

50376
1973
94-1

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET DES TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

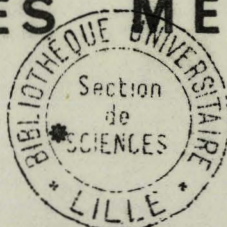
DOCTEUR DE SPECIALITÉ

par

Michel DOMON

*

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES DIAGRAMMES DE PHASE DES MELANGES MESOMORPHES



Soutenue le 4 juillet 1973 devant la Commission d'examen

Membres du Jury

M.	J. TILLIEU	<i>Président</i>
M.	J. BILLARD	<i>Rapporteur</i>
M.	P. SMET	<i>Examineur</i>
M.	J. JACQUES	<i>Membre invité</i>

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT de l'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René

Professeur de Biologie Marine,
Directeur de l'Institut de
Biologie Maritime et Régionale de
Wimereux

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DEFRETIN René	Biologie Marine
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
M. GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
Me LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie

PROFESSEURS TITULAIRES (suite)

M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	Informatique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. FLATRES Pierre	Géographie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. PRUDHOMME Rémy	Droit et Sciences Economiques
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LACOSTE Louis	Biologie
M. LANDAIS Jean	Chimie
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. AUBIN Thierry	Mathématiques
M. BART André	Biologie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions) suite

M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOSCOQ Denis	Mathématiques
M. BRIDOUX Michel	Chimie
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DEPREZ Gilbert	Physique (I.U.T.)
M. DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M. FONTAINE Jacques André	Génie Electrique
M. FONTAINE Jacques Marie	I.U.T. Lille
M. FOURNET Bernard	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M. HERMAN Maurice	Physique
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
Mle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHET Pierre	C.U.E.E.P.
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T.)
Mme MAILLET Monique	Sciences Economiques
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MERIAUX Emile	Sciences de la Terre
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
M. NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L.)
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie
M. PERROT Pierre	Chimie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions) suite

M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Physique
Mme RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Biologie
M. SALMER Georges	Radio Electricité Electronique
M. SEGUIER Guy	Electronique
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. THERY Pierre	Calais
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique
M. WERNER Georges	Informatique (I.U.T.)
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

Die Wirklichkeit selbst ist auch ein Wunder.

(La vérité elle-même est aussi un prodige)

H. C. OERSTED.

A mes Parents,

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique des Stases Anisotropes de l'U.E.R. de Physique Fondamentale de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur BILLARD, à qui je tiens à exprimer ma gratitude.

Monsieur le Professeur TILLIEU a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury, et Monsieur le Professeur SMET a accepté d'en être membre : qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur JACQUES, Directeur de Recherche au Collège de France, pour l'intérêt qu'il porte à mon travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude à tous les membres du laboratoire pour l'ambiance cordiale qu'ils ont su créer, et en particulier à Monsieur SOULESTIN qui m'a aidé à effectuer les calculs numériques, et a réalisé une part importante des illustrations de ce mémoire.

Ce travail a bénéficié de l'aide du Centre National de la Recherche Scientifique : que cet organisme en soit remercié.

Les corps étudiés ont été synthétisés par les membres du laboratoire de Chimie des Hormones du Collège de France, à l'intention desquels une part de cette étude a été réalisée, et auxquels j'exprime ma reconnaissance.

Enfin, je ne saurais oublier Mademoiselle KACZMAREK, Madame NAVREZ, Messieurs CAREY, RAFFAUD, VILAIN et VRANKOVIC qui ont permis la réalisation technique de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

.....

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES DIAGRAMMES DE PHASE DES MELANGES MESOMORPHES

- INTRODUCTION -	1
Chapitre I : Les phases mésomorphes - Historique et classification	3
Chapitre II : Diagrammes de phase de deux corps possédant, à l'état pur, la même phase mésomorphe stable	5
Chapitre III : Diagrammes de phase des mélanges d'un corps possédant une phase mésomorphe stable à l'état pur avec un corps qui n'en possède pas. Transitions virtuelles	35
Chapitre IV : Diagrammes de phase de deux corps possédant chacun une seule phase mésomorphe, ces deux phases étant différentes	50
Chapitre V : Possibilité d'existence d'une phase mésomorphe stable dans le mélange de deux corps qui, à l'état pur, n'en possèdent pas	54
Chapitre VI : Détermination des caractéristiques des transitions virtuelles à partir des points remarquables des diagrammes hypo. et hypermésomorphogènes	59
Chapitre VII : Vérification expérimentale	67
- CONCLUSION	74

ANNEXES :

I : Etude des courbes de solubilité

II : Etude des courbes de solubilité relative

III : Recherche graphique des températures d'équilibre entre les cristaux d'un corps pur et deux solutions parfaites

IV : Recherche graphique des températures d'équilibre de trois solutions parfaites

V : Forme théorique des pics d'analyse enthalpique différentielle pour un diagramme à eutectique.

- INTRODUCTION -

Découvertes en 1888 par REINITZER [1], les substances mésomorphes, grâce à leurs propriétés remarquables, voient régulièrement s'accroître le domaine de leurs applications. Parmi les plus courantes, on peut citer l'utilisation des phases nématiques comme solvant pour la résonance magnétique nucléaire [2], l'utilisation de phases nématiques pour l'affichage électro-optique [3], la détection de la chiralité sur des microquantités de substances [4], l'utilisation de phases cholestériques en thermométrie [5], l'utilisation de phases nématiques ou cholestériques comme phases stationnaires en chromatographie en phase gazeuse [6], l'utilisation de phases mésomorphes pour l'étude commode de phénomènes physiques, comme les transitions de phases [7 à 10].

Il est commode, pour la plupart de ces utilisations, de disposer de corps qui sont mésomorphes dans un large domaine de températures comprenant la température ambiante. Or, si plus de trois mille composés organiques présentant une ou plusieurs phases mésomorphes stables à l'état pur sont actuellement répertoriés, ceux pour lesquels le caractère mésomorphe apparaît à basse température sont relativement peu nombreux [11 à 18].

Si un corps possède une seule phase mésomorphe, la température limite d'existence de cette phase peut être abaissée par addition d'un autre corps. C'est le cas, par exemple, de la phase nématique des mélanges du para-azoxyanisole avec d'autres corps qui possèdent également une phase nématique [19 à 23], ou qui n'en possèdent pas [19, 23], [24 à 28]. Dans le mélange de deux corps possédant une même phase mésomorphe, l'enfoncement eutectique peut même permettre d'obtenir une phase mésomorphe stable à température ambiante [17, 18, 29]. Quelques cas d'existence d'une phase mésomorphe stable dans le mélange de deux corps qui n'en présentent pas à l'état pur ont été observés de manière empirique [21, 23 à 25, 30 à 32]. Leur domaine d'existence est limité supérieurement et inférieurement en température [33].

