plaque en téflon
- (7) accès à l'enceinte interne
- (8) passage des câbles électriques
- (9) tiges de centrage en téflon

Le bloc thermostatique est surmonté d'un disque en aluminium (5) dont le rôle est de rendre homogène la température tout autour des cellules de mesures. Dans ce disque sont pratiqués des alésages non débouchant pour éviter tout contact de la partie supérieure des cellules de mesures avec le bloc thermostatique.

Des essais de stabilité ont montré que le circuit thermoélectrique doit être isolé thermiquement du système de couches composites ; des plaques isolantes en Téflon (6) sont donc interposées entre les cellules internes et le dernier disque conducteur ; le montage est tel que ces isolants ne sont pas en contact avec les cellules internes. Des alésages (7) pratiqués dans les disques du régulateur thermique permettent l'accès des cellules haute pression au microcalorimètre à partir du bas du régulateur ; un autre alésage (8) permet le passage des câbles pour l'alimentation de la sonde platine, servant à la mesure de la température, et la sortie des tensions électriques aux bornes de la pile thermoélectrique.

Le centrage et la fixation de l'ensemble de l'empilement est obtenu à l'aide de deux tiges de téflon (9) (grande résistance thermique) traversant l'ensemble des disques, et filetées aux extrémités. Le contact mécanique et donc thermique - entre les différents éléments, est simplement obtenu par le poids même du calorimètre (30 kg pour l'ensemble).

#### 4) Isolation thermique

L'isolation thermique est présentée Figure 5.3. L'ensemble microcalorimètre - régulateur (1) est isolé des perturbations thermiques extérieures à l'aide d'une enceinte en liège expansé (2), matériau qui ne s'altère pas dans la plage de température - 100°C, + 300°C. Cette isolation sera d'autant meilleure que la température de la paroi externe de l'isolant sera plus proche de la température de la cellule : c'est pourquoi l'ensemble du système, microcalorimètre - régulateur - enceinte liège, est placé à l'intérieur d'une cuve (3) dont la température est régulée par une circulation de fluide provenant du thermostat à circulation.

La cuve, en aluminium, est composée d'un cylindre creux et de deux couvercles démontables. Sur la surface latérale du cylindre sont pratiquées des rainures, à distances égales, dans lesquelles est positionnée une canalisation (4), en cuivre. Une autre tubulure en spirale (5) est également disposée sur le couvercle supérieur et maintenue à plat par un disque en acier (6). Les différentes

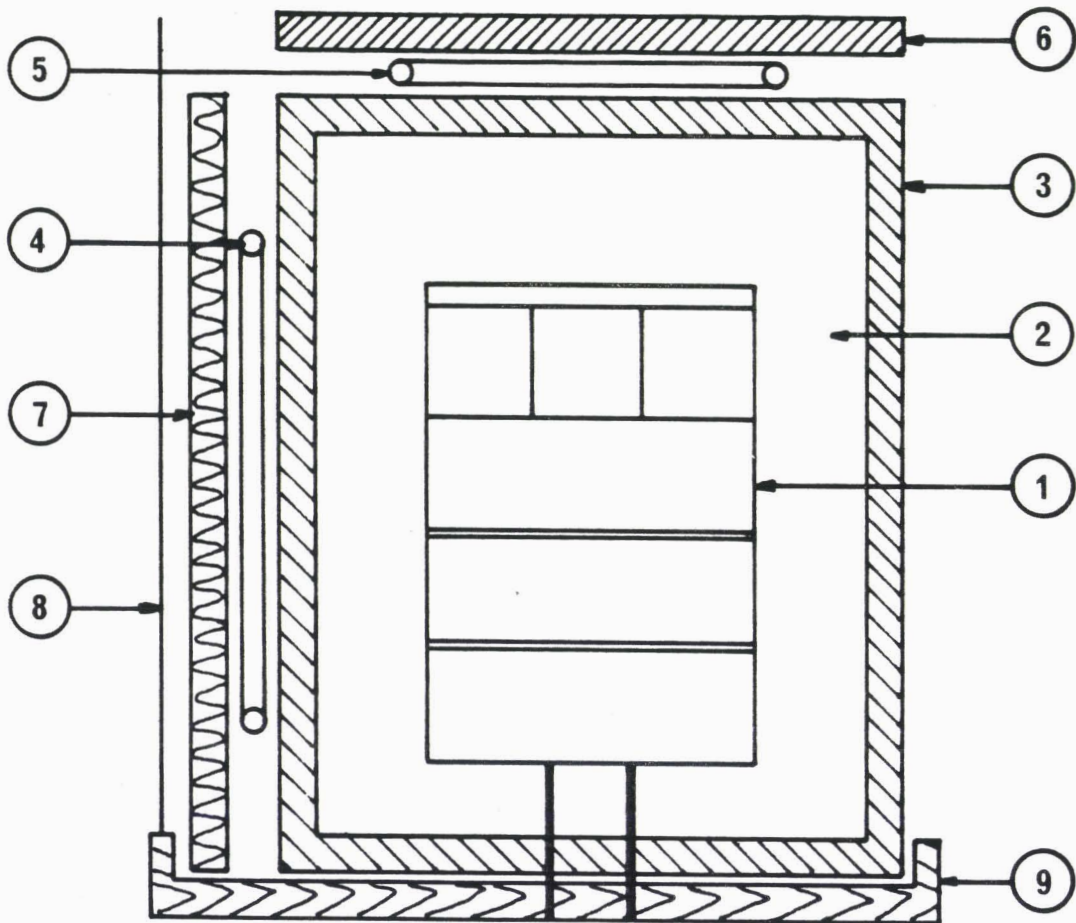


FIGURE 5.3 : Coupe schématique du système d'isolation thermique.

- (1) microcalorimètre + régulateur
- (2) liège expansé
- (3) cuve
- (4) canalisation en cuivre
- (5) tubulure en spirale en cuivre
- (6) disque en acier
- (7) liège expansé
- (8) tôle galvanisée
- (9) couvercle en bois.

tubulures et le disque chauffant sont raccordés en série. Afin de diminuer les pertes thermiques, une seconde enceinte en liège expansé (7) est déposée tout autour de la cuve et maintenue en place par une tôle galvanisée (8) utilisée comme réflecteur. Le couvercle inférieur de la cuve est également isolé à l'aide de liège expansé maintenu en place par un couvercle en bois (9).

## 5) Chaîne de mesure

L'ensemble de l'appareillage permettant d'effectuer les mesures du flux thermique à température constante est présenté en figure 5.4. Il comprend le calorimètre couplé au système de régulation à couches et isolé thermiquement de l'extérieur (1), le thermostat à circulation (2), auxquels sont associés les appareils de mesure : nanovoltmètre (3), thermomètre (4), enregistreur  $X(t)$  (5) et un système informatique (6).

### *a) Nanovoltmètre*

En dépit du nombre important de thermocouples utilisés pour chaque cellule, les effets thermiques faibles n'entraînent que de petites différences de potentiel aux bornes de la pile thermoélectrique, ce qui nécessite l'utilisation d'un nanovoltmètre (181 Keithley [4] ) de temps de réponse 0,5 seconde et de résolution 10 nV/°C. La stabilité du zéro du nanovoltmètre est typiquement de 10 nV/°C si la variation de la température ambiante est de moins de 2°C par heure. N'importe quelle force électromotrice résiduelle et relativement constante peut être compensée par les contrôles de stabilité du zéro intégrée dans le nanovoltmètre.

### *b) Connexions électriques*

La mesure de la tension délivrée par les thermocouples est faible et peut être influencée par des tensions thermoélectriques parasites. Ces tensions apparaissent quand les jonctions d'un circuit réalisées dans des matériaux différents sont à des températures différentes. Aussi, les connexions électriques permettant le raccordement des piles thermoélectriques au nanovoltmètre ont été réalisées (cf. Annexe 2) :

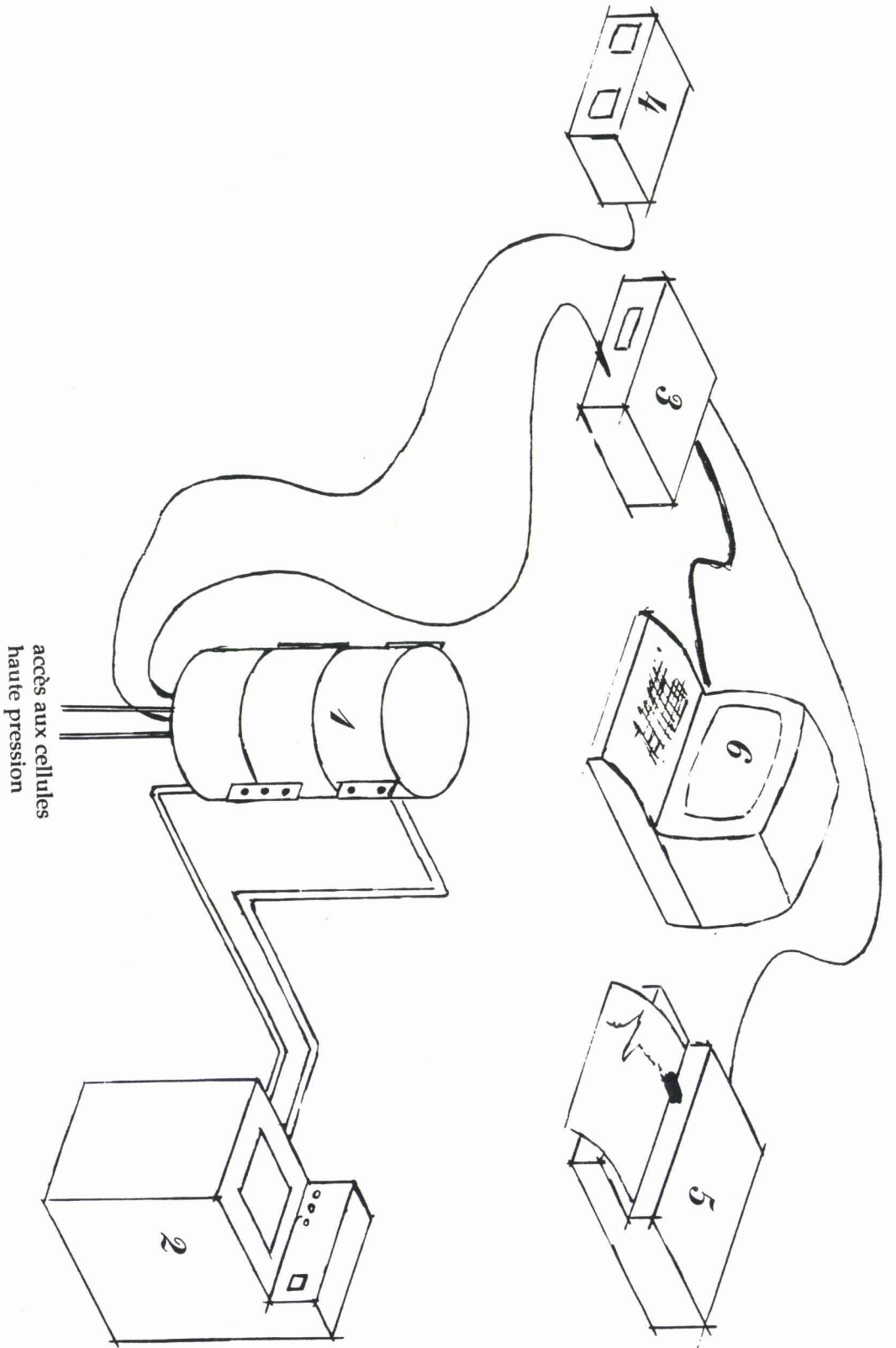


FIGURE 5.4 : Chaîne de mesure du microcalorimètre  
(1) microcalorimètre, (2) thermostat à circulation,  
(3) nanovoltmètre, (4) thermomètre,  
(5) enregistreur  $X(t)$ , (6) microordinateur

- en plaçant les jonctions à proximité les unes des autres,
- en assurant un bon couplage thermique entre les différents éléments d'une même jonction avec un piège passif,
- en isolant les jonctions des perturbations thermiques et électromagnétiques.

*c) Mesure de la température*

La température de l'expérience est mesurée au moyen d'une thermosonde en platine placée au centre de la paroi centrale du bloc thermostatique du calorimètre (Cf. Figure 5.1 : (7) ) et reliée à un thermomètre numérique. La lecture de la température se fait au 1/100°C près.

*d) Enregistreur X(t)*

Il permet de contrôler la stabilité du calorimètre et de suivre l'évolution de la quantité de chaleur échangée au cours du temps. Cet enregistreur est connecté à la sortie analogique du nanovoltmètre ; il permet l'amplification du signal issu du nanovoltmètre d'un facteur  $10^6$ .

*e) Informatisation*

Un micro-ordinateur (Apple II E) est connecté par l'intermédiaire d'une carte d'interface IEEE à la sortie numérique du nanovoltmètre. Il est utilisé pour le stockage des valeurs des différences de potentiel (d.d.p) aux bornes de la pile thermoélectrique et pour le traitement des données (calcul de l'aire de la surface comprise sous la courbe d.d.p en fonction du temps, calcul de  $\alpha$ ).

## **II - MONTAGE HAUTE PRESSION**

Les mesures piézothermiques nécessitent, outre des cellules haute pression de volume utile le plus faible possible, deux montages haute pression : le premier pour l'étalonnage, le second pour les mesures.

## 1) Cellules haute pression

### *a) Cellules d'essais*

Les études préliminaires permettant d'effectuer les différents réglages et de déterminer les caractéristiques du montage expérimental, ont été entreprises sur des cellules d'essais. Chacune des cellules, de mesure et de référence, a un volume utile de  $100 \text{ mm}^3$ . Elles sont constituées (Figure 5.5) d'un cylindre de cuivre à l'intérieur duquel est introduit un tube haute pression. Les deux pièces sont rendues solidaires l'une de l'autre par un ajustement glissant juste. Les cellules sont obstruées à l'une de leurs extrémités à l'aide d'un bouchon en acier brasé sur le tube haute pression. Les cellules sont ensuite introduites dans le calorimètre ; la cellule de mesure est connectée au montage d'étalonnage.

### *b) Cellules d'analyse*

Deux cellules haute pression - l'une d'étude et l'autre de référence parfaitement identiques (Figure 5.6) sont utilisées dans les deux montages haute pression. De forme cylindrique et creuse (volume intérieur  $\cong 17 \text{ mm}^3$  ; diamètre intérieur = 0,5 mm), les cellules sont usinées dans un acier dur, conçu pour supporter des pressions de 0 à 7000 bars. Chaque cellule est reliée à l'une de ses extrémités à un capillaire haute pression. L'autre extrémité est fermée à l'aide d'un bouchon adapté (Harwood). Les étanchéités sont assurées par un contact cône sur cône en utilisant des systèmes de serrage de type Harwood. Le tube capillaire est muni d'un schunt thermique placé à une distance de 5 mm de la cellule haute pression et en contact avec le 2ème disque conducteur. Le but du schunt thermique est d'une part de limiter au maximum l'échange de chaleur entre la cellule et l'extérieur, d'autre part d'accélérer l'évacuation de la chaleur non détectée par les thermocouples dans le régulateur thermique à couches composites. Les cellules sont introduites à l'intérieur des enceintes internes du microcalorimètre (Figure 5.2 : (2)) par le bas du système de régulation à couches composites (Figure 5.2. : (7)). Seule la cellule d'étude est connectée aux montages haute pression. Le volume intérieur de la cellule constituant la partie utile à partir de laquelle les mesures du flux thermique sont effectuées est de  $10 \text{ mm}^3$ .