Les courbes d'équilibre de deux solutions parfaites [34, 35], et la courbe de solubilité des cristaux d'un corps pur dans une solution parfaite [36, 37] peuvent être calculées à partir des seules caractéristiques thermodynamiques des transitions des corps purs, avec quelques hypothèses simplificatrices (chapitre I). Ceci permet d'établir entièrement a priori le diagramme binaire d'équilibre de deux corps possédant une même phase mésomorphe, et dont les températures et enthalpies des transitions sont connues. Dans le cas de mélanges de composés organiques appartenant à une même série chimique, l'accord avec l'expérience est remarquable [17, 18, 38].

L'hypothèse de l'existence de transitions virtuelles, caractéristiques des corps purs comme les transitions réelles, permet d'expliquer l'existence d'une phase mésomorphe stable dans le mélange d'un corps mésomorphe à l'état pur et d'un corps qui ne l'est pas [24, 39]. Quelques exceptions s'interprètent par l'existence d'un écart à l'idéalité [40 à 45]. Elles concernent toujours des mélanges de corps appartenant à des séries chimiques différentes.

Une méthode de détermination des transitions cristal - mésomorphe et mésomorphe - liquide virtuelles à partir des diagrammes expérimentaux est décrite plus loin. La connaissance des transitions réelles et virtuelles des deux constituants d'un mélange, possédant ou non une phase mésomorphe stable à l'état pur, permet de prévoir les limites d'existence - ou la non-existence - d'une phase mésomorphe stable dans ce mélange. Le calcul est étendu aux transitions mésomorphe - mésomorphe. Il justifie l'allure de diagrammes expérimentaux apparemment complexes [42, 43, 46].

Une vérification expérimentale, entreprise sur un cas simple, confirme l'existence, prévue par le calcul, d'une phase mésomorphe stable dans le mélange de deux corps qui n'en possèdent pas à l'état pur. L'intérêt de la méthode de calcul est donc confirmé. Elle devrait permettre, dans une série chimique donnée, de déterminer les transitions virtuelles éventuelles, puis de rechercher a priori la possibilité d'existence d'une phase mésomorphe stable dans un mélange de corps de la série. Une étude systématique a priori des mélanges est ainsi possible. Elle peut être utilisée, par exemple, pour la recherche d'une phase mésomorphe stable à la température ambiante.

CHAPITRE I : LES PHASES MESOMORPHES - RAPPELS -

I - HISTORIQUE

En 1888, REINITZER [1], étudiant la fusion du benzoate de cholestérol, constate que les cristaux donnent d'abord naissance à une phase fluide mais trouble, qui, à une température plus élevée se transforme en un liquide limpide. LEHMANN [47] observe que cette phase intermédiaire est biréfringente, et la nomme "cristal-liquide". A cette appellation qui peut prêter à confusion, FRIEDEL [48] préfère celle d'"état mésomorphe" dont l'éthymologie souligne la place qu'occupent ces états entre le cristal et le liquide isotrope.

Dès 1898, SCHENCK [49] montre que le passage d'une phase mésomorphe à une autre phase constitue une transition du premier ordre et il mesure quelques chaleurs latentes. En 1906, LEHMANN [50] découvre des substances possédant plusieurs phases mésomorphes. Huit types principaux de phases mésomorphes différents sont maintenant connus. Deux au moins d'entre elles peuvent présenter des torsions considérables [51].

Des mises au point de l'état des connaissances acquises sur les propriétés des phases mésomorphes ont été écrites par SCHENCK [51], G. FRIEDEL [48], MAUGUIN [53], CHATELAIN [54], BROWN [55], GRAY [56], CHISTIakov [57], SACKMAN [51, 58], MEIER [59] et DE GENNES [60].

II - CLASSIFICATION DES PHASES MESOMORPHES

Dans son article "Les états mésomorphes de la matière", FRIEDEL [48] distingue l'état smectique, ainsi nommé parce qu'il est présenté par de nombreux savons, et l'état nématique, qui tire son nom des "fils" que l'on peut souvent observer dans les préparations. Il subdivise l'état nématique en "nématique proprement dit" et "cholestérique", état présent chez de nombreux dérivés du cholestérol. Les corps présentant une ou plusieurs phases mésomorphes ont généralement une molécule de forme allongée. Si la molécule est trop ramifiée ou insuffisamment rectiligne, les phases mésomorphes disparaissent [56].

a) Les états smectiques :

Dans la plupart des phases smectiques connues, les molécules s'ordonnent parallèlement, et leurs centres de gravité se répartissent dans des plans parallèles et équidistants. Suivant l'angle des molécules avec le plan et leur répartition, les propriétés de la phase smectique peuvent être différentes. L'école de Halle distingue sept types de smectiques différents, indicés de A à G. Jamais il n'a été observé d'inversion dans l'ordre de succession S_E, S_B, S_C, S_D, S_A quand la température croît [51, 58].

b) L'état nématique :

Dans l'état nématique, les molécules ont leurs directions d'allongement parallèles, et leurs centres de gravité ne sont pas ordonnés. S'il existe une polymorphie smectique, on ne connaît à ce jour qu'un seul état nématique. DE VRIES donne des arguments en faveur de trois structures nématiques différentes [61].

c) L'état cholestérique :

Les cholestériques sont des nématiques à torsion spontanée. Il est d'ailleurs possible d'obtenir une phase cholestérique à partir d'une phase nématique par torsion mécanique [62, 63] ou par addition d'un corps chiral [63]. Dans cet état, il existe une direction de plans telle que les molécules contenues dans un plan de cette famille sont parallèles entre elles. Dans deux plans de la famille, les directions d'allongement des molécules font un angle proportionnel à la distance qui sépare ces deux plans.

Les phases cholestériques et nématiques sont miscibles en toutes proportions [64, 65], ce qui prouve leur analogie.

Une publication récente de BILLARD [66] passe en revue les différentes méthodes d'identification des phases mésomorphes.

CHAPITRE II ; DIAGRAMME DE PHASE DE DEUX CORPS POSSEDANT,
A L'ETAT PUR, LA MEME PHASE MESOMORPHE.