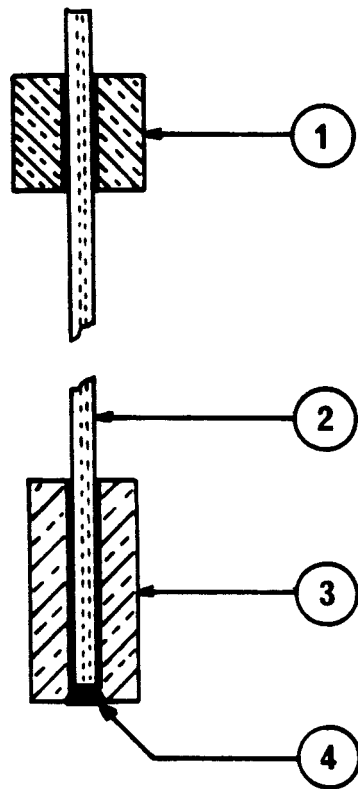


FIGURE 5.5 : Cellule d'essai (Volume utile 100 mm<sup>3</sup>)

- (1) : *shunt thermique*
- (2) : *tube haute pression*
- (3) : *cylindre (cuivre)*
- (4) : *brasure*

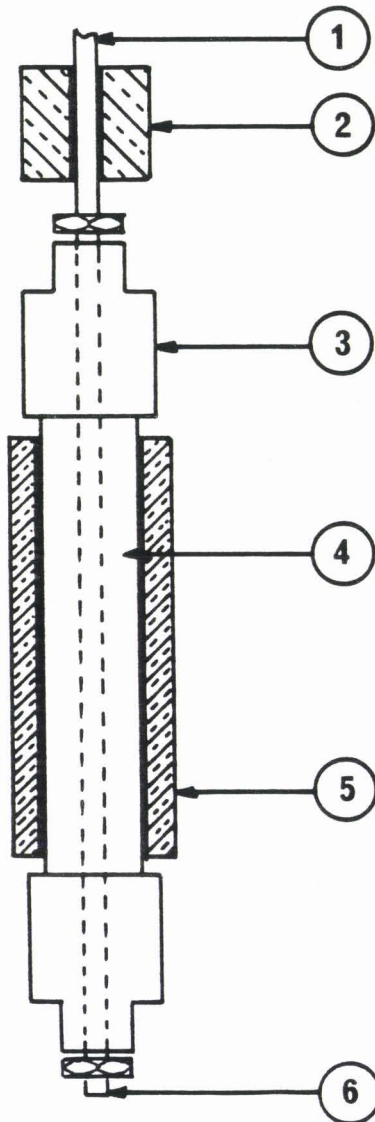


FIGURE 5.6 : Cellule haute pression (échelle ~ 1)

(1) : capillaire haute pression

(2) et (5) : shunt thermique

(3) et (4) : acier

(6) : bouchon

## 2) Montage d'étalonnage

L'étalonnage est effectué en utilisant comme fluide de référence de l'azote gazeux qui peut être considéré comme un gaz parfait ; ceci conditionne le montage haute pression d'étalonnage (Figure 5.7). Il est constitué d'une bouteille contenant le gaz ( $N_2$ ) (7), un manomètre analogique (8) pour mesurer des pressions ne dépassant pas 25 bars. Deux vannes permettent respectivement de mettre sous pression l'installation (vanne n°1) ou le retour sous la pression atmosphérique (vanne n° 2). Les tubes haute pression sont en cuivre recuit ; les différentes connexions sont effectuées à l'aide de raccords adaptés (droit (9), en Té (10), d'angle (11) [7] ).

## 3) Montage haute pression (0 à 7000 bars)

Le montage haute pression est présenté en Figure 5.8. Outre la cellule haute pression contenant l'échantillon il est constitué :

- d'un générateur de pression (12) (pompe manuelle Nova Swiss [5] ) permettant de comprimer l'échantillon jusqu'à 7000 bars),
- d'un capteur de pression piézorésistif à membrane métallique (13) (Top Industrie [6] ) connecté à un afficheur de pression (Top Industrie) (14) de précision  $\pm 1$  bars,
- de tubes haute pression (15) ( $\varnothing_{int} = 1,6$  mm), et de capillaires haute pression (16) [7] ( $\varnothing_{int} = 0,5$  mm)
- de vannes (17) pour l'isolement de la cellule haute pression et (18) pour la connexion sur le milieu extérieur,
- de deux raccords en Té (19).

## III - PROCEDURE EXPERIMENTALE

La procédure expérimentale consiste tout d'abord à remplir la cellule haute pression avec le cristal liquide, puis, après connexion de celle-ci sur le montage haute pression, à mettre l'installation sous vide puis la remplir avec un fluide de compression (mercure liquide) et enfin mettre l'installation sous haute pression et effectuer des détente.

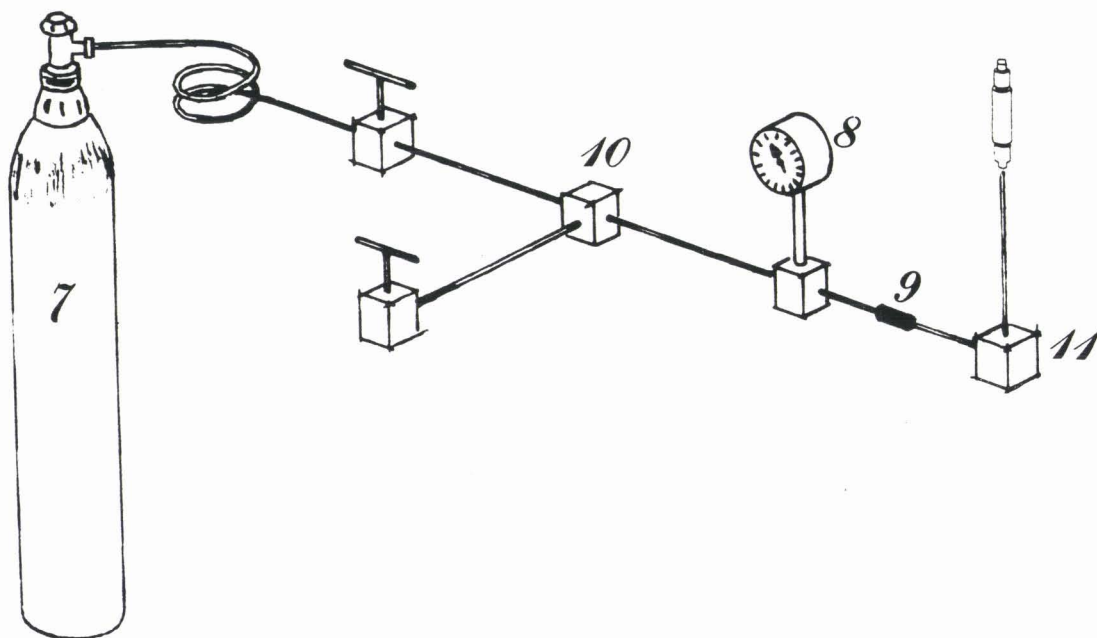


FIGURE 5.7 : Montage haute pression d'étalonnage

- (7) : réserve d'Azote
- (8) : nanomètre
- (9) : raccord droit
- (10) : raccord en Té
- (11) : raccord Angle.

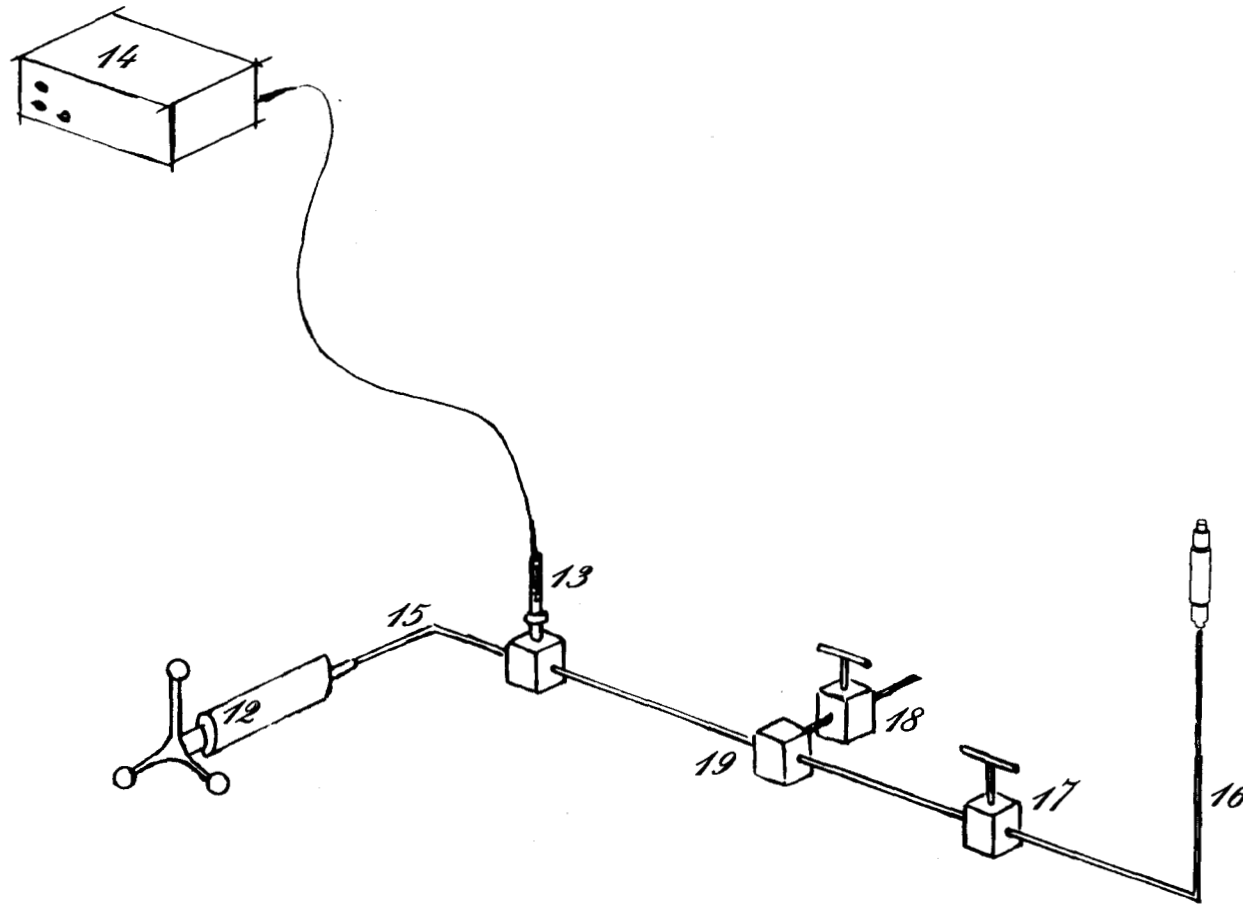


FIGURE 5.8 : Montage haute pression (0 à 7000 bars)

- (12) : pompe manuelle
- (13) : capteur de pression
- (14) : afficheur de pression
- (15) : tube haute pression ( $\varnothing_{int} = 1,6 \text{ mm}$ )
- (16) : capillaire haute pression ( $\varnothing_{int} = 0,5 \text{ mm}$ )
- (17) : vanne d'isolement de la cellule haute pression
- (18) : vanne de connexion au milieu extérieur
- (19) : raccords en Té.

### 1) Remplissage de la cellule haute pression par le cristal liquide

Les mésogènes que nous avons à étudier existent, jusqu'à des températures élevées, sous forme de poudre cristalline. Introduire l'échantillon à température ambiante sous forme cristalline dans la canalisation de 0,5 mm de diamètre de la cellule est une opération quasi impossible. Il nous a fallu donc mettre au point un procédé de remplissage qui nous permette d'introduire nos produits sous une phase fluide à l'aide d'un four dit de remplissage.

#### *a) Four de remplissage*

Il est constitué (Figure 5.9) d'une pièce en aluminium (20) percée de deux alésages où viennent se loger la cellule haute pression (21) et une source de chaleur (fer à souder) (22) régulé (23). Un thermomètre à sonde thermique en platine (24) permet de relever la température du four. La température du four a été étalonnée par rapport à la température de consigne du régulateur (23). La courbe d'étalonnage est représentée sur la Figure 5.9. Le palier horizontale correspond à la puissance maximale du régulateur.

#### *b) Remplissage de la cellule avec le cristal liquide*

La cellule haute pression est tout d'abord nettoyée à l'alcool, rincée et séchée.

Le four est ensuite régulé à une température sous laquelle le produit existe sous forme de phase fluide. Puis une petite quantité de cristaux est déposée sur la partie supérieure de la cellule dans le chanfrein cône servant d'appui pour les raccords d'étanchéités cône sur cône. Après fusion, le composé peut alors pénétrer à l'intérieur de la cellule par capillarité. Cependant, cette opération n'est possible que si un mouillage préalable du capillaire a été réalisé. Pour ce faire, un peu de composé est introduit à l'aide d'une fine tige en acier (piston de seringue Ziptrol) traversant de part en part la cellule. Une fois le mouillage réalisé, le remplissage est complété par simples apports successifs de petites quantités de cristaux jusqu'à ce que la cellule n'accepte plus davantage de produit. Ceci se constate facilement en observant de près les surfaces supérieure et inférieure de la cellule (une goutte du cristal liquide fondu apparaît sur chaque surface). Le produit est recristallisé en le laissant se refroidir à température ambiante. La quantité de produit utilisée lors des remplissages est toujours inférieure à 20 mm<sup>3</sup>.

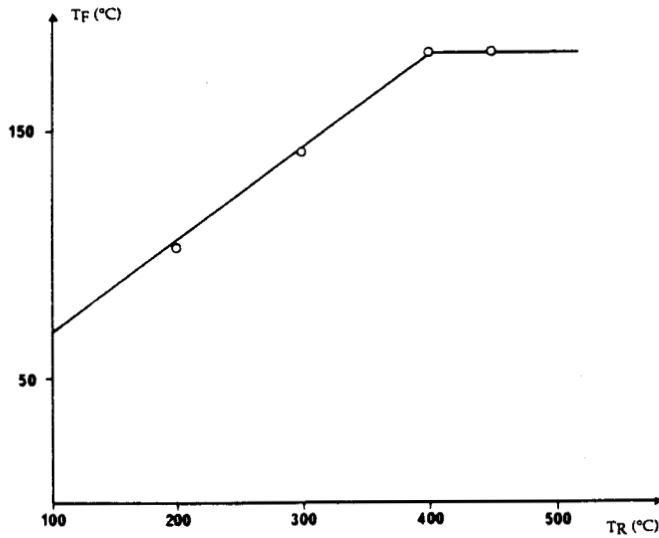
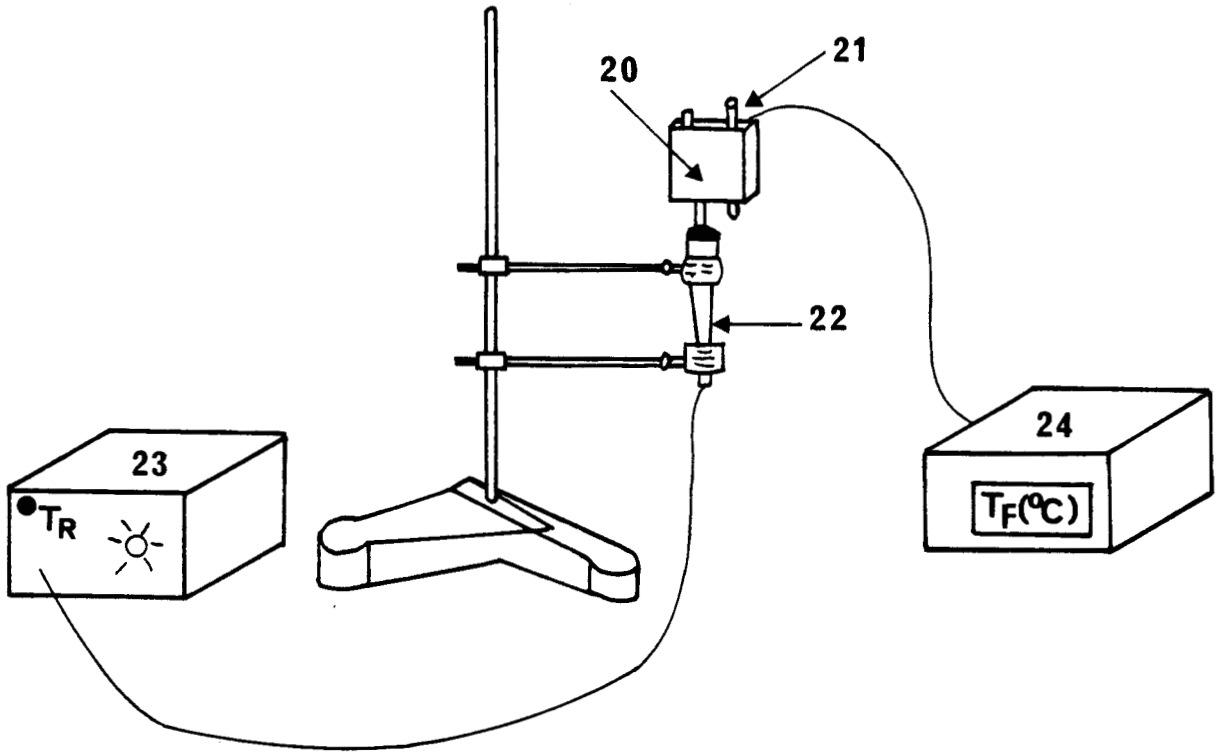


FIGURE 5.9 ; Four de remplissage de la cellule haute pression.

- (20) four en Aluminium
- (21) cellule haute pression
- (22) fer à souder
- (23) régulateur
- (24) thermomètre

La cellule ainsi remplie, est replacée à l'intérieur du calorimètre - préalablement réglé à une température inférieure à la température de fusion de l'échantillon - et raccordée ensuite au montage haute pression.

## 2) Mise à vide et remplissage par le fluide de compression

La compression de l'échantillon à l'aide du générateur de pression nécessite l'utilisation d'un fluide de compression. Ce dernier doit être compatible avec les cristaux liquides et ne pas présenter de transformations dans la plage de pression et température étudiée. Le mercure habituellement utilisé dans les montages haute pression, convient ici encore.

En parallèle au montage haute pression (0 à 7000 bars) il a donc été nécessaire de mettre au point un montage permettant d'une part la mise sous vide de l'installation, et d'autre part l'introduction et évacuation du mercure. Ce dernier est constitué (Figure 5.10) d'une ampoule réservoir (25) de mercure fixée à partir d'une hauteur convenable pour assurer l'arrivée du mercure au niveau de la cellule haute pression. Une pompe (26) assure d'une part la mise sous vide de l'installation et d'autre part l'évacuation du mercure par aspiration ; un piège (27) est prévu pour récupérer le mercure. Un ensemble de robinetterie permet d'isoler les différentes parties du montage à vide (28) et de le remettre ensuite sous la pression atmosphérique (29).

Ce montage est ensuite relié au montage haute pression par l'intermédiaire de la vanne de connexion au milieu extérieur (Figure 5.8 : 18).

## 3) Mise sous pression et effets thermiques

Avant d'effectuer les effets de pression, le système doit d'abord être mis à la température de l'expérience et avoir une stabilité suffisante de la ligne de base (enregistrement en flux nul). En général, le système arrive à avoir une ligne de base parfaitement stable à basse température ( $< 100^{\circ}\text{C}$ ) en l'espace de deux jours, tandis qu'à haute température ( $< 150^{\circ}\text{C}$ ) il faut environ quatre jours pour que le système ait une stabilité de la ligne de base acceptable.

Dans le cas de l'étalonnage, la procédure pour enregistrer le flux de chaleur échangé par le gaz parfait lors d'un effet de pression, est la suivante : le détendeur de la bouteille d'azote (7) (Figure 5.7) est progressivement ouvert, les deux vannes restant fermées pour éviter toute éventuelle variation de pression



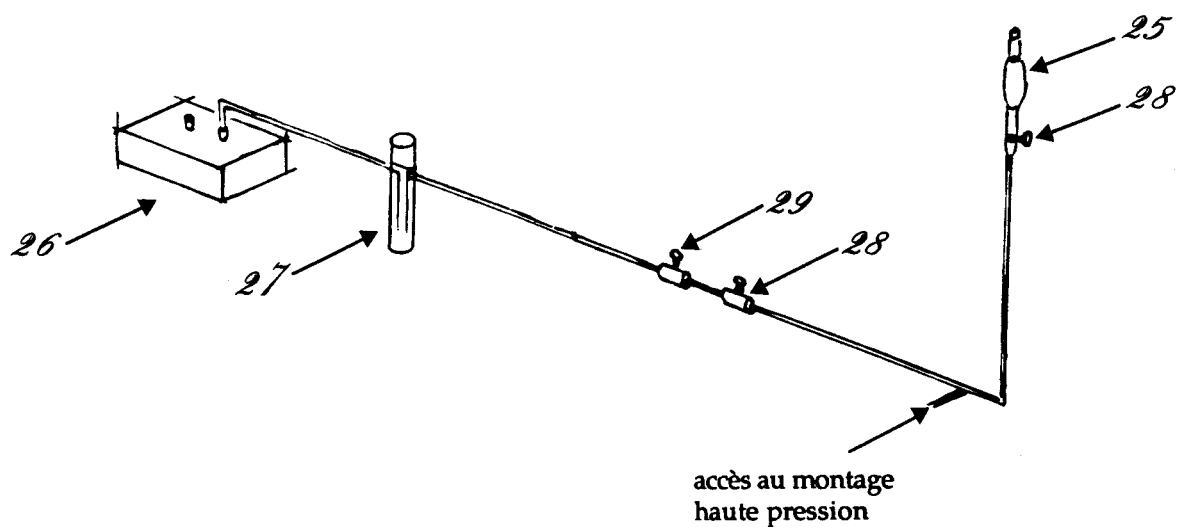


FIGURE 5.10 : Montage de mise sous vide, de remplissage et d'évacuation du mercure.

- (25) réservoir du mercure
- (26) pompe
- (27) piège à mercure
- (28) robinet d'isolement
- (29) robinet d'entrée d'air

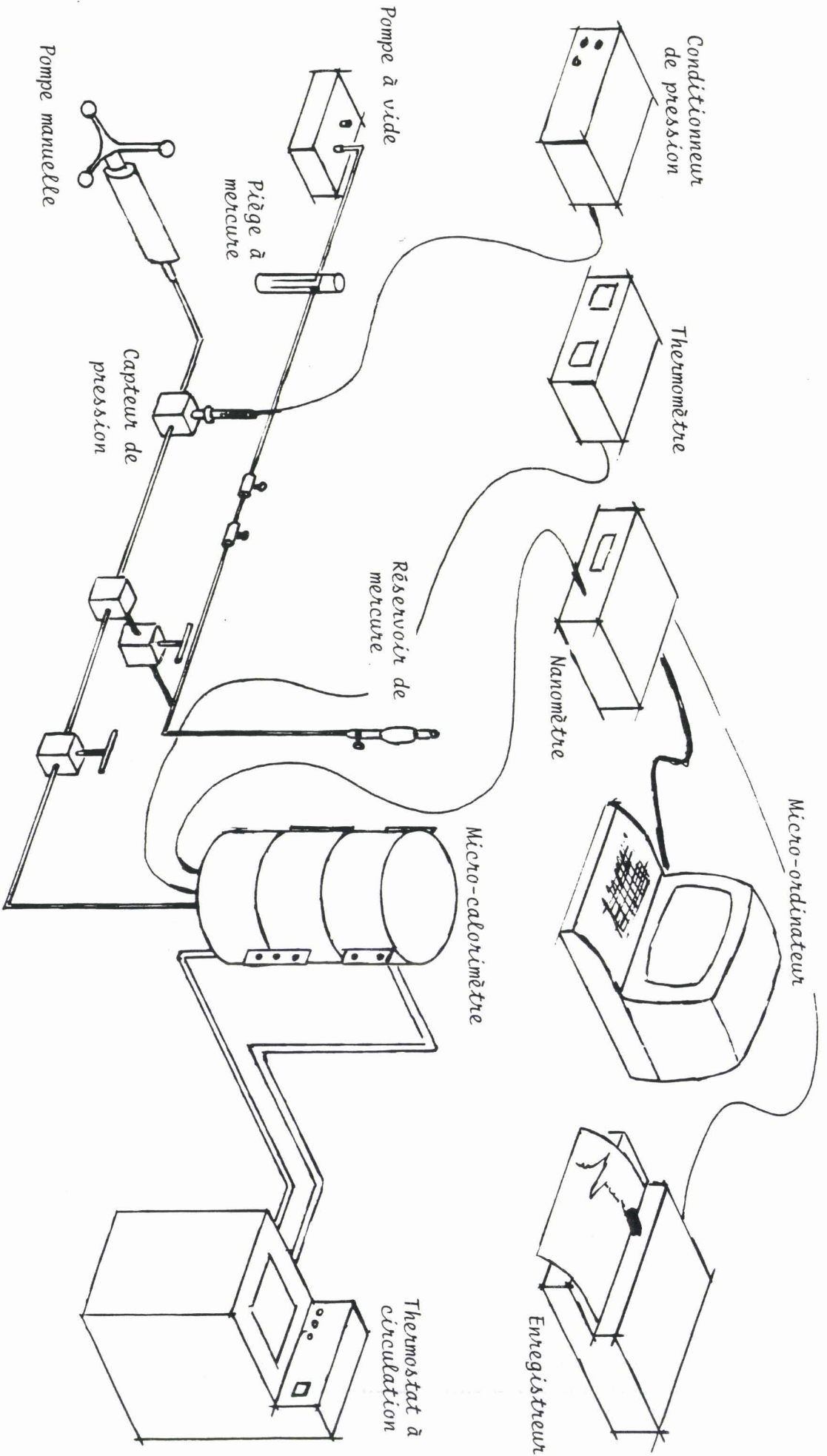


FIGURE 5.11 : Schéma général du montage expérimental pour les mesures piézothermiques.

dont il ne serait pas possible d'estimer la valeur. La vanne n° 1 est ensuite progressivement ouverte et l'effet thermique est ajusté pour une pression ne dépassant pas 25 bars ; la vanne n° 1 est alors refermée. La vanne n° 2 est utilisée pour les effets de détente pour retour sous la pression atmosphérique.

Dans le cas des expérimentations des cristaux liquides, pour chaque isotherme, l'échantillon est comprimé jusqu'à la pression maximale d'étude. Avant de commencer les effets de détente, il convient de laisser la pression se stabiliser dans la canalisation. Des effets de détente successifs sont ensuite effectués jusqu'à retour sous la pression atmosphérique ; loin des transitions, les effets peuvent être importants (de l'ordre de 100 bars) ; au voisinage des transitions il convient d'effectuer les détente comprises entre 10 et 30 bars.

#### IV - CONCLUSION

Un appareillage permettant d'effectuer des mesures piézothermiques a donc été réalisé (Figure 5.11). Les nouveautés par rapport aux montages déjà existants sont l'utilisation d'un nouveau type de régulateur à couches composites et l'emploi d'un montage différentiel pour les piles thermoélectriques du calorimètre. De plus, des cellules haute pression originales ont été réalisées et permettent les études sur des quantités faibles de produit ( $< 20 \text{ mm}^3$ ) compatibles avec les quantités disponibles de cristaux liquides. Enfin, une procédure expérimentale de remplissage des cellules haute pression a été élaborée. L'efficacité de ce nouvel appareillage a été vérifiée ; les résultats expérimentaux sont présentés au chapitre suivant.



*Références du chapitre 5*

- [1] E. Calvet, H. Prat  
"Microcalorimètrie", Massan, Paris (1956)
  
- [2] Etablissements DEPRAT  
13. Bis, Rue Roger Salengro, 59115 Leers (Tél. : 20.02.92.90)
  
- [3] BIOBLOCK Scientific  
13. Plage Simon Vollant, 59800 Lille (Tél. : 20.56.59.20)
  
- [4] KEITHLEY Instrument Sarl  
2. Bis, Rue Léon Blum, B.P. 60, 91121 Palaiseau (Tél. : 60.11.51.56)
  
- [5] NOVA SWILL Sarl  
28. Rue Michel Mur, 77546 Savigny-Le-Temple (Tél. : 64.41.18.48)
  
- [6] TOP INDUSTRIE  
Z.A.E.C. de la Justice, 200 C, Avenue Ampère, B.P. 95,  
77193 Dammarie Les Lys (Tél. : 64.39.69.69)
  
- [7] HARWOOD ENGINEERING COMPANY, INC  
455 South Street  
Walpole, Massachusetts 02081 - 2779 (U.S.A.)



# CHAPITRE 6

## RESULTATS EXPERIMENTAUX





*'La construction des instruments n'est pas le but ultime du physicien ; ce n'est qu'un outil pour la découverte'.*

*H. Cartan*

*(Hommes de Science par M. Schmidt)*

*Ed. Hermann. 1990*



L'objet de ce chapitre est de donner les résultats expérimentaux permettant de prouver l'efficacité de l'appareil mis au point dans notre laboratoire et sa capacité à détecter les transitions faiblement énergétiques sur une faible quantité d'échantillons de mésogènes nouvellement synthétisés.

## I - CARACTERISTIQUES DE L'APPAREILLAGE

Les premières expérimentations ont concerné d'une part la mise en évidence d'effets thermiques avec le nouvel appareillage et la caractérisation des enregistrements obtenus, et d'autre part, la détermination des caractéristiques technologiques du montage calorimétrique. Elles ont été effectuées en utilisant les cellules d'essais associées au montage haute pression d'étalonnage.

### 1) Effets thermiques et thermogrammes

Afin de vérifier le bon fonctionnement de l'appareillage, il suffit de produire un effet de chaleur soit par frottement de la cellule haute pression sur l'enceinte interne, soit par compression ou détente du gaz contenu dans la cellule et de suivre l'évolution du signal à travers la pile thermoélectrique avec l'enregistreur  $X(t)$ . Un exemple obtenu pour une détente de 1 bar sur l'azote gazeux est présenté Figure 6.1. La courbe présente un pic aigu dont la montée brusque apparaît décalée dans le temps par rapport à la production de l'effet, et dont le retour à la ligne de base, plus lent, se fait sensiblement suivant une loi exponentielle décroissante. Cette dernière partie de la courbe peut être décrite par une équation de type

$$E = A e^{-t/\tau}$$

où  $E$  est la tension aux bornes de la pile thermoélectrique,  $A$  une constante qui dépend des caractéristiques de la pile thermoélectrique et de la température et  $\tau$  la constante du temps de l'enceinte interne contenant la cellule haute pression.

Le retour à l'équilibre ( $E \cong 0$ ) est d'autant plus rapide que la constante du temps  $\tau$  est faible. C'est donc la valeur de  $\tau$  qui définit l'aptitude de l'appareil à se mettre rapidement en équilibre de température. Cette constante du temps est déterminée par la relation [1].

$$\tau = \frac{\mathcal{T}}{\ell n 2}$$

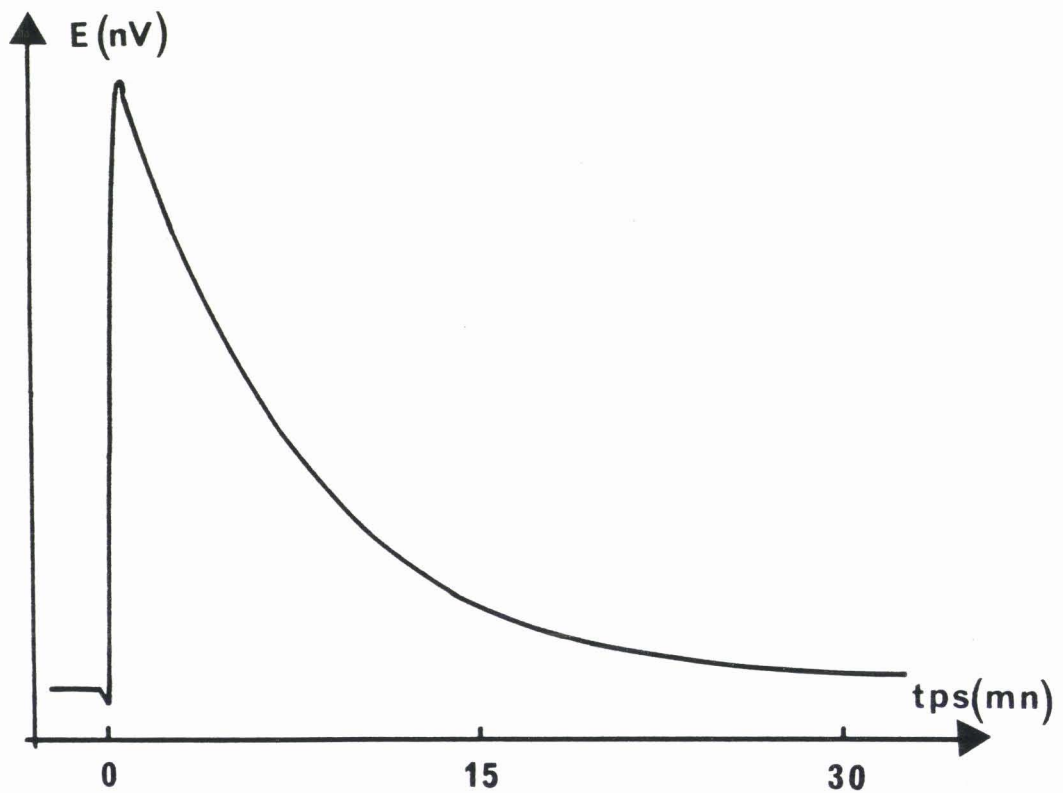


FIGURE 6-1 : Thermogramme obtenu pour une détente de 1,04 bar sur de l'azote gazeux à l'aide de la cellule d'essai ( $100 \text{ mm}^3$ )

où  $T$  est la durée de la demi-déviatiion calculée à partir de la courbe enregistrée. La valeur calculée de  $\tau$  est de l'ordre de 12 minutes.

Le temps de réponse de la cellule est défini par la durée qui sépare le départ de la montée brusque du signal et son maximum atteint sur le thermogramme. Expérimentalement (Figure 6.1) ce temps est de l'ordre de 1,6 minutes.