Dans de nombreux diagrammes de phase expérimentaux, où interviennent deux corps possédant, à l'état pur, la même phase mésomorphe stable, les courbes d'équilibre de la phase mésomorphe avec les cristaux des corps purs ont la même allure que les courbes d'équilibre du liquide avec les cristaux dans le diagramme de phase de deux corps qui ne possèdent pas de phase mésomorphe. Les courbes d'équilibre mésomorphe - liquide sont semblables à celles observées pour l'équilibre entre une solution solide et une phase liquide, ou aux courbes d'équilibre liquide - vapeur. Avec les hypothèses du paragraphe I ci-dessous, les caractéristiques des transitions des corps purs suffisent pour calculer les courbes d'équilibre cristal - liquide, et liquide - vapeur, ou cristal - mésomorphe, et mésomorphe - liquide (paragraphe II et IV). Le calcul des courbes d'équilibre pour des solutions non parfaites fait intervenir des coefficients d'activité, ou une énergie d'excès [67], qui dépendent du couple de constituants du mélange. Les caractéristiques des transitions des corps purs ne suffisent alors plus pour calculer entièrement le diagramme, et celui-ci ne peut plus être calculé a priori. Les coefficients d'activité peuvent être déterminés à partir des coordonnées des points remarquables des diagrammes expérimentaux.

I - HYPOTHESES DE CALCUL

- a) la pression est constante
- b) les solutions sont parfaites :

Dans une solution parfaite α , le potentiel chimique d'un corps I est, à la température T :

$$\mu_I^\alpha = \mu_I^{\alpha*} + RT \ln \bar{x}_I^\alpha$$

où :

$\mu_I^{\alpha\#}$: potentiel chimique du corps pur

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue

x_I^α : fraction molaire du corps I dans la solution α .

c) les variations de chaleur spécifique avec la température sont négligeables. Cette hypothèse peut également se formuler comme suit : l'enthalpie de transition d'un état à un autre est indépendante de la température.

II - EQUILIBRE D'UN CORPS PUR AVEC UNE SOLUTION PARFAITE

a) le corps possède une seule forme cristalline :

Soit I un corps pur à l'état α , en équilibre avec une solution parfaite à l'état β . En écrivant l'égalité du potentiel chimique du corps pur dans les deux états, SCHRODER [36] et VAN LAAR [37] montrent que la fraction molaire du corps I dans la solution parfaite β est :

$$x_I^\beta = \exp \left[\lambda_I^{\alpha\beta} (T) \right] \quad (II, I)$$

où

$$\lambda_I^{\alpha\beta} = - \frac{\Delta H_I^{\alpha\beta}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_I^{\alpha\beta}} \right)$$

avec :

$\Delta H_I^{\alpha\beta}$: enthalpie de transition de l'état α à l'état β du corps I pur, à la pression considérée.

$T_I^{\alpha\beta}$: température de cette transition.

Des abaques (figure 1a) fournissent la solubilité d'un corps dans une solution parfaite ; elles permettent, à une pression donnée, quand les caractéristiques de transition sont connues, de déterminer la solubilité à une température donnée. Elles permettent aussi la détermination des caractéristiques de transition que doit présenter un corps pour avoir une solubilité donnée à une température fixée (figure 1b).

b) le corps présente des transitions polymorphiques :

Soit I un corps pur existant, à la pression considérée, sous plusieurs formes cristallines C_1, C_2, \dots, C_{n-1} . Soient T_I^{ij} la température de transition du corps I de la forme C_i à la forme C_j , et ΔH_I^{ij} l'enthalpie correspondante. L'indice n désigne la phase fluide.

De $T_I^{n-2, n-1}$ à $T_I^{n-1, n}$ la courbe d'équilibre des cristaux avec la solution parfaite est donnée par la loi de SCHRODER - VAN LAAR :

$$\ln x = - \frac{\Delta H_I^{n-1, n}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_I^{n-1, n}} \right) = \lambda_I^{n-1, n} (T)$$

De $T_I^{n-1, n-2}$ à $T_I^{n-2, n-1}$, le cristal C_{n-1} n'existe plus. Ce sont les cristaux C_{n-2} qui vont être en équilibre avec la solution parfaite. L'enthalpie de transition du corps I de la forme C_{n-2} à l'état de solution est :

$$\Delta H_I^{n-2, n} = \Delta H_I^{n-2, n-1} + \Delta H_I^{n-1, n}$$

et la concentration en corps I dans la solution vérifie :

$$\ln x = \frac{\Delta H_I^{n-2, n}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_I^{n-2, n}} \right) = \lambda_I^{n-2, n} (T)$$

A la température $T_I^{n-2, n-1}$, la solution parfaite P est en équilibre à la fois avec les cristaux C_{n-2} et les cristaux C_{n-1} ; donc :

$$\mu^{n-1} = \mu^{n-2} = \mu^n$$

d'où :

$$\frac{\Delta H_I^{n-2, n}}{R} \left(\frac{1}{T_I^{n-2, n-1}} - \frac{1}{T_I^{n-2, n}} \right) = \frac{\Delta H_I^{n-1, n}}{R} \left(\frac{1}{T_I^{n-2, n-1}} - \frac{1}{T_I^{n-1, n}} \right)$$

d'où la relation suivante entre les entropies :

$$\frac{\Delta H_I^{n-2, n}}{T_I^{n-2, n}} = \frac{\Delta H_I^{n-2, n-1}}{T_I^{n-2, n-1}} + \frac{\Delta H_I^{n-1, n}}{T_I^{n-1, n}}$$

et :

$$\lambda_I^{n-2, n}(T) = \lambda_I^{n-2, n-1}(T) + \lambda_I^{n-1, n}(T)$$

Entre $T_I^{n-3, n-2}$ et $T_I^{n-2, n-1}$, la courbe de solubilité a donc pour équation :

$$\ln x = \lambda_I^{n-2, n-1}(T) + \lambda_I^{n-1, n}(T) \quad (\text{II}, 2)$$

D'une manière générale :

$$\text{si } T_I^{p-2, p-1} < T < T_I^{p-1, p} \quad ; \quad p \leq n$$

$$\ln x = \sum_{\ell=p-1}^n \lambda_I^{\ell-1, \ell}(T) \quad (\text{II}, 3)$$

C'est à dire que les termes relatifs aux transitions successives s'ajoutent. La connaissance des caractéristiques de ces transitions suffit pour tracer la courbe de solubilité.