Le temps de retour à l'équilibre ( $E \cong 0$ ) après un effet thermique ou temps nécessaire pour une mesure est de l'ordre de 30 minutes. C'est un temps de manipulation raisonnable qui permet d'envisager une vingtaine de détentes par jour.

En tenant compte du temps de mise en température de l'installation (compris entre 2 et 4 jours selon la température d'étude), le tracé d'un isotherme pour des pressions atteignant 5000 bars nécessitera donc environ une semaine d'expérimentation. Ceci conduit à un minimum de quatre mois pour le tracé complet d'un diagramme de phase Pression-Température.

Il est utile de souligner que les valeurs données ci-dessus concernent la cellule d'essai. Pour la cellule d'analyse, la constante du temps est de 21 minutes, le temps de réponse de la cellule est de l'ordre de 4,8 minutes et le temps de retour à l'équilibre (30 minutes) est identique à celui correspondant à la cellule d'essai.

## 2) Caractéristiques technologiques du montage calorimétrique

Les caractéristiques qu'il est essentiel de déterminer pour l'ensemble du montage calorimétrique\* (c'est-à-dire microcalorimétrique, régulateur à couches composites et disque chauffant, enceintes isolantes et thermostatées) sont la stabilité, la répétabilité et la sensibilité [1].

### a) *Stabilité*

La stabilité du montage calorimétrique est étudiée par l'enregistrement en fonction du temps de la tension issue de la pile thermoélectrique quand aucun effet thermique n'est produit dans les cellules. Le niveau d'enregistrement étant bas (de l'ordre de quelques nanovolts), de nombreuses perturbations extérieures affectent le zéro expérimental. Plusieurs essais de

---

\* Il est à noter que l'appellation de calorimètre est aussi donnée à l'ensemble du montage calorimétrique.

stabilité ont été entrepris qui ont conduit à diverses améliorations du montage expérimental.

*i) Mise à la masse*

Afin de diminuer les perturbations électriques correspondant à la mise sous tension des divers appareils de mesure, différents éléments du montage susceptibles de produire des capacités électriques, c'est-à-dire bloc thermostatique, couches composites, disque chauffant, cuve, tôle galvanisée et tresse entourant les fils électriques, ont été mis à la masse par un fil fin de faible conductivité thermique.

*ii) Stabilisateur de tension*

L'utilisation d'une tension stabilisée pour l'alimentation électrique des appareils de mesure a permis d'éliminer les perturbations introduites par des stations électriques des bâtiments voisins (effets observés généralement vers 18 h 30).

*iii) Salle protégée*

Afin d'éviter des variations brusques de la température ambiante dues aux courants d'air ou aux rayons solaires, les expériences sont menées dans une salle protégée au sous-sol. Pour supprimer les fluctuations aléatoires dues à l'humidité, le montage du calorimètre et les expérimentations doivent être effectués en atmosphère sèche.

Afin de supprimer le décalage d'environ 12 nV de la ligne de base dû à l'ouverture ou la fermeture du circuit de lumière de la salle, les expérimentations sont toujours effectuées en lumière artificielle.

D'autre part, au cours des expériences, il faut manoeuvrer les divers appareils de manière à éviter les chocs, les vibrations et en général tous les phénomènes producteurs d'énergie mécanique susceptible de se transformer en chaleur.

*iv) Shunts thermiques*

L'utilisation de shunts thermiques fixés aux tubes haute pression des deux cellules et en contact avec les plaques conductrices, coupe la propagation de la chaleur à travers les tubes.

Afin de réduire les échanges de chaleur qu'il peut y avoir entre les cellules et l'atmosphère, l'extrémité du tube de la cellule de référence a été bouchée.

*v) Influence de la sonde platine*

La sonde platine, qui sert à la mesure de la température, est aussi une source de chaleur produite par effet Joule.

La comparaison des deux courbes enregistrées, correspondant respectivement à la mise sous tension de la sonde et puis à l'arrêt de l'alimentation, a montré qu'il y a un décalage entre les deux courbes de l'ordre de 14 nV. Or, nous avons aussi constaté que les fluctuations représentées sur chacune des courbes, à 10 nV près, sont identiques. La sonde platine sous tension produit donc une force électromotrice constante, qui peut être compensée par les contrôles de stabilité sur le nanovoltmètre.

*vi) Influence de parois du microcalorimètre*

Les tests de l'influence de la nature des parois (téflon ou aluminium) sur la stabilité ont été entrepris. Bien que les parois latérales en téflon soient a priori plus adaptées pour diminuer les perturbations latérales, les enregistrements effectués ont permis d'opter pour des parois en aluminium.

*vii) Conclusion*

Finalement, avec toutes les précautions prises, il a été possible d'obtenir une très bonne ligne de base décrivant la stabilité à 55°C durant plusieurs jours. L'enregistrement (Figure 6.2) a duré 63 heures, la dérive maximale est de 50 nV. La plus grande pente mesurée sur l'enregistrement ne dépasse pas 20 nV/40 mn. Ainsi, pour des intervalles de temps de l'ordre des temps de mesure, la ligne de base peut être considérée comme une droite de valeur  $-490 \text{ nV} \pm 10 \text{ nV}$ .

Lorsque le nanovoltmètre est court-circuité sur le fil blindé lié au connecteur qui sert à la mesure des basses tensions, la courbe obtenue est quasiment une droite horizontale d'une valeur -390 nV. La différence de 100 nV par rapport au cas précédent provient des tensions de la pile thermoélectrique et des jonctions électriques ; en supposant que seule la pile thermoélectrique intervient, la différence de 100 nV du montage électrique, correspond à une différence de température de l'ordre de  $10^{-5} \text{°C}$  entre les deux cellules\*.

Le calorimètre est donc bien isolé, le système de couches composites réalise bien son but de régulation et l'isothermie est bien satisfaite.

Il reste à souligner que les amplitudes de fluctuations de la température au niveau du bloc thermostatique sont de l'ordre de  $1/100 \text{°C}$  et sont, comme

---

\*  $E = n \epsilon \Delta T$  où  $E$  est la tension,  $n$  le nombre de thermocouples,  $\epsilon$  le pouvoir thermoélectrique,  $\Delta T$  la différence de température entre les deux cellules.  $\epsilon = 6,7.10^5 \text{ Volt/deg}$ ,  $n = 112$  [1].

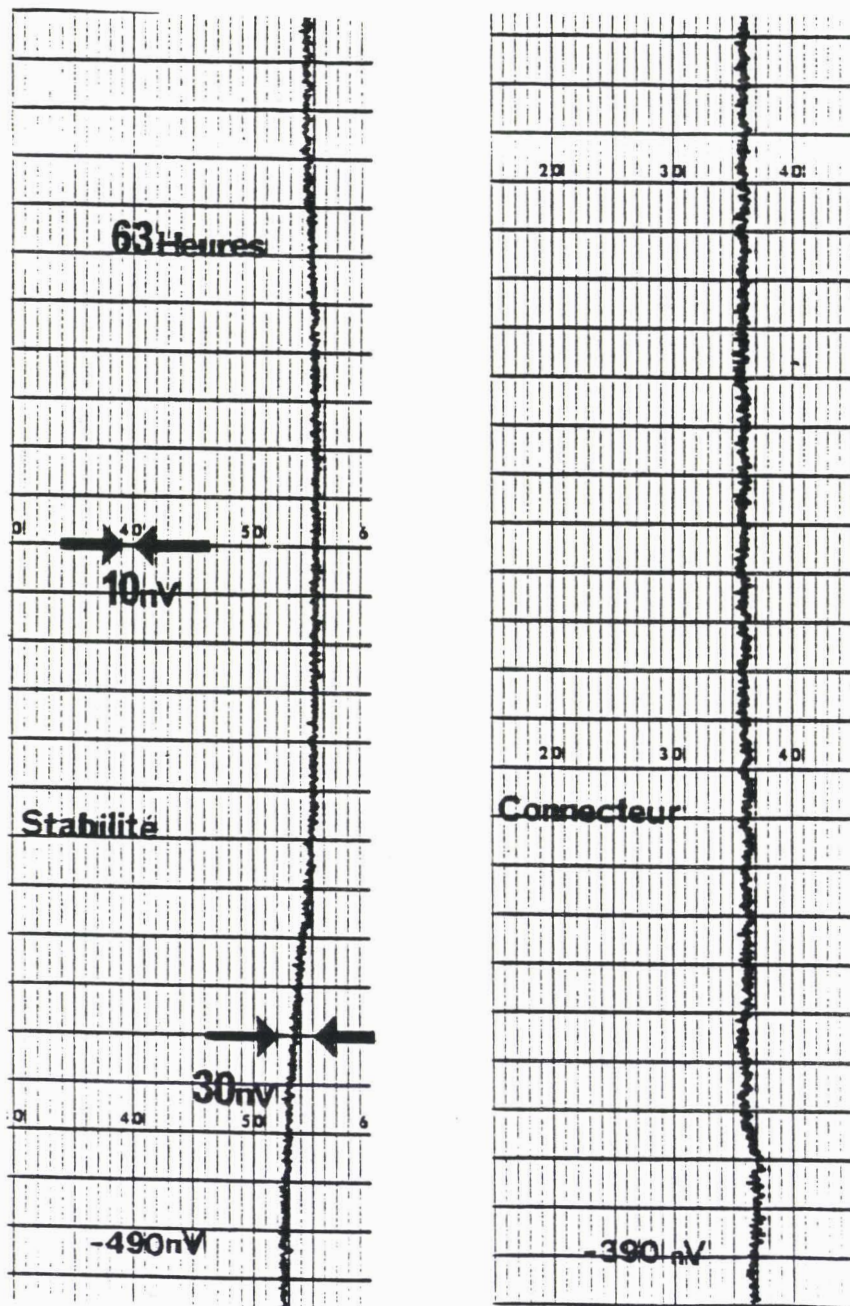


FIGURE 6-2 : Enregistrement donnant la stabilité  
a) du montage thermoélectrique, b) du nanovoltmètre

Conditions : mise à la masse du calorimètre  
tension stabilisée  
manipulation dans une salle protégée  
utilisation de shunts thermiques



prévu, supérieures aux valeurs estimées par le calcul (0,001°C, cf. chapitre 4 - paragraphe III, 3).

### *b) Répétabilité*

Dans les mêmes conditions d'emploi et pour une même puissance développée dans la cellule, si les enregistrements ont toujours la même forme, leur identité n'est pas réalisée.

En effet, pour une même variation  $\Delta P$  (Figure 6.3), le maximum  $M_C$  de la courbe correspondant à un effet de compression est toujours supérieur à celui  $M_D$  obtenu pour la détente. La différence  $\Delta M = M_C - M_D$  diminue au fur et à mesure que  $\Delta P$  diminue.

Ayant observé que le signal détecté dépend entre autre de la vitesse d'écoulement du gaz dans les tubes haute pression, la non réversibilité des effets peut être expliquée par le fait qu'au cours de la compression, l'installation n'ayant pas été purgée, il y a introduction de molécules d'air étrangères aux molécules d'azote.

De plus, les sources de tension parasites citées dans le paragraphe précédent affectent évidemment aussi la fidélité.

Enfin un décalage du zéro expérimental pour tout changement de polarité de l'enregistreur, afin de produire des effets de pression opposés, est toujours observé.

Cependant, pour des effets de pression identiques, en se restreignant à une précision de 1 % sur la mesure, la fidélité est satisfaite.

Rappelons ici qu'ultérieurement seuls sont pris en compte, pour l'étalonnage et l'étude du cristal-liquide, les effets de détente (cf. chapitre 3, paragraphe II, 3).

### *c) Sensibilité*

L'estimation de la valeur de la sensibilité sera abordée au paragraphe suivant (étalonnage) ; ici nous allons nous restreindre à tirer une conclusion qualitative des essais effectués.

Dans le cas de l'enregistrement de la Figure 6.1 obtenu pour une détente d'azote gazeux de 1 bar, l'énergie correspondante, pour un volume de 100 mm<sup>3</sup> de la cellule d'essai, est de l'ordre de 10<sup>-2</sup> Joules. Le maximum de la courbe  $V(t)$  est de 1075 nV ; l'effet thermique produit, bien que très faible, est aisément

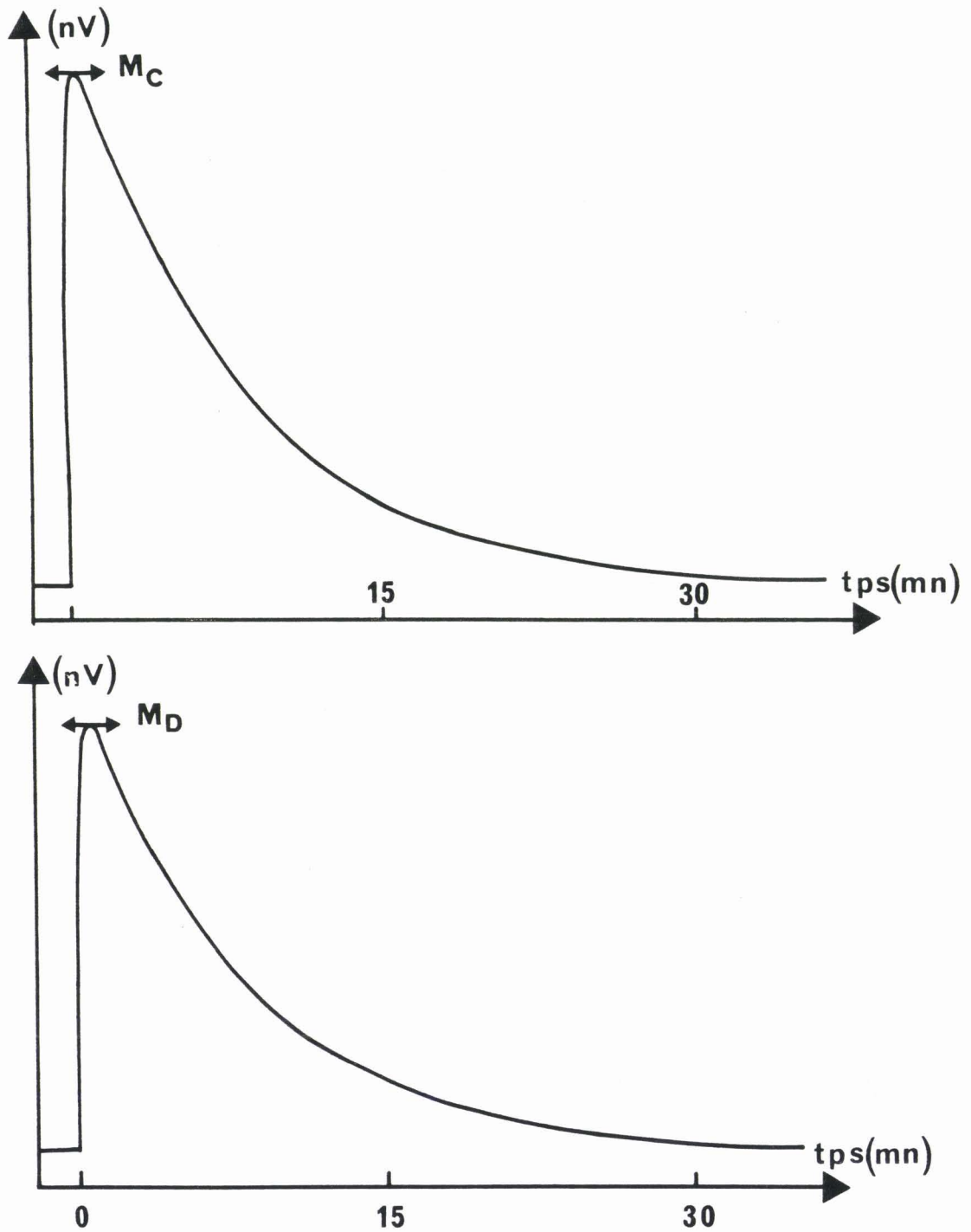


FIGURE 6-3 : Enregistrement  $E(t)$  pour une compression de 26 bars a) et une détente de 26 bars b)

délectable. Comparé à d'autres calorimètres [2], il apparaît que l'appareillage est très sensible.

## II - ETALONNAGE DU MICROCALORIMETRE

### 1) Mesures

L'étalonnage a été entrepris à quatre températures :  $T_1 = 51,3^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 85,7^\circ\text{C}$ ,  $T_3 = 118,9^\circ\text{C}$  et  $T_4 = 163,4^\circ\text{C}$ .

Pour chacune des températures, plusieurs détentees comprises entre 20 et 25 bars ont été effectuées afin d'encadrer la valeur de la grandeur à étalonner.

L'intervalle de temps entre deux lectures de la valeur de la tension affichée sur le nanovoltmètre est de 3,95 secondes. Ce temps est une moyenne déterminée à partir d'une série de chronométrages sur un nombre très important de mesures (500).