III - EQUILIBRE DE DEUX SOLUTIONS PARFAITES

Soient I et J deux corps miscibles en toutes proportions, aussi bien dans l'état α que dans l'état β , leurs solutions étant parfaites. A l'équilibre, le potentiel chimique des deux corps est le même dans les deux solutions :

$$\mu_I^\alpha = \mu_I^\beta \quad ; \quad \mu_J^\alpha = \mu_J^\beta$$

A partir de ces deux égalités, VAN LAAR [34, 35] montre que les courbes d'équilibre ont pour équation :

$$\left. \begin{aligned} x_I^\alpha &= \frac{1 - \exp(\lambda_J^{\alpha\beta}(T))}{\exp(\lambda_I^{\alpha\beta}(T)) - \exp(\lambda_J^{\alpha\beta}(T))} ; & x_J^\alpha &= 1 - x_I^\alpha \\ x_I^\beta &= \exp(\lambda_I^{\alpha\beta}(T)) x_I^\alpha ; & x_J^\beta &= 1 - x_J^\alpha \end{aligned} \right\} \quad (\text{II},4)$$

Ces courbes sont entièrement situées dans l'intervalle $[T_I^{\alpha\beta}, T_J^{\alpha\beta}]$. Pour alléger la notation, soient :

$$A = \exp(\lambda_I^{\alpha\beta}(T))$$

$$B = \exp(\lambda_J^{\alpha\beta}(T))$$

alors :
$$x_I^\alpha = \frac{1 - B}{A - B}$$

$$x_I^\beta = A \frac{1 - B}{A - B}$$

les fractions molaires du corps I dans les phases α et β sont comprises entre zéro et un :

$$0 \leq \frac{1 - B}{A - B} \leq 1$$

a) si $A > B$:

$$x_I^\alpha \geq 0 \iff B \leq 1$$

$$x_I^\alpha \leq 1 \iff \begin{aligned} 1 - B &\leq A - B \\ 1 &\leq A \end{aligned}$$

donc : $B \leq 1 \leq A$

b) si $A < B$:

$$x_I^\alpha \geq 0 \iff B \geq 1$$

$$x_I^\alpha \leq 1 \iff \begin{aligned} 1 - B &\geq A - B \\ 1 &\geq A \end{aligned}$$

donc : $A \leq 1 \leq B$

D'après LE CHATELIER [68] et VAN LAAR [20], si les états α et β du corps pur I se succèdent dans cet ordre quand la température s'élève, l'enthalpie de la transition $\alpha \rightarrow \beta$ est positive.

$\Delta H_I^{\alpha\beta} > 0$ entraîne :

$$\exp \left[- \frac{\Delta H_I^{\alpha\beta}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_I^{\alpha\beta}} \right) \right] \gg 1 \Leftrightarrow T \gg T_I^{\alpha\beta}$$

Le premier cas se traduit donc par :

$$T_J^{\alpha\beta} \leq T \leq T_I^{\alpha\beta}$$

et le second par :

$$T_I^{\alpha\beta} \leq T \leq T_J^{\alpha\beta}$$

Les corps I et J jouent des rôles symétriques.

Dans les deux cas, la courbe $\bar{x}_I^\alpha(T)$ est donc bien entièrement dans l'intervalle $\left[T_I^{\alpha\beta}, T_J^{\alpha\beta} \right]$. Une démonstration analogue conduirait au même résultat pour \bar{x}_I^β .

Comme $\bar{x}_I^\beta = \exp \left[\lambda_I^{\alpha\beta}(T) \right] \bar{x}_I^\alpha$, le signe de $(\bar{x}_I^\alpha / \bar{x}_I^\beta - 1)$ est indépendant de \bar{x}_I^β . Autrement dit, c'est toujours la même solution qui est la plus riche en l'un des constituants, c'est à dire que les deux courbes ne se coupent pas : elles forment toujours un fuseau.

VAN LAAR [20] a étudié la forme théorique des fuseaux d'équilibre, et en particulier leur courbure. Il a montré que les courbes d'équilibre pouvaient être concaves ou convexes, mais que seule l'une des deux pouvait présenter un point d'inflexion (figure 2).

REISMAN [69] a fait une étude systématique des formes des fuseaux d'équilibre en fonction des enthalpies de transition, pour différents intervalles entre les températures correspondantes (figures 3a à n).

IV - DIAGRAMME D'EQUILIBRE DE DEUX CORPS POSSEDANT LA MEME PHASE MESO-
MORPHE STABLE A L'ETAT PUR

1°) Les cristaux des deux corps purs ne forment pas de solution solide :

Dans ce cas, la courbe d'équilibre des cristaux C du corps I avec la phase mésomorphe M est une courbe de SCHRODER - VAN LAAR :

$$\bar{x}_I^M = \exp \left[\lambda_I^{CM} (T) \right]$$

$$\bar{x}_I^M < 1 \Rightarrow T < T_I^{CM}$$

la courbe d'équilibre C \rightleftharpoons M du corps I est entièrement située au dessous de T_I^{CM} .

De même, la courbe d'équilibre C \rightleftharpoons M du corps J est :

$$\bar{x}_J^M = \exp \left[\lambda_J^{CM} (T) \right]$$

et elle est entièrement au-dessous de T_J^{CM} . Il existe donc une température minimum d'existence T_1 pour la phase mésomorphe, telle que :

$$\bar{x}_I^M (T_1) + \bar{x}_J^M (T_1) = 1 \quad (\text{cf. [70]})$$

Elle est inférieure à la fois à T_I^{CM} et T_J^{CM} (figure 4).

Les courbes d'équilibre M \rightleftharpoons L sont des courbes de VAN LAAR :

$$\bar{x}_I^M = \frac{1 - \exp \left[\lambda_J^{ML} (T) \right]}{\exp \left[\lambda_I^{ML} (T) \right] - \exp \left[\lambda_J^{ML} (T) \right]}$$

$$\bar{x}_I^L = \exp \left[\lambda_I^{ML} (T) \right] \bar{x}_I^M$$

elles sont entièrement comprises dans l'intervalle $\left[T_I^{ML}, T_J^{ML} \right]$.

Si $T_I^{CM} < T_J^{CM} < T_I^{ML} < T_J^{ML}$, il ne peut pas y avoir d'intersection entre les courbes d'équilibre $C \rightleftharpoons M$ et $M \rightleftharpoons L$ (figure 4).

Comme exemples illustrant cette forme de diagramme, les diagrammes XCIII, et XCVI de l'école de Halle peuvent être cités [41]. D'autre part, MALTHETE et al., [17], DEMUS et al., [38], ont vérifié expérimentalement que le diagramme de mélange de corps d'une même série chimique possédant une même phase mésomorphe succédant directement à une phase cristalline pouvait être calculé de cette manière avec une bonne précision. Les exceptions de [38] s'expliquent par la formation de solutions solides entre cristaux de termes voisins de la série.