Le calcul de la surface sous le thermogramme (annexe 3) est effectué à l'aide de deux méthodes : la méthode du rectangle [3] et la méthode du Simpson [3].

### 2) Résultats

Il a été montré précédemment (cf. chapitre 3, paragraphe III, 3, b) que la grandeur à étalonner,  $\Sigma V_e$ , est donnée par la relation

$$\Sigma V_e = \frac{\int E(t) dt}{\Delta P} = \frac{S_T}{\Delta P}$$

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans les Tableaux de 6.I a) à d), où  $S_T$  représente l'aire de la surface délimitée sous le thermogramme par la méthode du rectangle,  $T_c$  la température de la cellule,  $T_a$  la température de la salle d'expérience et  $\Delta P$  la valeur de la détente.

Les valeurs numériques de  $S_T$  obtenues par les deux méthodes de calcul ne diffèrent que sur le cinquième chiffre significatif.

La courbe donnant la variation de  $\Sigma V_e$  en fonction de la température est présentée Figure 6.4. En première approximation, l'allure de la courbe est donnée par une droite d'équation

a) $T_c = 51,3^\circ\text{C}$			
$T_a$	$\Delta P$	$S_T \cdot 10^4$	$\Sigma V_e \cdot 10^4$
26	24,6	4,1735	0,1696
		4,17	0,169
26,3	24,6	4,0994	0,1666
		4,09	0,166
24,5	20,2	3,5380	0,1751
		3,53	0,174
25,1	24,4	4,3423	0,1779
		4,34	0,177

b) $T_c = 85,7^\circ\text{C}$			
$T_a$	$\Delta P$	$S_T \cdot 10^4$	$\Sigma V_e \cdot 10^4$
25	24,4	3,0064	0,1232
		3,00	0,122
24,2	24,2	3,0060	0,1242
		3,00	0,123
25,2	21,6	2,8271	0,1308
		2,82	0,130
25,5	21,4	2,8031	0,1309
		2,80	0,130
25,2	24,1	3,5742	0,1483
		3,57	0,148

c) $T_c = 118,9^\circ\text{C}$			
$T_a$	$\Delta P$	$S_T \cdot 10^4$	$\Sigma V_e \cdot 10^4$
26,5	24,1	2,8858	0,1197
		2,88	0,119
26,7	23	2,0991	0,0912
		2,09	0,090
26,7	23,8	2,6585	0,1117
		2,65	0,111
25,9	25	3,0570	0,1223
		3,05	0,122

d) $T_c = 163,4^\circ\text{C}$			
$T_a$	$\Delta P$	$S_T \cdot 10^4$	$\Sigma V_e \cdot 10^4$
26,3	24,2	2,7669	0,1143
		2,76	0,114
25,7	23,4	2,8258	0,1207
		2,82	0,120
25,6	24,2	2,8371	0,1172
		2,83	0,116
26	25	2,2775	0,0911
		2,27	0,090
25,1	24,4	2,7038	0,1108
		2,70	0,110
25,1	24,8	2,7472	0,1107
		2,74	0,110

TABLEAU 6-I : Données expérimentales d'étalonnage donnant la grandeur  $\Sigma V_e$  en fonction de la température.

$T_a$  : température de la salle d'expérience en  $^\circ\text{C}$  ,  $T_c$  : température de la cellule d'expérience ,  $\Delta P$  : variation de la pression en bars,  $S_T$  : l'aire de la surface sous le thermogramme (V.s) ,  $\Sigma V_e$  : grandeur d'étalonnage en (V.s/bars).

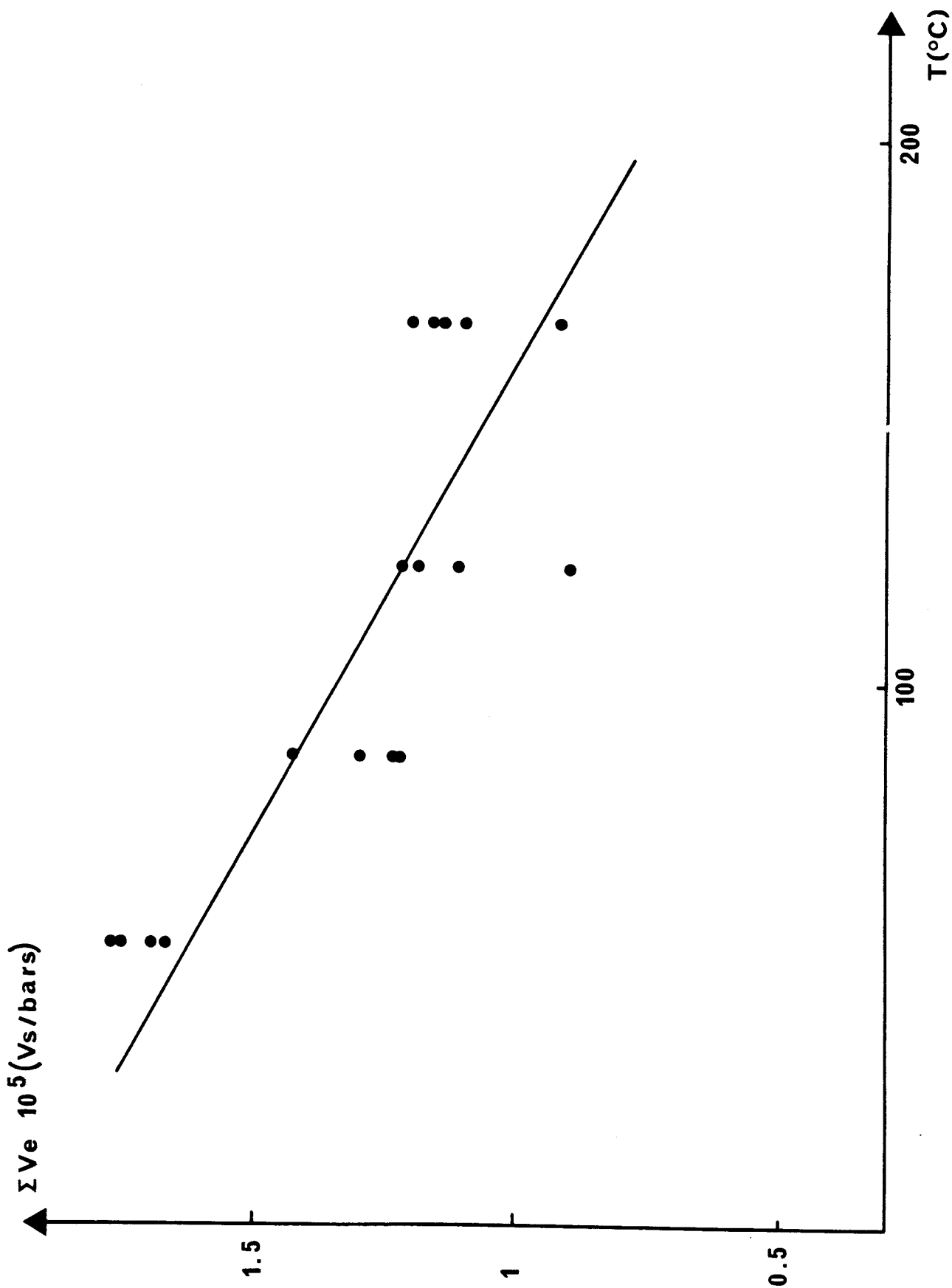


FIGURE 6-4 : Courbe d'étalonnage du microcalorimètre donnant la variation de  $\Sigma V_e$  en fonction de la température

$$\Sigma V_e = a T + b$$

où T est la température en Kelvin. Les coefficients a et b sont déterminés par la méthode des moindres carrés [4] :

$$a = -4,958.10^{-8}$$

$$b = 3,184.10^{-5}$$

### 3) Discussion

Les valeurs calculées pour chacune des températures, certes dispersées, de la grandeur  $\Sigma V_e$  méritent d'être analysées. Ainsi, par exemple à 51,3°C - respectivement 163,4°C - , pour deux effets identiques de pression,  $\Delta P = 24,6$  bars - respectivement 24,2 bars - les valeurs trouvées de  $\Sigma V_e$  ne diffèrent que sur le troisième chiffre significatif. Il suffit donc, à priori, de se contenter de deux chiffres après la virgule sur la valeur de  $\Sigma V_e$  ; dans ce cas, un chiffre après la virgule sur le calcul de l'aire de la surface,  $S_T$ , est suffisant. Cependant, afin de mieux encadrer la courbe d'étalonnage  $\Sigma V_e$  en fonction de la température, il est souhaitable de prendre en compte pour le calcul de  $\Sigma V_e$  et donc de  $S_T$  trois chiffres significatifs.

Pour une valeur donnée de la température, la dispersion des valeurs expérimentales de  $\Sigma V_e$  est faible ; elle est au maximum de l'ordre de  $0,011 \cdot 10^{-4}$  à 51,3°C et augmente avec la température ( $0,030 \cdot 10^{-4}$  à 163,4°C). Ceci peut être expliqué tout d'abord par l'évolution continue de la ligne de base pendant les mesures ou par les fluctuations de la température ambiante dans la salle. D'autre part, le retour à l'équilibre pouvant ne pas être totalement atteint lorsque l'arrêt du stockage des valeurs de tension a été effectué. Un nouvel étalonnage, avec des temps de manipulation supérieurs et à température constante dans la salle, serait sans doute très utile. Cependant, les objectifs étant la vérification du bon fonctionnement de l'appareil et l'application à la détection d'une transition de phase d'un cristal-liquide, nous nous sommes limités ici à un étalonnage préliminaire. Nous avons donc simplement utilisé pour  $\Sigma V_e$  les valeurs moyennes données par l'équation de la droite du paragraphe précédent.

La pente de la courbe d'étalonnage étant négative, entraîne que la sensibilité décroît avec la température.

La dispersion des points autour de la droite est caractérisée par le coefficient de corrélation [4]  $r = 0,8205$ .

L'écart type sur la pente est donné par la relation suivante

$$\frac{\sigma_a}{a} = \sqrt{\frac{1}{p-2} \left( \frac{1}{r^2} - 1 \right)} = 0,1689$$

où  $p = 19$  le nombre de points de mesure.

La dispersion des valeurs expérimentales de  $\Sigma V_e$  par rapport à la droite calculée est donc importante (de l'ordre de 17 % au maximum).

A 51,3°C, la moyenne sur les quatre détente, de  $\Sigma V_e$  est égale à  $1,6738 \cdot 10^{-5}$  (Vs/bars) ; pour un volume de  $10 \text{ mm}^3$ , la sensibilité de notre microcalorimètre est  $\Sigma = 1,6738 \cdot 10^{-2} \text{ V/Watt}$ . Pour le calorimètre existant à Paris [5] à une température de 47,09°C, la sensibilité est  $\Sigma' = 6,5461 \cdot 10^{-2} \text{ V/Watt}$  ; soit un rapport

$$\frac{\Sigma'}{\Sigma} = 3,9$$

qui montre que notre microcalorimètre est quatre fois moins sensible. Ce résultat était attendu puisque le nombre de thermocouples est pour notre appareillage,

$n = 112$ , très inférieur à celui utilisé au Laboratoire de Chime-Physique :  $n' = 496$ .

Le rapport des nombres de thermocouples

$$\frac{n'}{n} = 4,4$$

est ainsi comparable à celui des sensibilités.

Il est à noter enfin que l'intervalle de temps entre deux lectures successives de la tension pourrait être augmenté sensiblement ( $\cong 12 \text{ sec}$ ) sans affecter les valeurs numériques obtenues pour  $S_T$ , ce qui permet de diminuer fortement la dimension des tableaux dans la mémoire de l'ordinateur.

### III - APPLICATION A UN CRISTAL LIQUIDE

L'objectif de l'étude expérimentale est uniquement de montrer l'efficacité de l'appareillage dans la détection sous pression sur de petits échantillons des transitions très faiblement énergétiques qui apparaissent dans le cas des phénomènes de rentrance.

### 1) Composé étudié

Les applications aux cristaux-liquides ont été effectuées sur le p-octylbenzoate de p-cyanobenzoyloxyphényle (C8BCBOP) de formule chimique



dont la séquence de phase et les températures des transitions (°C) sous la pression atmosphérique sont [6]

K      126      S<sub>A1</sub>      142      N<sub>re</sub>      162      S<sub>Ad</sub>      183      N      228      I

Ce composé est intéressant à plusieurs titres : d'une part, il présente une séquence de phase rentrante originale ; d'autre part, les transitions N<sub>re</sub> - S<sub>Ad</sub> - N sont très faiblement énergétiques et de plus, aucune étude sous pression n'a été entreprise sur ce composé à ce jour. Seul est envisagé ultérieurement le cas de la transition N<sub>re</sub> - S<sub>Ad</sub>, qui n'a jamais été étudié par analyse piézothermique.

Notons enfin que ce composé est l'un des éléments d'une série chimique de mésogènes à molécule fortement polaire dont l'étude par analyse piézothermique est envisagée ultérieurement dans le but de mieux comprendre l'importance de la pression sur l'apparition et la disparition des phases rentrantes.

### 2) Résultats

Deux isothermes ont été étudiées : la première isotherme à 162,7°C qui est très proche de la température de la transition N<sub>re</sub> - S<sub>Ad</sub> sous la pression atmosphérique, la seconde à 167,8°C.

Pour chaque isotherme, l'échantillon est comprimé jusqu'à environ 1000 bars, puis soumis à une série de détentes par palier de l'ordre de 100 bars loin de la transition et de l'ordre de 25 bars à proximité de celle-ci.

Un exemple de thermogramme obtenu pour l'isotherme 162,7°C lors d'une détente de 62 bars est donné (Figure 6.5). Le calcul de l'aire de la surface S<sub>T</sub> de ce thermogramme, l'utilisation de la relation donnant  $\alpha$  en fonction de  $\Delta P$  (équation 3.6) et la valeur de  $\Sigma V_e$  donnée par l'étalonnage (équation 3.5) mènent à la détermination de  $\alpha$  pour une pression donnée (pression du début de la détente).



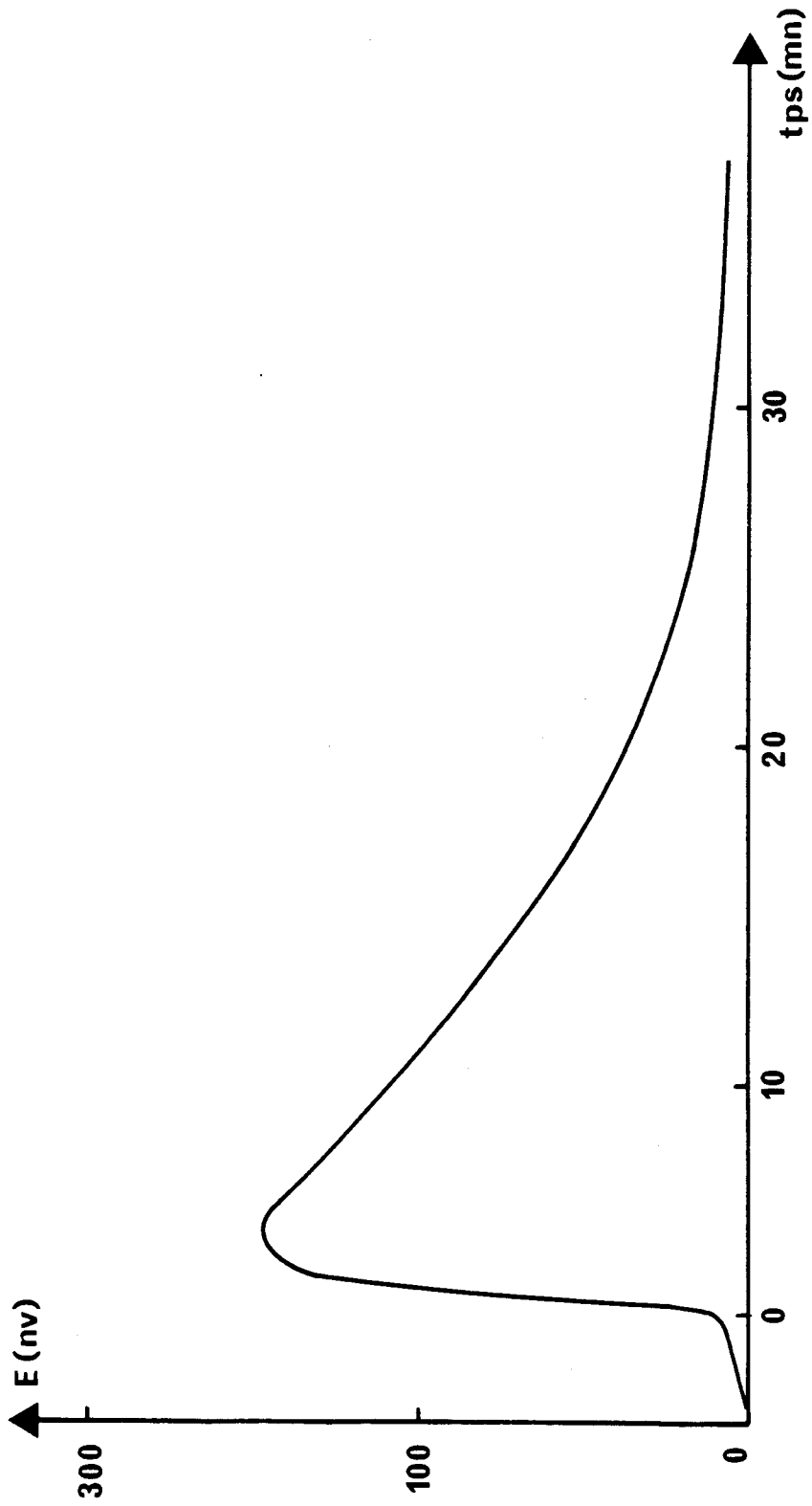


FIGURE 6-5 : Thermogramme obtenu pour l'isotherme 162,7°C lors d'une détente de 62 bars sur le C8BCBOP

Les tableaux 6.II a) et b) rassemblent les résultats de nos mesures ( $P_i$  : pression initiale et  $P_f$  : pression finale,  $\Delta P$  : variation de pression) et des calculs ( $S_T$  : surface sous le thermogramme,  $\alpha$  : coefficient de dilatation thermique) effectués pour les différentes températures étudiées.