2°) Les cristaux des deux corps purs forment une solution solide :

Si la solution solide est parfaite, les courbes d'équilibre $C \rightleftharpoons M$ sont aussi des courbes de VAN LAAR :

$$x_I^C = \frac{1 - \exp \left[\lambda_J^{CM} (T) \right]}{\exp \left[\lambda_I^{CM} (T) \right] - \exp \left[\lambda_J^{CM} (T) \right]}$$

$$x_I^M = \exp \left[\lambda_I^{CM} (T) \right] x_I^C$$

entièrement situées dans l'intervalle de température $\left[T_I^{CM}, T_J^{CM} \right]$; et si $T_I^{ML} > T_J^{CM}$, il est évident que les deux fuseaux ne peuvent pas se couper. Ce cas est représenté sur la figure 5.

Peut-il y avoir intersection entre les fuseaux ? Si oui, à une intersection :

$$\begin{aligned} x_I^M &= \exp \left[\lambda_I^{CM} (T) \right] \frac{1 - \exp \left[\lambda_J^{CM} (T) \right]}{\exp \left[\lambda_I^{CM} (T) \right] - \exp \left[\lambda_J^{CM} (T) \right]} \\ &= \frac{1 - \left[\exp \lambda_J^{ML} (T) \right]}{\exp \left[\lambda_I^{ML} (T) \right] - \exp \left[\lambda_J^{ML} (T) \right]} \end{aligned} \quad (II,5)$$

cette équation peut se mettre sous la forme :

$$\frac{1 - \exp \left[\lambda_J^{CM} (T) + \lambda_J^{ML} (T) \right]}{1 - \exp \left[\lambda_J^{CM} (T) \right]} = \frac{1 - \exp \left[\lambda_I^{CM} (T) + \lambda_I^{ML} (T) \right]}{1 - \exp \left[\lambda_I^{CM} (T) \right]} \quad (II,6)$$

où le premier membre ne dépend que du corps J, le second que du corps I.

en posant

$$\psi_A^{\alpha\beta\gamma} = \frac{1 - \exp \left[\lambda_A^{\alpha\beta} (T) + \lambda_A^{\beta\gamma} (T) \right]}{1 - \exp \left[\lambda_A^{\alpha\beta} (T) \right]}$$

l'équation (II,6) devient :

$$\psi_J^{CML} (T) = \psi_I^{CML} (T)$$

L'étude graphique de $\psi_I^{CML} (T) = \psi_J^{CML} (T)$ (Annexe IV, I) confirme que cette équation ne peut avoir de solution que si $T_I^{ML} < T_J^{CM}$; les solutions, quand elles existent, ne sont qu'au nombre de deux, et vérifient :

$$T_I^{ML} < T_1 < T_2 < T_J^{CM}$$

Le diagramme correspondant a été tracé (figure 6). Il montre qu'une phase mésomorphe présentée de manière stable par deux corps purs peut ne pas exister dans certains de leurs mélanges. Ce type de diagramme reste possible si l'on remplace la solution solide, ou liquide, ou les deux, par une phase mésomorphe, la seule hypothèse étant que ces solutions sont parfaites. Ceci est également vrai pour la figure 5.

3°) Signification physique de $\psi_I^{\alpha\beta\gamma} (T)$:

La quantité $\exp (\lambda_I^{\alpha\gamma} (T))$ représente la solubilité du corps I à l'état α dans une phase γ parfaite, et $\exp (\lambda_I^{\alpha\beta} (T))$, sa solubilité dans une phase β parfaite. Sur la figure 7, ces deux courbes sont représentées sur un même graphique. Elles ont un point commun et un seul, pour $T = T_I^{\beta\gamma}$, température de transition de l'état β à l'état γ pour le corps I pur à la pression considérée. En effet, l'égalité des solubilités s'écrit :

$$\lambda_I^{\alpha\gamma} (T) = \lambda_I^{\alpha\beta} (T)$$

$$\frac{\Delta H_I^{\alpha\gamma}}{R} \left(\frac{1}{T_I^{\alpha\gamma}} - \frac{1}{T} \right) = \frac{\Delta H_I^{\alpha\beta}}{R} \left(\frac{1}{T_I^{\alpha\beta}} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\frac{\Delta H_I^{\alpha\gamma}}{T_I^{\alpha\gamma}} - \frac{\Delta H_I^{\alpha\beta}}{T_I^{\alpha\beta}} = \frac{\Delta H_I^{\alpha\gamma} - \Delta H_I^{\alpha\beta}}{T}$$

Il est montré au chapitre III que les caractéristiques des trois transitions sont liées par les relations :

$$\Delta H_I^{\alpha\gamma} = \Delta H_I^{\alpha\beta} + \Delta H_I^{\beta\gamma}$$

$$\frac{\Delta H_I^{\alpha\gamma}}{T_I^{\alpha\gamma}} = \frac{\Delta H_I^{\alpha\beta}}{T_I^{\alpha\beta}} + \frac{\Delta H_I^{\beta\gamma}}{T_I^{\beta\gamma}}$$

D'où :

$$\frac{\Delta H_I^{\beta\gamma}}{T_I^{\beta\gamma}} = \frac{\Delta H_I^{\beta\gamma}}{T}$$

et

$$T = T_I^{\beta\gamma}$$

Selon l'ordre des températures de transitions, (cf. chapitre III), l'intersection des courbes de solubilité correspond à une solubilité supérieure (figure 7a) ou inférieure à l'unité (figure 7b). Avec les notations de la figure 7 :

$$\psi_I^{\alpha\beta\gamma}(T) = \frac{\overline{AC}}{\overline{AB}}$$

C'est, à la température T, le rapport des compléments à l'unité des solubilités de I, à l'état α , dans les solutions parfaites γ et β . C'est aussi le rapport des solubilités des corps autres que I dans les solutions parfaites γ et β saturées en corps I. Cette quantité est appelée solubilité relative (à la température T) dans la suite.

4°) Intérêt de la méthode graphique :

Le tracé et le calcul des courbes $\psi_I^{\alpha\beta\gamma}(T)$ étant aussi complexe que celui du tracé du diagramme lui-même, il pourrait sembler a priori plus intéressant de tracer directement le diagramme théorique. Mais dans le tracé des diagrammes, le calcul des fuseaux d'équilibre entre deux solutions parfaites dépend des caractéristiques des deux corps, et ne peut donc caractériser qu'un seul mélange. Par contre, le tracé de $\psi_I^{\alpha\beta\gamma}(I)$ ne dépend que des caractéristiques du corps I pur et peut donc être utilisé pour la détermination des températures remarquables du diagramme quel que soit le ou les autres corps du mélange.

V - EQUILIBRE D'UNE SOLUTION PARFAITE AVEC UN COMPOSE INTERMEDIAIRE SOLIDE

1°) Généralités :

Soient A et B deux corps capables de former un composé intermédiaire C, solide, de composition déterminée. Les autres hypothèses sont celles du paragraphe I. Ce composé cesse d'exister à la température T_C . Soit P le point représentatif de la fusion de C. La figure 8 représente le diagramme de phase de A et B, tracé en faisant abstraction du composé intermédiaire, dans le cas où il n'existe pas de solution solide. En effet, si P se trouve dans une zone du diagramme où existe une solution solide, parler de composé intermédiaire n'a pas de sens. Si P est dans la région I, à T_C , C se décompose en une solution parfaite contenant A et B. C'est un cas de fusion congruente. Si P est dans la région II, à T_C , C se décompose en cristaux de A pur et en une solution parfaite contenant A et B. C'est une fusion non congruente. Si P est dans la région II, ce sont des cristaux de B pur qui apparaissent à T_C . Si P est dans la région III, à T_C , C se décompose en cristaux de A pur et cristaux de B pur. C'est donc la position du point P dans le diagramme hypothétique des mélanges de A et B, c'est à dire la composition et la température de disparition du composé intermédiaire, comparées aux températures et enthalpies de fusion de ses constituants, qui déterminent si C a une fusion congruente ou non.

Dans le cas du mélange de deux antipodes optiques, la comparaison de la température de fusion du mélange de composition racémique

avec la température d'eutexie permet de distinguer un conglomérat d'un racémique vrai [71, 72].

2°) Composé intermédiaire à fusion congruente :

Soit C un composé intermédiaire solide de A et B, tel que n_1 molécules de A s'unissent à n_2 molécules de B pour former n_{12} molécules de C :



Quand l'équilibre se déplace, le nombre de molécules n_A , n_B , n_C des trois sortes de molécules présentes dans le système varie de façon que :

$$\frac{d n_A}{n_1} = \frac{d n_B}{n_2} = - \frac{d n_C}{n_{12}} = d \xi \quad (\text{II},8)$$

or le potentiel chimique d'un constituant k est :

$$\mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{T,P,n_l}$$

G étant l'énergie libre de GIBBS du mélange, à température et pression constantes :

$$d G = \sum_k \mu_k d n_k \quad (\text{II},9)$$

soit, dans ce cas :

$$dG = (\mu_A n_1 + \mu_B n_2 - \mu_C n_{12}) d \xi = \alpha d \xi \quad (\text{II},10)$$

α est l'affinité de la réaction. Pour exprimer que le système reste en équilibre, si ξ varie, il est possible d'écrire que $dG = 0$ pour $d \xi \neq 0$, ce qui implique $\alpha = 0$. Or μ_A est le potentiel de A dans la réaction.

Donc :

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \bar{x}_A \quad (\text{II},11)$$

puisque la solution est supposée parfaite. De même :

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \bar{x}_B \quad (\text{II},12)$$

Le composé C est supposé seul présent dans la phase solide.

D'où :

$$\mu_C = \mu_C^*$$

Donc :

$$\alpha = \mu_A^* n_1 + \mu_B^* n_2 - \mu_C^* n_{12} + RT (n_1 \ln \bar{x}_A + n_2 \ln \bar{x}_B) = 0$$

$$\frac{\mu_A^* n_1 + \mu_B^* n_2 - \mu_C^* n_{12}}{RT} = - n \bar{x}_A^{n_1} \bar{x}_B^{n_2}$$

En différenciant cette relation, il vient :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_A^* n_1 + \mu_B^* n_2 - \mu_C^* n_{12}}{RT} \right) dT = - d \ln \bar{x}_A^{n_1} \bar{x}_B^{n_2} \quad (\text{II}, 13)$$

La solution est supposée parfaite : l'enthalpie d'excès est donc nulle. Donc $-T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_A^* n_1 + \mu_B^* n_2}{T} \right)$ qui est la somme des enthalpies de n_1 moles de A et n_2 moles de B est égale à leur enthalpie dans le mélange. D'autre part, $-T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{n_{12} \mu_C^*}{T}$ est l'enthalpie de n_{12} moles de C. Donc, l'enthalpie de formation de la solution parfaite S comportant n_1 moles de A et n_2 moles de B, au détriment de n_{12} moles de C, est :

$$-T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_A^* n_1 + \mu_B^* n_2 - \mu_C^* n_{12}}{T} \right)$$

c'est l'enthalpie de fusion de n_{12} moles de C, c'est à dire $n_{12} \Delta H_C$, si ΔH_C est l'enthalpie molaire de fusion de C : D'où :

$$-\frac{n_{12} \Delta H_C}{RT^2} dT = - d \ln \bar{x}_A^{n_1} \bar{x}_B^{n_2}$$

$$\frac{1}{RT^2} (n_{12} \Delta H_C) dT = d \ln \bar{x}_A^{n_1} \bar{x}_B^{n_2} \quad (\text{II}, 14)$$

Puisque la variation de chaleur massique avec la température est négligée, ΔH_C est indépendant de la température, et par intégration, il vient :

$$\int_T^{T_B} d \ln \bar{x}_A^{n_1} \bar{x}_B^{n_2} = \frac{n_{12} \Delta H_C}{R} \int_T^{T_B} \frac{dT}{T^2}$$

Or, à la température T_C de fusion du composé C :

$$\bar{x}_A = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad \text{et} \quad \bar{x}_B = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

d'où :

$$\ln \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right)^{n_1} \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right)^{n_2} - \ln \bar{x}_A^{n_1} \bar{x}_B^{n_2} = - \frac{n_{12} \Delta H_C}{R} \left(\frac{1}{T_C} - \frac{1}{T} \right)$$

Le titre x de la solution parfaite en équilibre avec le composé C à la température T est donc tel que :

$$\begin{aligned} \ln (1-x)^{n_1} x^{n_2} &= n_{12} \frac{\Delta H_C}{R} \left(\frac{1}{T_C} - \frac{1}{T} \right) + \ln \frac{n_1^{n_1} n_2^{n_2}}{(n_1 + n_2)^{n_1 + n_2}} \\ &= n_{12} \lambda_C (T) + \ln \frac{n_1^{n_1} n_2^{n_2}}{(n_1 + n_2)^{n_1 + n_2}} \end{aligned} \quad (\text{II, 15})$$

Par exemple, si $n_1 = n_2 = n_{12}$ ($A + B \rightleftharpoons C$) :

$$\ln (1-x) x = \lambda_C (T) + \ln \frac{1}{2^2}$$

$$\ln 4x (1-x) = \lambda_C (T)$$

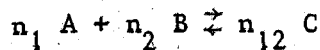
$$4x (1-x) = \exp (\lambda_C (T)) \quad (\text{II, 16})$$

La courbe $T(x)$ est la courbe de cristallisation du composé intermédiaire C. Suivant qu'il existe un (figure 9a) ou plusieurs (figure 9b) composés intermédiaires, elle est limitée par ses intersections avec soit les courbes de solubilité de A (C, C'') et B (C, C'), soit une ou deux courbes de cristallisation d'un (C', C'') ou deux (C''') composés intermédiaires.