Les figures 6.6 et 6.7 représentent la variation du coefficient de dilatation isobare  $\alpha$  en fonction de la pression  $P$  respectivement pour les deux températures d'études. Les deux courbes présentent une anomalie à la transition  $N_{re} - S_A$  qui devient moins accentuée lorsqu'on augmente la température.

Le tracé de  $\alpha = f(P)$  permet donc de connaître les deux pressions de transition,  $P_{tr}$ , correspondant pour les températures d'expérience :  $P_{tr} = 38$  bars à  $162,7^\circ\text{C}$  et  $P_{tr} = 375$  bars à  $167,8^\circ\text{C}$ . Leur report dans un diagramme de phase Pression-Température (Figure 6.8) permet de tracer une portion de la courbe d'équilibre entre les phases nématique rentrante et smectique A.

Parallèlement aux analyses piézothermiques, une étude de ce composé par l'Analyse Enthalpique Différentielle (D.S.C 7 Perkin Elmer) a été menée, afin de comparer les deux méthodes.

Les figures 6.9 et 6.10 donnent les enregistrements obtenus pour une vitesse de chauffage de  $2^\circ\text{C}/\text{mn}$  sur un échantillon de 8,7 mg. Aucune des deux transitions  $N_{re} - S_{Ad}$  et  $S_{Ad} - N$  n'est détectée par l'A.E.D.

Le tableau 6.III résume les caractéristiques obtenues par la méthode optique effectuée par N.H. Tinh et par l'A.E.D. du composé étudié.

### 3) Discussion

Quelque soit le thermogramme obtenu (exemple : Figure 6.5), le temps de retour à l'équilibre après chaque effet de pression est de 30 minutes ; il est donc inférieur au temps nécessaire aux expérimentations effectuées par R. Shashidhar et coll [7] sur la transition  $N-S_A$  du composé 4'-n-octyloxy-4-cyanobiphényle (80CB).

Les expériences entreprises par R. Shashidhar ont été effectuées sur un échantillon (80CB) de  $1500 \text{ mm}^3$  sous une pression de 1000 bars. Nos mesures, effectuées aussi sous une pression de 1000 bars, ont été portées sur un volume efficace de  $10 \text{ mm}^3$ . Les courbes  $\alpha(P)$  (Figures 6.6 et 6.7) obtenues, montrent que la méthode et l'appareillage conviennent donc pour étudier les transitions très faiblement énergétiques sur de petites quantités de produit. De plus, la méthode s'avère sensible comme le montre la comparaison avec les résultats de l'analyse enthalpique différentielle.

$P_i$ (bars)	$P_f$ (bars)	$\Delta P$ (bars)	$S_T \cdot 10^{-4}$ (V.s)	$\alpha \cdot 10^{-4}$ (K <sup>-1</sup> )
1108	1013	95	2,80	6,62
1013	917	96	2,80	6,56
917	810	107	3,21	6,74
810	712	98	2,81	6,44
712	614	98	3,02	6,93
615	517	98	2,98	6,83
518	408	110	3,19	6,52
415	315	100	3,16	7,10
315	209	106	3,22	6,83
210	107	103	3,32	7,25
163	102	61	2,61	9,62
102	74	28	1,56	12,53
75	49	26	1,49	12,89
50	25	25	1,59	14,30
30	18	12	0,53	9,61

a)  $T_c = 162,7^\circ\text{C}$  ,  $\Sigma V_e = 1,02 \cdot 10^{-5}$  (V.s/bars)

$P_i$ (bars)	$P_f$ (bars)	$\Delta P$ (bars)	$S_T \cdot 10^{-4}$ (V.s)	$\alpha \cdot 10^{-4}$ (K <sup>-1</sup> )
819	710	109	3,74	7,80
614	522	92	3,29	8,13
520	432	88	3,40	8,78
433	330	103	4,31	9,51
330	231	99	3,91	8,98
232	133	99	3,95	9,07
88	43	45	1,82	9,19

b)  $T_c = 167,8^\circ\text{C}$  ,  $\Sigma V_e = 0,997 \cdot 10^{-5}$  (V.s/bars)

TABLEAU 6-II : Données expérimentales obtenues sur le *p*-octylbenzoates *p*-cyanobenzoyloxyphenyl (C8BCBOP) pour les isothermes 162,7°C et 167,8°C.

$P_i$  = pression initiale,  $P_f$  = pression finale,  $\Delta P = P_i - P_f$  : détente,  
 $S_T$  : l'aire de la surface sous le thermogramme,  $\alpha$  = le coefficient de dilatation isobare correspondant à la valeur de  $P_i$ .

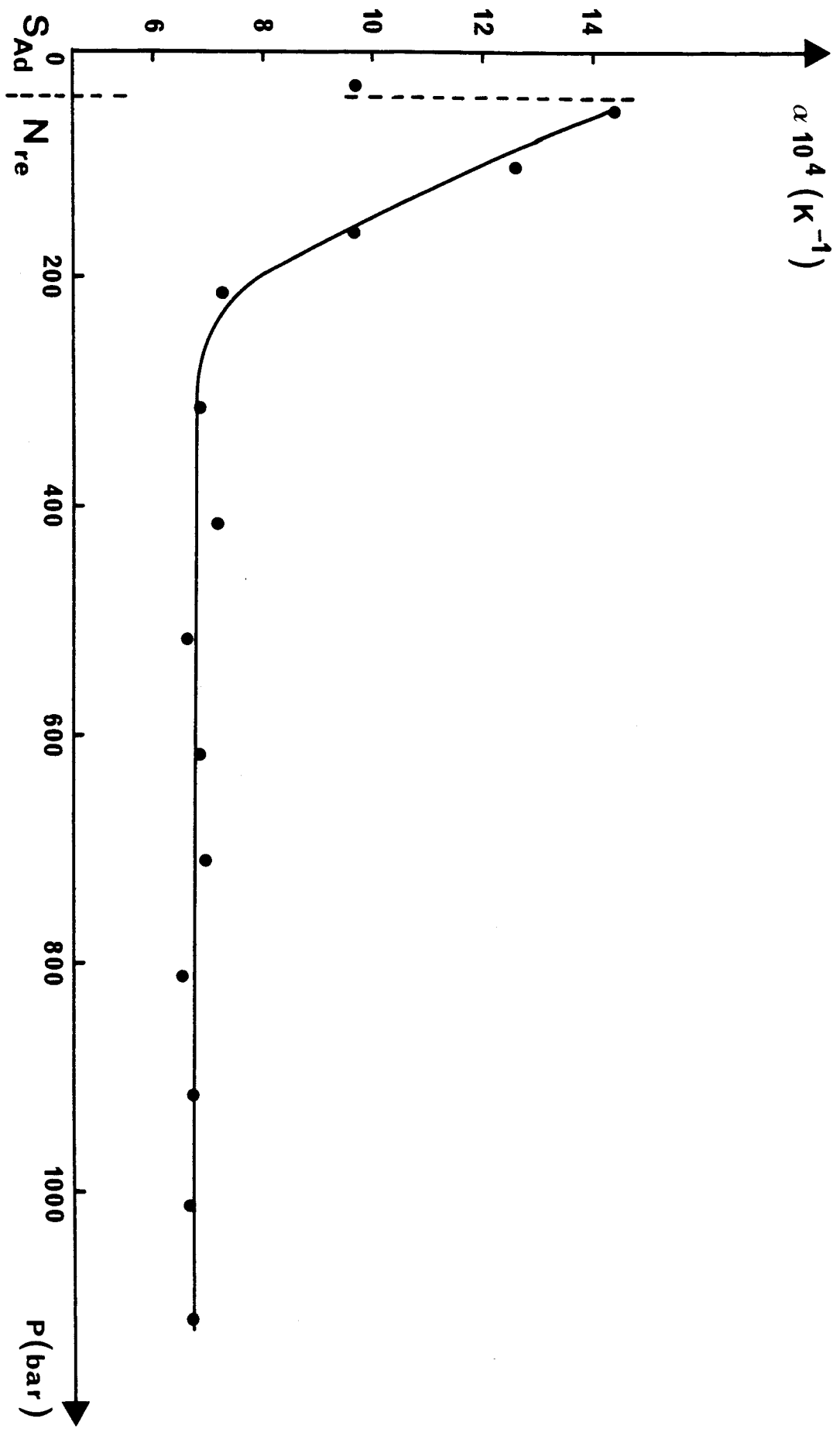


FIGURE 6-6 : Variation du coefficient de dilatation  $\alpha$  en fonction de la pression du C8BCBOP à 162,7°C

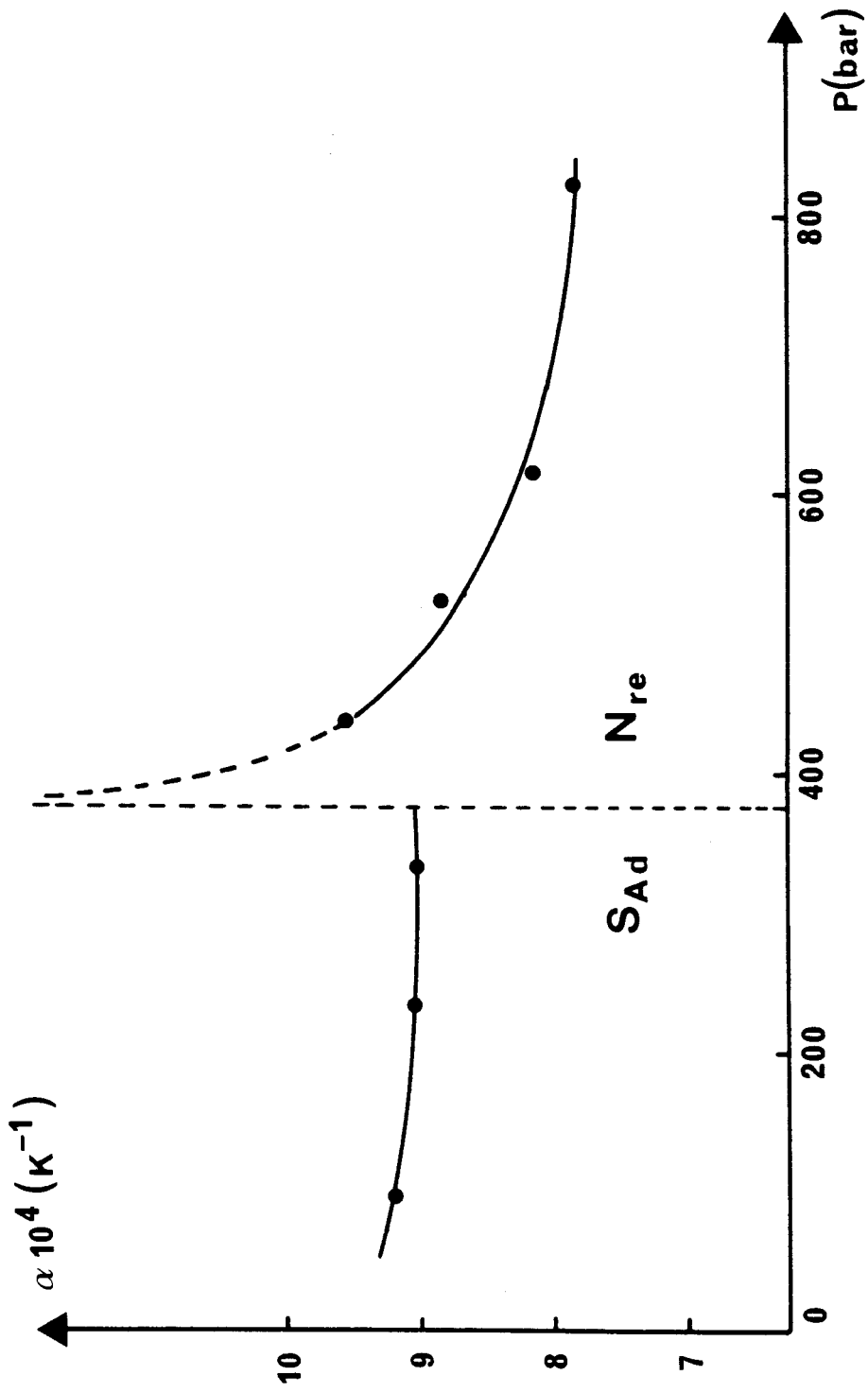


FIGURE 6-7 : Variation du coefficient de dilatation  $\alpha$  en fonction de la pression du C8BCBOP à 167,8°C

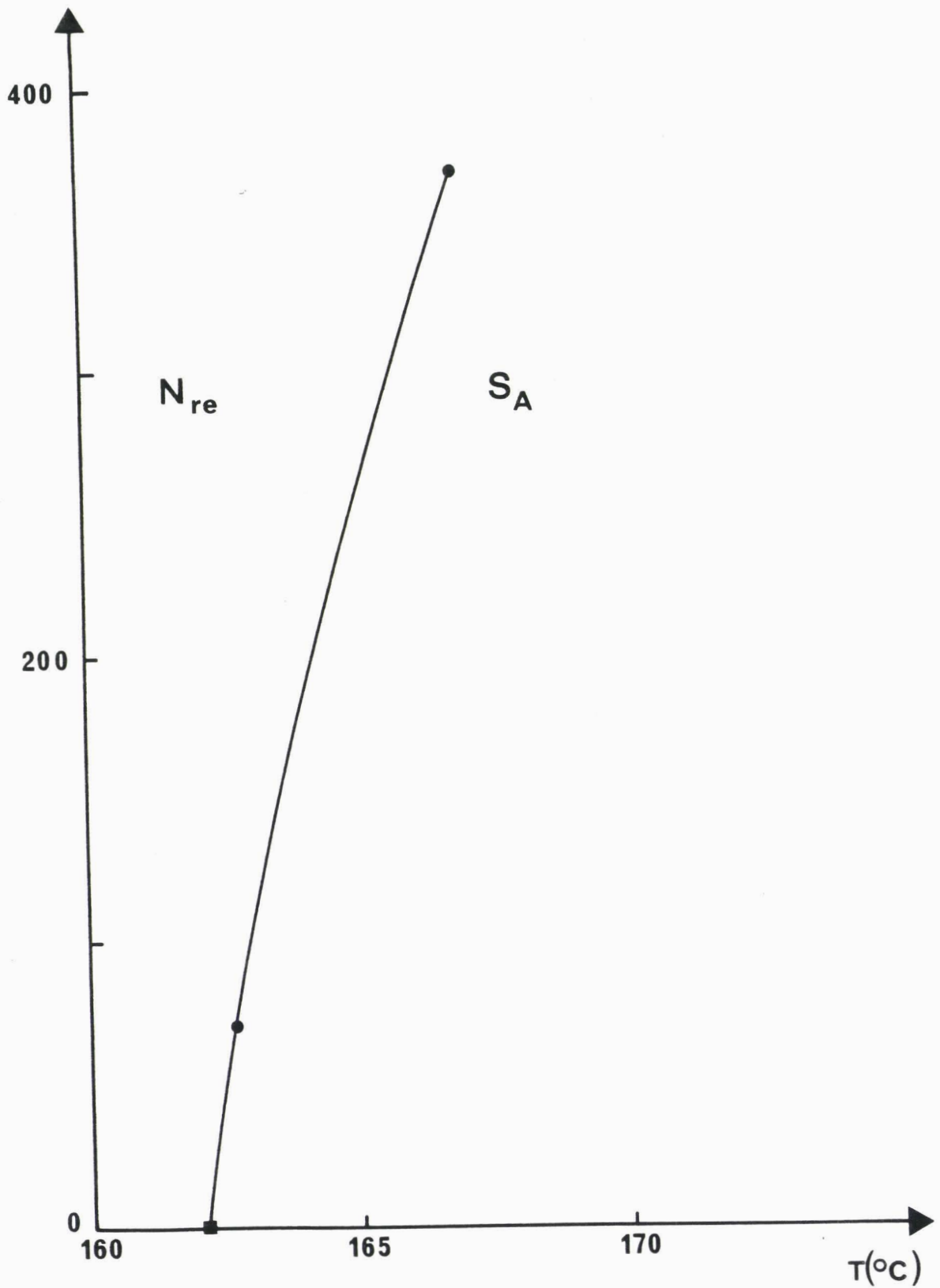


FIGURE 6-8 : Diagramme de phase Pression-Température de C8BCBOP

● Analyse piézothermique

■ Méthode optique (Nguyen Huu Tinh)