3°) Composé intermédiaire à fusion non congruente

Si le point P représentant la fusion de C est dans la région II, une solution S est capable de se combiner réversiblement avec A solide pour donner C solide (figure 10). A une température $T < T_C$, la

solution S est en équilibre avec C et :



Avec les mêmes raisonnements que dans le cas précédent, il vient :

$$\int_T^{T_B} \ln \bar{x}_A^{n_1} \bar{x}_B^{n_2} = n_{12} \frac{\Delta H_C}{R} \int_T^{T_B} \frac{dT}{T^2}$$

A la température de fusion T_C , la solution parfaite en équilibre avec C est aussi en équilibre avec A. Donc, à T_C :

$$\ln \bar{x}_A = \frac{\Delta H_A^*}{R} \left(\frac{1}{T_A^*} - \frac{1}{T_C} \right)$$

d'où : $\bar{x}_A = \exp (\lambda_A^* (T_C))$

et :

$$n_1 \lambda_A^* (T_C) + n_2 \ln (1 - \exp \lambda_A^* (T_C))$$

$$- \ln (1 - x)^{n_1} x^{n_2} = - n_{12} \lambda_C (T)$$

ou :

$$\ln (1 - x)^{n_1} x^{n_2} = n_{12} \lambda_C (T) + n_1 \lambda_A^* (T_C) + n_2 \ln (1 - \exp \lambda_A^* (T_C)) \quad (II,17)$$

Si P est dans la région II', A et B jouant des rôles symétriques, (II,17) devient :

$$\ln (1 - x)^{n_1} x^{n_2} = n_{12} \lambda_C (T) + n_2 \lambda_B^* (T_C) + n_1 \ln (1 - \exp \lambda_B^* (T_C)) \quad (II,18)$$

Les expressions obtenues sont analogues à celles obtenues pour le cas de la fusion congruente. Elles n'en diffèrent que par la constante d'intégration. Donc, de manière générale :

$$\ln (1 - x)^{n_1} x^{n_2} = n_{12} \lambda_C (T) + K \quad (II,19)$$

où la constante K est indépendante de la température.

4°) Cas où le composé intermédiaire présente des transitions polymorphiques :

Si le composé C existe, à la pression considérée, sous plusieurs formes polymorphiques C_1, C_2, \dots, C_{n-1} , soient T_i^j et ΔH_i^j la température et l'enthalpie de transition de la forme C_i à la forme C_j . De T_{n-2}^{n-1} à T_{n-1}^n , la courbe d'équilibre des cristaux C_{n-1} avec la solution parfaite S est donnée par :

$$\ln (1 - x)^{n_1} x^{n_2} = n_{12} \lambda_C^{n-1, n} (T) + K' \quad (\text{II}, 20)$$

De T_{n-3}^{n-2} à T_{n-2}^{n-1} , ce sont les cristaux C_{n-2} qui sont en équilibre avec la solution parfaite S. Soit ΔH_{n-2}^n l'enthalpie de transition du corps C pur de l'état cristallin C_{n-2} à l'état de solution S :

$$\Delta H_{n-2}^n = \Delta H_{n-2}^{n-1} + \Delta H_{n-1}^n \quad (\text{II}, 21)$$

où ΔH_{n-1}^n est l'enthalpie molaire de fusion des cristaux C_{n-1} . La concentration x en corps B dans la solution S est de la forme :

$$\ln (1 - x)^{n_1} x^{n_2} = n_{12} \lambda_C^{n-2, n} (T) + K \quad (\text{II}, 22)$$

à la température T_{n-2}^{n-1} , la solution S est en équilibre à la fois avec C_{n-1} et C_{n-2} :

$$\mu_{C_{n-1}} = \mu_{C_{n-2}} = \mu_S \quad (\text{II}, 23)$$

d'où :

$$\begin{aligned} \ln (1 - x)^{n_1} x^{n_2} &= n_{12} \lambda_C^{n-2, n} (T) + K \\ &= n_{12} \lambda_C^{n-1, n} (T) + K \end{aligned}$$

en remplaçant les λ_C^{ij} par leurs valeurs, il vient :

$$\frac{\Delta H_{n-2}^n}{T_{n-2}^n} - \frac{\Delta H_{n-2}^{n-1} + \Delta H_{n-1}^n}{T_{n-2}^{n-1}} + \frac{K}{n_{12}} = \frac{\Delta H_{n-1}^n}{T_{n-1}^n} - \frac{\Delta H_{n-1}^n}{T_{n-2}^{n-1}} - \frac{K'}{n_{12}}$$

$$\frac{\Delta H_{n-2}^n}{T_{n-2}^n} = \frac{\Delta H_{n-1}^n}{T_{n-1}^n} + \frac{\Delta H_{n-2}^{n-1}}{T_{n-2}^{n-1}} + \frac{K' - K}{n_{12}}$$

d'où :

$$\ln (1 - x)^{n_1} x^{n_2} = n_{12} (\lambda_C^{n-1, n} (T) + \lambda_C^{n-2, n-1} (T)) + K' \quad (\text{II}, 24)$$

d'une manière générale :

$$\text{Si} \quad T_{p-2}^{p-1} < T < T_{p-1}^p \quad ; \quad p \leq n$$

$$\ln (1 - x)^{n_1} x^{n_2} = n_{12} \sum_{\ell=p-1}^n \lambda_C^{\ell-1, \ell} (T) + K' \quad (\text{II}, 25)$$

c'est à dire que les termes relatifs à chacune des transitions s'ajoutent. Cette courbe de solubilité permet, si, pour les constituants purs et le ou les composés intermédiaires les températures de transition et les variations d'enthalpie qui les accompagnent sont connues, de tracer les diagrammes des figures 11 et 12. Inversement, il est possible de déduire de ces diagrammes les enthalpies de transition, y compris l'enthalpie de décomposition d'un corps à fusion non congruente.