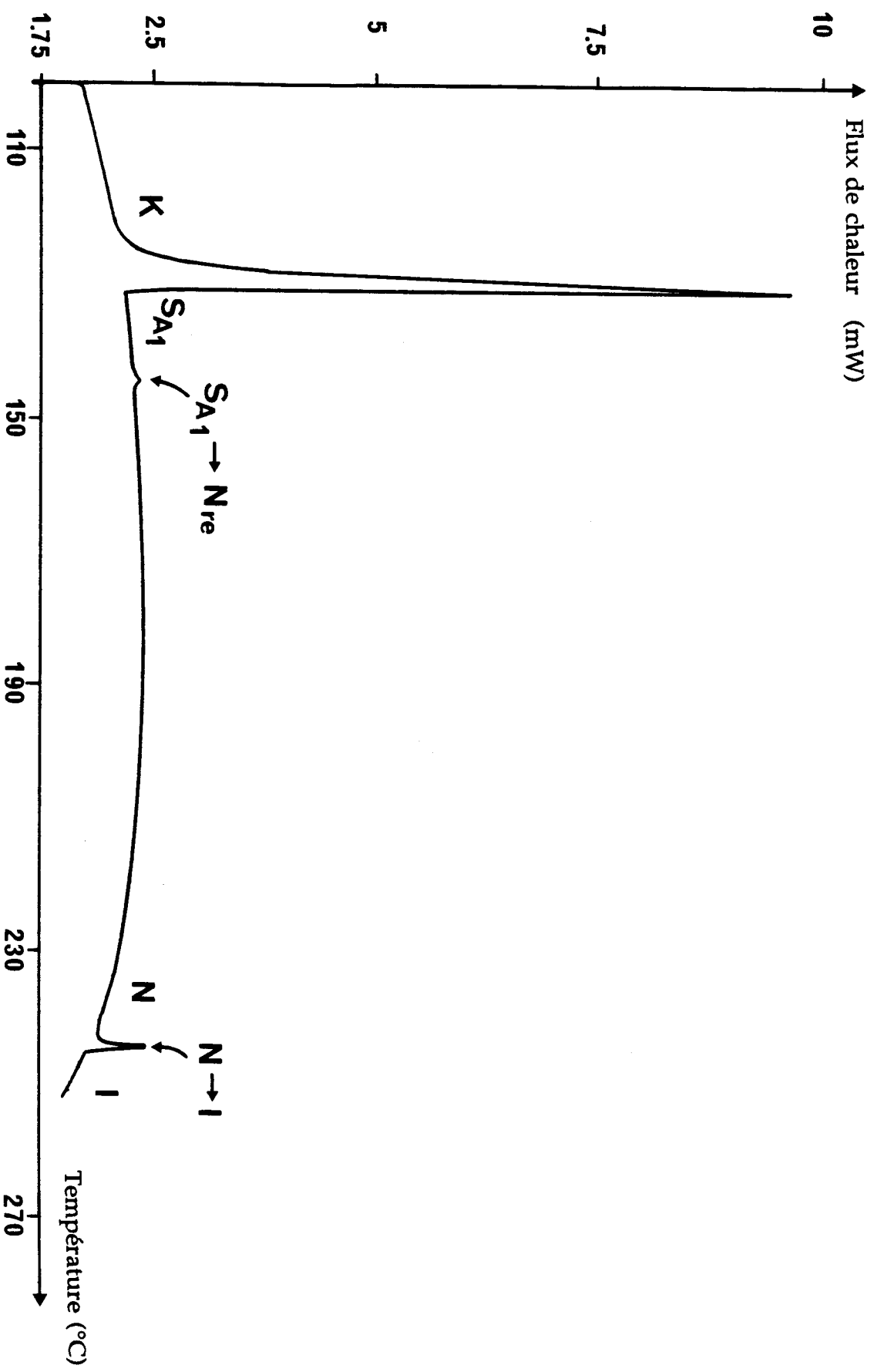


FIGURE 6-9 : Thermogramme d'Analyse Enthalpique Différentielle obtenu pour C8BCBOP (masse : 8,7 mg)

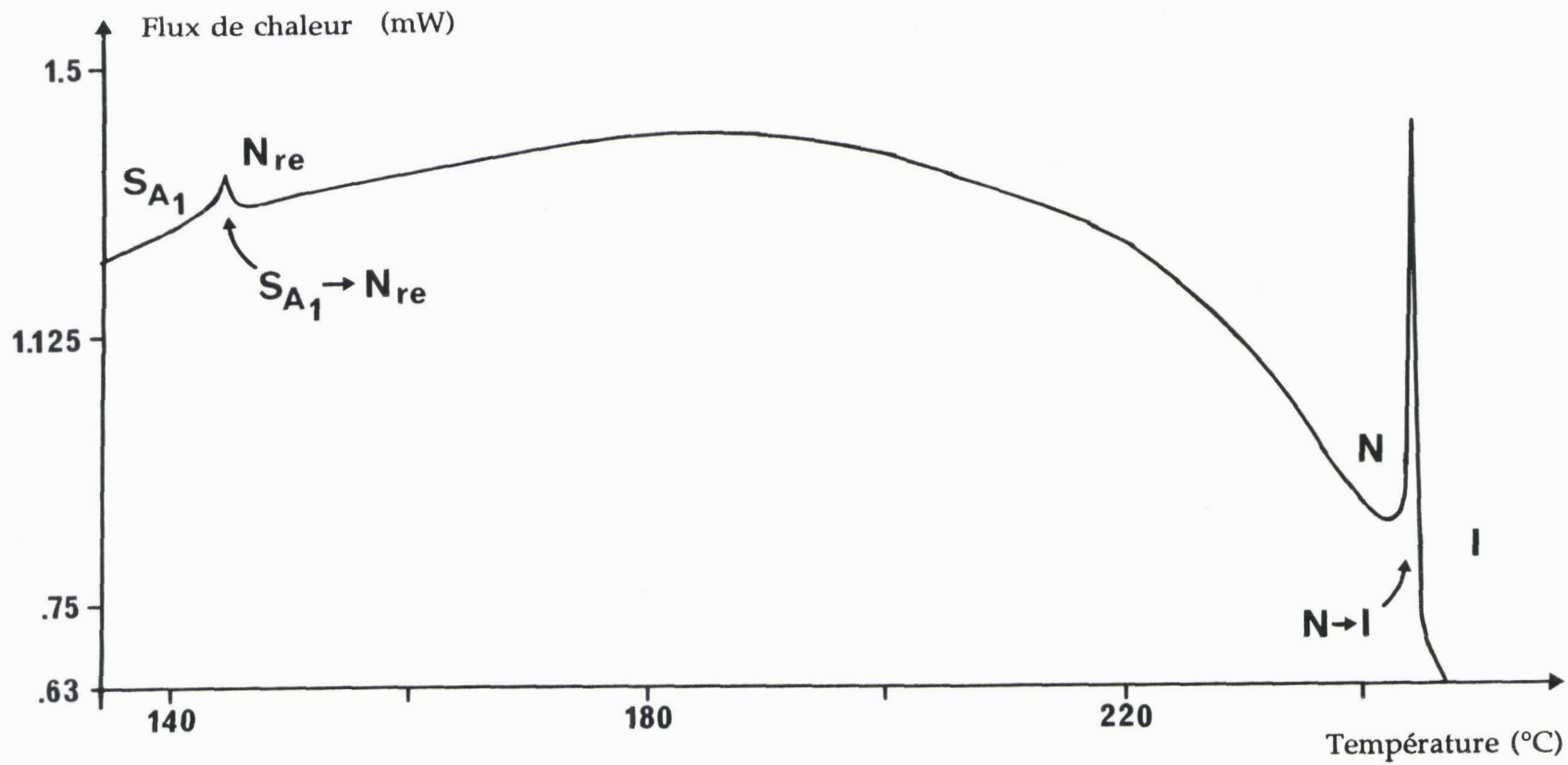


FIGURE 6-10 : Agrandissement du thermogramme d'Analyse Enthalpique Différentielle de la figure 6.9 obtenu pour le C8BCBOP



Méthode	phases	K	S <sub>A</sub>	N	S <sub>A</sub>	N	I	ref.
optique	T(°C)	. 162	. 142	. 162	. 183	. 238	.	6
A.E.D.	T(°C)	. 123,2	. 138,3	.	-	- 238,8	.	
	ΔH	. 5,496	. 0,046	.	(*)	(*) 0,217	.	

(\*) : aucune énergie correspondante à ces transitions n'a pu être mise en évidence par analyse enthalpique différentielle.

TABLEAU 6-III : *Température et enthalpies de transitions sous la pression atmosphérique du C8BCBOP.*

Bien qu'aucun signal ne soit détecté par l'A.E.D., les courbes  $\alpha(P)$  montrent que la transition  $N_{re} - S_{Ad}$  n'est pas purement du second ordre mais peut-être qualifiée de très faiblement du premier ordre.

Les courbes  $\alpha(P)$  présentent une anomalie à la transition qui diminue avec l'augmentation de la température ; ce résultat est en bon accord avec celui trouvé par R. Shashidhar sur la transition  $N - S_A$  du composé 80CB.

Les valeurs de  $\alpha$  en phase  $N_{re}$  sont respectivement de l'ordre de  $8.10^{-4} K^{-1}$  et de  $10.10^{-4} K^{-1}$  pour les isothermes étudiées. Elles sont en concordance avec les valeurs de la littérature [7,8].

Compte-tenu de la relation de Clapeyron et de la forme de la courbe  $P(T)$  obtenue (Figure 6.8) qui montre que la pente  $\frac{dP}{dT}$  diminue, l'énergie de transition diminue plus vite que la variation du volume à la transition le long de cette courbe d'équilibre. Ceci explique d'ailleurs la diminution de l'anomalie à la transition en augmentant la température, observée sur les courbes  $\alpha(P)$ .

#### IV - CONCLUSION

Les différentes améliorations apportées au calorimètre, au cours de sa mise au point, ont permis d'obtenir une très bonne stabilité de la ligne de base, durant plusieurs jours à  $55^\circ C$ . Ceci a conduit à conclure d'une part que le régulateur à couches composites réalise bien son but de régulation, laquelle est de l'ordre de  $0,01^\circ C$  déterminée expérimentalement ; d'autre part que l'isothermie est satisfaite et le calorimètre est bien isolé des fluctuations thermiques.

L'enregistrement obtenu pour une détente de gaz de 1 bar, sur un volume de  $100 \text{ mm}^3$  d'une cellule d'essai, montre que le calorimètre est très sensible puisque l'effet produit, bien que très faible, était aisément détectable.

Les études d'étalonnage sur les cellules d'analyse ont permis de déterminer la valeur de la sensibilité qui est, compte-tenu du nombre de thermocouples utilisés, comparable à celle du calorimètre disponible à Paris.

Les différentes valeurs numériques de la grandeur à étalonner,  $\Sigma V_e$ , suggèrent une restriction à trois chiffres significatifs sur le calcul de l'aire de la surface sous le thermogramme,  $S_T$ , et de la grandeur  $\Sigma V_e$ .

Une meilleure précision sur la mesure pourrait être obtenue par une diminution sensible de la grande dispersion des valeurs de  $\Sigma V_e$  pour les hautes températures, en attendant le temps nécessaire pour avoir une bonne ligne de base et en travaillant à température constante dans la salle d'expérience.

*Références du Chapitre 6*

- [1] E. Calvet, H. Prat  
Microcalorimètre, Masson Paris (1956).
  
- [2] P. Pruzan  
Thèse, Paris VI (1984).
  
- [3] A. Reverchon, M. Ducamp  
Mathématiques sur micro-ordinateur  
Eyrolles (1986).
  
- [4] P. Pinard, G. Vincent  
Mesures (1988) 79.
  
- [5] C. Alba  
Thèse, Paris VI (1984).
  
- [6] Nguyen Huu Tinh  
J. de Chim. Phys. 80 (1983) 83.
  
- [7] R. Shashidhar, L. Terminassian, B.R. Ratna, A.N. Kalkura  
J. Phys. Lett. 43 (1982) 239.
  
- [8] A. Beguin, J. Billard, F. Bonamy, J.M. Buisine, P. Cuvelier, J.C. Dubois,  
P. Le Barny  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 115 (1984).

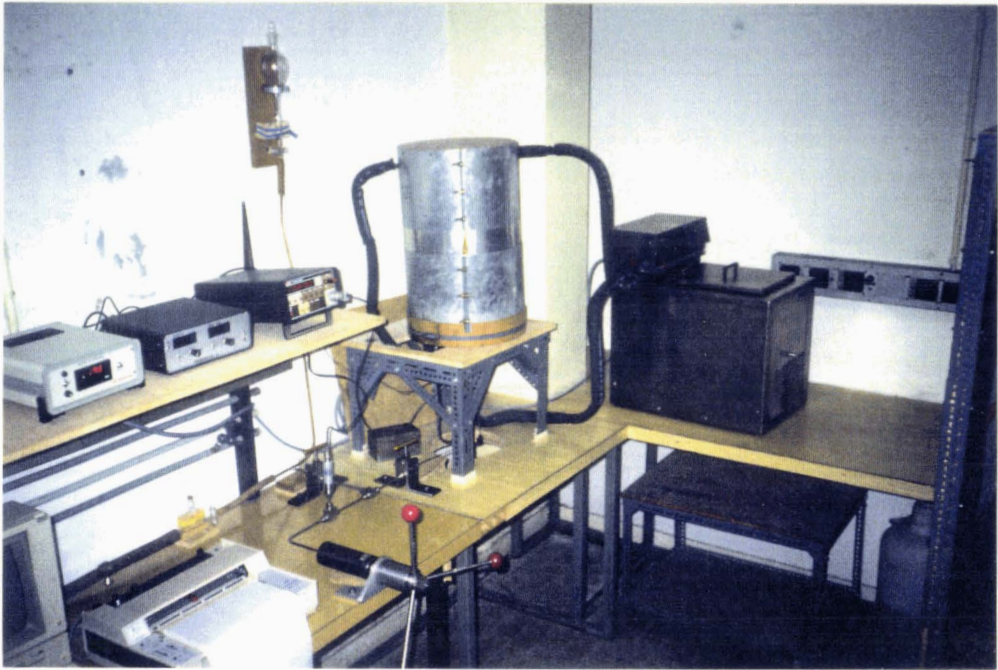


# CONCLUSION



*'On a pu voir assez, au cours de cet exposé, combien nos connaissances sont encore imparfaites et limitées et combien il reste à faire'.*

*G. Friedel  
(Les états mésomorphes de la matière)  
Annales de Physique 1922.*



*Calorimètre à flux thermique à couches composites utilisé pour l'analyse piézothermique des transitions de phase dans les cristaux liquides.*



Dans le cas des cristaux liquides, l'introduction de la pression comme paramètre d'étude s'est déjà révélée intéressante dans la mise en évidence des comportements de phases originaux, telles que l'existence de points tricritiques et polycritiques ou de séquence de phases rentrantes. Cependant, peu d'études sous pression de ces comportements originaux, compte tenu de la difficulté technique de l'utilisation du paramètre pression, ont été entreprises ; et seuls quelques diagrammes de phase Pression- Température ont pu être déterminés en totalité, en particulier, dans le cas de phénomènes de double ou de triple rentrance.

Pour rendre compte et prévoir les diagrammes de phase Pression - Température de cristaux liquides présentant des phénomènes de double rentrance, un développement à l'ordre trois en fonction de la température et de la pression de la différence d'énergie de Gibbs entre deux phases successives convient. Il permet de calculer l'évolution de la variation des différents coefficients et paramètres thermodynamiques à la transition le long des courbes d'équilibre et de déterminer l'allure des diagrammes de phase à trois dimensions P-V-T et P-S-T.

L'étude critique des différentes méthodes usuelles d'analyse des transitions de phase des mésogènes sous pression a montré qu'elles ne sont pas adaptées à l'étude des transitions faiblement énergétiques sur une faible quantité de produit. Cependant, parmi les méthodes moins usuelles, l'analyse piézo-thermique, qui consiste à mesurer la chaleur dégagée ou absorbée à la suite d'une variation de pression par un échantillon enfermé dans une cellule haute pression dans des conditions isothermes convient. Cette méthode qui a été mise au point pour l'étude du comportement des liquides simples avait déjà permis la mise en évidence de la transition  $S_A - N_{re}$  mais sur 1500 mg de produit. Il a fallu donc mettre au point un nouvel appareil adapté à l'étude des mésogènes. Un microcalorimètre à flux thermique à couches composites a été mis au point en collaboration avec le laboratoire de Chimie Physique de l'Institut Pierre et Marie Curie. Il est constitué essentiellement de deux enceintes internes reliées par l'intermédiaire de piles thermoélectriques (montage différentiel) à un bloc thermostatique et d'un régulateur thermique composé d'un disque chauffant surmonté de trois couches composites, constituées de disques alternativement isolants et conducteurs.

Les performances du nouveau montage ont été déterminées. Comparé aux résultats obtenus avec d'autres calorimètres, il apparaît que notre appareillage est beaucoup plus stable, et donc la précision sur la mesure sera meilleure, et que les temps de manipulation sont très nettement diminués.

L'étude sur  $10 \text{ mm}^3$  d'un cristal - liquide, p-octylbenzoates de p-cyano-benzoyloxyphényle, présentant une séquence rentrante et dont la transition  $N_{re} - S_{A_d}$  est très faiblement énergétique a été entreprise pour deux isothermes :  $162,7^\circ\text{C}$ , proche de la température de transition  $S_{A_d} - N_{re}$  sous pression atmosphérique, et à  $167,8^\circ\text{C}$ . La courbe  $\alpha(P)$  à  $162,7^\circ\text{C}$  montre une nette anomalie à la transition, qui devient moins accentuée pour des températures supérieures, fait observé sur la courbe  $\alpha(P)$  à  $167,8^\circ\text{C}$ . Ainsi en augmentant la température, l'énergie de transition  $N_{re} - S_{A_d}$  décroît et la transition devient de plus en plus très faiblement énergétique.

Bien que l'étude d'analyse enthalpique différentielle ne détecte pas la transition  $N_{re} - S_{A_d}$ , les études piézothermiques montrent que cette transition n'est pas purement du second ordre, mais peut être qualifiée de très faiblement du premier ordre. La portion du diagramme de phase Pression - Température correspondant à cette transition a été déterminée. La méthode piézothermique s'avère donc sensible et l'appareillage que nous avons mis au point, bien adapté pour étudier les transitions très faiblement énergétiques des cristaux liquides sur de très petites quantités de produit.

Ultérieurement, des études par analyse piézothermique de ce composé seront poursuivies et étendues aux autres termes de la série chimique dans le but de déterminer leurs diagrammes de phase Pression - Température et par suite de mieux comprendre le rôle de la pression dans l'apparition et la disparition des phases rentrantes et d'étudier la possible apparition, d'un point polyritique  $S_{A_d} - N_{re} - S_{A_1}$  ou d'une évolution continue entre les phases  $S_{A_1}$  et  $S_{A_d}$ .

# ANNEXES





## ANNEXE 1

### PROGRAMME DE CALCUL DES COUCHES COMPOSITES

Le programme ci-dessous permet la détermination de la période, le nombre de couches et les épaisseurs des disques isolants et conducteurs du régulateur thermique.

```
3  REM "Prog.Systeme a Couches Composites"
5  HOME
10  FOR J = 1 TO 2
15  FOR K = 1 TO 2
17  REM "Definition de la Matrice"
18  REM "PP=Partie réelle ; PI=Partie imaginaire"
19  REM "Puissance N d'une Matrice"
20  PR(J,K) = 0
25  PI(J,K) = 0
30  NEXT K
35  NEXT J
40  INPUT "N=":N
45  FOR J = 1 TO 2
50  FOR K = 1 TO 2
55  R(J,K) = 0
60  I(J,K) = 0
65  IF K = J THEN R(J,K) = 1
70  NEXT K
75  NEXT J
110 DEF FN G(X) = (( EXP (X) + EXP ( - X)) / 2)
120 DEF FN H(X) = (( EXP (X) - EXP ( - X)) / 2)
130 DEF FN L1(X) = FN G(X) * CCS (X)
140 DEF FN L2(X) = FN H(X) * COS (X)
150 DEF FN L3(X) = FN G(X) * SIN (X)
160 DEF FN L4(X) = FN H(X) * SIN (X)
165 REM "D=Diffusivité Thermique"
170 PRINT "D=":
180 INPUT D
185 REM "P=Periode"
190 PRINT "P=":
200 INPUT P
205 REM "K1=Conductivité Thermique"
210 PRINT "K1=":
220 INPUT K1
230 REM "L=Logueur Totale des Disques Conducteurs"
250 PRINT "L=":
260 INPUT L
265 L = L / N
268 REM "R=Resistance Thermique Totale des Disques Isolants"
270 PRINT "R=":
280 INPUT R
285 R = R / N
290 KC = SQR (3.14159265 / (P * D))
300 K = K1 + KC
310 X = KC * L
```

mécanique.

valeurs  $L = 12$  cm et  $R = 375$  deg./W, pour des commodités d'usinage convenables sont  $L = 11$  cm et  $R = 355$  deg./W, nous avons utilisé les conducteurs afin d'avoir un rapport  $|T_3/T_1| \approx 100$ . Bien que les valeurs totale, R, des disques isolants et la longueur totale, L, des disques

Le tableau III a) et b) permet le calcul de la résistance thermique mm. Celles présentées au tableau II déterminent de façon plus précise la période (2163 s) du système en oscillations et le nombre de couches composites à utiliser ( $N = 3$ ). En se restreignant à des valeurs entières des rapports  $|T_3/T_1|$ , nous avons pris la période égale à 2160 s = 36

différentes valeurs de N permettent de comprendre la conception du régulateur thermique.

Les valeurs numériques du tableau I pour différentes périodes et

```

320 RM(1,1) = EN LI(X) + R * K * ( FN L2(X) - FN L3(X) )
330 IM(1,1) = EN L4(X) + R * K * ( FN L2(X) + FN L3(X) )
340 RM(1,2) = R * EN LI(X) - ( FN L2(X) + FN L3(X) ) / ( 2 * K )
350 IM(1,2) = R * EN L4(X) - ( FN L3(X) - FN L2(X) ) / ( 2 * K )
360 RM(2,1) = - K * ( FN L2(X) - FN L3(X) )
370 IM(2,1) = - K * ( FN L2(X) + FN L3(X) )
380 RM(2,2) = FN LI(X)
390 IM(2,2) = FN L4(X)
400 FOR T = 1 TO N
410 FOR J = 1 TO 2
420 FOR K = 1 TO 2
430 FOR L = 1 TO 2
440 PR(J,K) = ( RM(J,L) * R(L,K) ) - ( IM(J,L) * I(L,K) ) + PR(J,K)
450 PI(J,K) = ( RM(J,L) * I(L,K) ) + ( IM(J,L) * R(L,K) ) + PI(J,K)
460 NEXT L
470 NEXT J
480 NEXT J
490 FOR J = 1 TO 2
500 FOR K = 1 TO 2
510 PR(J,K) = PR(J,K)
520 I(J,K) = PI(J,K)
530 PR(J,K) = 0:PI(J,K) = 0
540 NEXT K
550 NEXT J
560 NEXT J
570 HOME
580 FOR J = 1 TO 2
590 FOR K = 1 TO 2
600 PRINT "R(:";J:";K:)"="R(J,K)
605 PRINT
610 PRINT "I(:";J:";K:)"="I(J,K)
615 PRINT
617 PRINT
620 NEXT K
630 NEXT J
640 I = R(1,1) * R(1,1) - I(1,1) * I(1,1)
650 C = SCR (I)
660 PRINT "I:";N:"/T1="Q
670 END

```

1200s	N	1	2	3	4	5	6	7
	$ T'_N/T_1 $	80	404	719	679	426	193	72

1400s	N	1	2	3	4	5	6
	$ T'_N/T_1 $	69	297	453	374	211	83

1600s	N	1	2	3	4	5	6
	$ T'_N/T_1 $	60	227	304	225	117	39

1800s	N	1	2	3	4	5
	$ T'_N/T_1 $	53	179	214	145	70

2000s	N	1	2	3	4	5
	$ T'_N/T_1 $	48	145	156	98	46

2200s	N	1	2	3	4	5
	$ T'_N/T_1 $	44	120	118	69	31

2400s	N	1	2	3	4	5
	$ T'_N/T_1 $	40	100	91	51	23

Tableau I : Données numériques des différents rapports  $|T'_N/T_1|$  en fonction de la période.

2190 s	N	1	2	3	4	5
	$ T'_N/T_1 $		44,2	121,1	119,7	71,1

2180 s	N	1	2	3	4	5
	$ T'_N/T_1 $		44,4	122,2	121,3	72,3

2170 s	N	1	2	3	4	5
	$ T'_N/T_1 $		44,6	123,4	123,0	73,4

2165 s	N	1	2	3	4	5
	$ T'_N/T_1 $		44,7	123,98	123,0	74,1

2164 s	N	1	2	3	4	5
	$ T'_N/T_1 $		44,7	124,01	124,01	74,2

2163 s	N	1	2	3	4	5
	$ T'_N/T_1 $		44,7	124,21	124,23	74,3

2162 s	N	1	2	3	4	5
	$ T'_N/T_1 $		44,7	124,3	124,4	74,4

2160 s	N	1	2	3	4	5
	$ T'_N/T_1 $		44,8	124,5	124,7	74,7

2155 s	N	1	2	3	4	5
	$ T'_N/T_1 $		44,9	125,1	125,6	75,3

Tableau II : Données numériques affinées pour la détermination de la période



## **ANNEXE 2**

### **CONNEXIONS ELECTRIQUES DU CALORIMETRE**

Afin d'obtenir un nouveau bas pour la tension électrique du microcalorimètre correspondant à la ligne de base et de minimiser au maximum les perturbations, il est nécessaire d'effectuer les différentes connexions électriques avec beaucoup de précautions.

La pile thermoélectrique est raccordée au nanovoltmètre par l'intermédiaire tout d'abord de fils de chromel puis de fils de cuivre. Les fils de chromel - isolés électriquement par l'intermédiaire d'une gaine en téflon sont utilisés pour la traversée du système de régulation à couches composites. Les fils de chromel sont brasés sur les extrémités de la pile thermoélectrique.

Les jonctions entre les fils de cuivre et de chromel ont été effectuées à l'intérieur de la cuve tout près du disque chauffant ; elles sont réalisées à l'aide d'un domino en porcelaine qui se loge dans un alésage pratiqué dans l'isolant en liège.

Les fils de cuivre sont utilisés pour le raccordement au nanovoltmètre ; ils sont isolés par du téflon afin de résister à la haute température blindés par une tresse métallique et mise à la masse pour éliminer la production des courants induits et les perturbations électromagnétiques.

Afin d'assurer l'homogénéité de la température au niveau des jonctions et donc de diminuer les tensions thermoélectriques parasites, les connexions sont réalisées à l'extérieur de la cuve à l'aide de petits barreaux en cuivre servant de masse thermique, maintenus par des dominos. Ces derniers sont entourés de coton, pour minimiser les fluctuations de température ambiante dues au mouvement de l'air ; le tout est mis dans une boîte métallique pour éliminer les effets électromagnétiques.



### ANNEXE 3

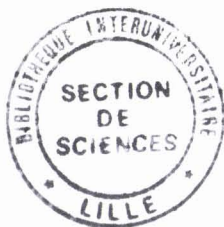
#### PROGRAMME DE CALCUL DE LA SURFACE SOUS LE THERMOGRAMME

Le programme ci-dessous est constitué de deux parties : une partie sert à la lecture des valeurs de la tension affichée sur le nanovoltmètre, fournie avec le manuel d'utilisation du nanovoltmètre (lignes 70 et 840 à 1040), l'autre partie permet le calcul d'aire de la surface sous le thermogramme à l'aide des méthodes du rectangle et de Simpson.

```
5 HOME
10 INPUT "INTERVAL DE TEMPS T=":T
15 PRINT
16 PRINT
20 DIM S(900)
40 DIM A$(20),B$(20)
60 Z$ = CHR$(26)
63 INPUT "NOMBRES DE MESURES:L=":L
65 PRINT
66 PRINT
70 INPUT "TEST SET UP=":B$
714 HOME
720 FOR P = 1 TO L
740 FOR I = 1 TO 2000: NEXT I
800 HTAB 35: VTAB 2
820 PRINT P
840 PR# 4
860 IN# 4
880 PRINT "RA"
900 PRINT "WT%":Z$:B$
920 PRINT "LF1"
940 PRINT "RDE":Z$: INPUT " ":A$
960 PRINT "UT"
980 PR# 3
1000 IN# 3
1040 A = VAL ( MID$( A$.5.16))
1060 HTAB 10: VTAB 5
1080 PRINT "A="A:" "
1090 REM "STOCKAGE DES VALEURS"
1100 S(P) = A
1120 NEXT P
1130 REM "CALCUL DE LA SURFACE"
1140 S = 0
1150 REM "METHODE DU RECTANGLE"
1160 FOR J = 1 TO L
1180 H = S(J) - S(1)
1200 S = S + H
1220 NEXT J
```

```
1240 ST = T * (S - H / 2)
1241 REM "METHODE DE SIMPSON"
1242 N = L / 2 : X = 0 : Y = 0
1244 FOR I = 1 TO N - 1 : X = S(2 * I) - S(1) + X : Y = S(2 * I + 1) - S(1)
    + Y : NEXT I
1246 X = 2 * X + S(L) - S(1) : Y = 4 * Y
1248 SP = T * (X + Y) / 3
1249 REM "SURFACE DUE AU DECALAGE DE LA LIGNE DE BASE"
1250 SU = T * L * (ABS (S(L) - S(1))) / 2
1251 VTAB 18 : PRINT "SU =" SU
1252 TU = ABS (ST) - SU : VTAB 20 : PRINT "STU =" TU
1254 PU = ABS (SP) - SU : VTAB 22 : PRINT "SPU =" PU
1258 PRINT CHR$ (7) : FLASH : VTAB 16 : PRINT "SIMPSON =" SP : " : NORMAL

1260 PRINT CHR$ (7) : FLASH : VTAB 12 : PRINT "SURFACE TOTAL =" ST : "
    : NORMAL : END
1280 FOR I = 1 TO 300 : NEXT I : GOTO 1258
```



Un développement à l'ordre trois en fonction de la température et de la pression de la différence d'énergie de Gibbs entre deux phases successives est proposé pour rendre compte et prévoir les diagrammes de phase Pression-Température de cristaux liquides présentant des phénomènes de double rentrance. Pour l'étude expérimentale de ces comportements originaux, parmi les différentes méthodes d'analyse des transitions de phase des mésogènes sous pression, seule la méthode piézothermique convient. Elle consiste à mesurer la chaleur dégagée ou absorbée à la suite d'une variation de pression par un échantillon enfermé dans une cellule haute pression dans des conditions isothermes. Un nouveau microcalorimètre à flux thermique à couches composites, utilisant de faibles quantités de produit et fonctionnant entre  $-100^{\circ}\text{C}$  et  $+300^{\circ}\text{C}$  pour des pressions allant jusqu'à 7000 bars a été mis au point. Les performances du nouveau montage ont été déterminées. L'étude sur  $10\text{ mm}^3$  d'un cristal liquide, p-octylbenzoate de p-cyanobenzoyloxyphényle, présentant une transition Nématique rentrant - Smectique  $A_d$  a été entreprise pour deux isothermes. Les courbes donnant le coefficient de dilatation thermique isobare en fonction de la pression montrent une nette anomalie à la transition qui diminue lorsque la température augmente. Bien que l'analyse enthalpique différentielle ne détecte pas cette transformation, les études piézothermiques montrent que cette transition n'est pas purement du second ordre, mais peut être qualifiée de très faiblement du premier ordre. La portion du diagramme de phase Pression-Température correspondant à cette transition a été déterminée.