5°) Divers types de diagrammes selon la nature chimique des constituants :

D'après la loi de SCHRODER - VAN LAAR, la courbe d'équilibre d'un constituant k pur avec une solution parfaite est :

$$\ln x_k = - \frac{\Delta H_k^*}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_k^*} \right)$$

La pente de la courbe $x(T)$ est donc :

$$\frac{dx_k}{x_k} = \frac{\Delta H_k^*}{RT^2} dT$$

$$\frac{\partial x_k}{\partial T} = x_k \frac{\Delta H_k^*}{RT^2}$$

En particulier, pour $x_k = 1$, $T = T_k^*$ et :

$$\left(\frac{\partial x_k}{\partial T} \right)_{x_k=1} = \frac{\Delta H_k^*}{RT_k^{*2}} \quad (\text{II}, 26)$$

La pente à l'origine de la courbe de solubilité du constituant k pur a donc une valeur finie.

Pour un composé intermédiaire C dont n_{12} moles sont formées de n_1 moles de constituant A et n_2 moles de constituant B, d'après (II, 19) :

$$\ln (1 - x)^{n_1} x^{n_2} = n_{12} \frac{\Delta H_C}{R} \left(\frac{1}{T_C} - \frac{1}{T} \right) + K'$$

en dérivant cette équation, il vient :

$$- n_1 \frac{dx}{1-x} + n_2 \frac{dx}{x} = n_{12} \frac{\Delta H_C}{RT^2} dT$$

d'où :

$$\frac{\partial x}{\partial T} = n_{12} \frac{\Delta H_C}{RT^2 \left(\frac{n_2}{x} - \frac{n_1}{1-x} \right)} \quad (\text{II, 27})$$

Si : $x = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$, alors $1 - x = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$, et :

$$\frac{n_2}{x} - \frac{n_1}{1-x} = \frac{1}{n_1 + n_2} - \frac{1}{n_1 + n_2} = 0$$

donc :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_x = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = n_{12} \frac{\Delta H_C}{RT^2 \times 0} = \infty$$

c'est à dire que la courbe $T(x)$ admet une tangente horizontale.

Dans le cas d'un composé intermédiaire à fusion non congruente,

$x = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ pour $T' > T_C$ (figure 9). Pour un composé intermédiaire

à fusion congruente, $x = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$, si $T = T_C$ (figure 10). La tan-

gente au liquidus est horizontale au point de fusion du composé intermé-

diaire, et elle ne l'est pas au point de fusion des constituants purs A

et B. Il existe donc une différence entre les deux cas. Cette différence

apparaît nettement sur la partie du diagramme qui concerne l'équilibre

de A avec C. Elle provient du fait que le composé C fournit du corps A

en fondant. C'est à dire qu'un diagramme d'équilibre entre un corps A

et un corps $A_m B_n$ qui fournit du corps A en fondant est différent du diagramme d'équilibre de A avec un corps, même composé comme $B_n C_p$, qui ne donne pas de corps A en fondant.

Un dernier type de diagramme est obtenu en considérant l'équilibre de deux corps composés qui donnent les mêmes constituants purs en fondant et forment alors une solution parfaite (figure 13). C'est le cas de l'équilibre des composés AB et A_3B de l'acide nitrobenzoïque (A) et de l'amide nicotinique (B) [78].

Le diagramme d'équilibre d'un composé C à fusion congruente qui fournit du constituant A en fondant et forme avec A une solution solide a l'allure de la figure 14a, qui peut être considérée comme une partie de la figure 14b. C correspond nécessairement à un extremum commun au solidus et au liquidus, sinon sa fusion ne serait pas congruente, ce qui est contraire à l'hypothèse de départ.

VI - EQUILIBRE D'UNE SOLUTION BINAIRE SIMPLE AVEC UNE SOLUTION PARFAITE

1°) Définition d'une solution binaire simple :

Dans une solution réelle S, le potentiel chimique du constituant k est de la forme :

$$\mu_k^S = \mu_k^{S^*} + RT \ln a_k = \mu_k^{S^*} + RT \ln \gamma_k \bar{x}_k \quad (\text{II},28)$$

a_k est l'activité du constituant k dans la solution S,
 γ_k son coefficient d'activité ; pour une solution binaire simple de deux constituants A et B, les coefficients d'activité sont :

$$\ln \gamma_A = \alpha (\bar{x}_B)^2 ; \quad \ln \gamma_B = \alpha (\bar{x}_A)^2 \quad (\text{II},29)$$

ils vérifient la relation de GIBBS - DUHEM [73a], si $\frac{\partial \alpha}{\partial \bar{x}_A} = \frac{\partial \alpha}{\partial \bar{x}_B}$.

2°) Equilibre d'une solution binaire simple S avec une solution parfaite P :

D'après la loi de distribution de NERNST [73b] les deux solutions ont pour équation d'équilibre :

$$RT \ln \frac{a_k^P}{a_k^S} \mu_k^{S*} = \mu_k^{P*} ; k = A, B \quad (\text{II}, 30)$$

qui conduit à :

$$\begin{cases} \ln \left(\frac{\bar{x}_A^P}{\bar{x}_A^S} \right) - \alpha (\bar{x}_B^S)^2 = - \lambda_A^{SP} (T) \\ \ln \left(\frac{\bar{x}_B^P}{\bar{x}_B^S} \right) - \alpha (\bar{x}_A^S)^2 = - \lambda_B^{SP} (T) \end{cases} \quad (\text{II}, 31)$$

comme :

$$\frac{\bar{x}_A^P}{\bar{x}_A^S} + \frac{\bar{x}_B^P}{\bar{x}_B^S} = \frac{\bar{x}_A^S}{\bar{x}_A^S} + \frac{\bar{x}_B^S}{\bar{x}_B^S} = 1$$

la connaissance de α et des transitions $S \rightleftharpoons P$ des deux corps purs suffit donc pour tracer le diagramme de phase ; Les coefficients α dépendent des deux constituants du mélange, ils peuvent être déduits du diagramme expérimental.

Les deux phases ont même composition quand $\bar{x}_B^S = \bar{x}_B^P$. Ceci ne peut se produire qu'à une température T_a telle que :

$$\begin{cases} \alpha (\bar{x}_B^S)^2 = \lambda_A^{SP} (T_a) \\ \alpha (1 - \bar{x}_B^S)^2 = \lambda_B^{SP} (T_a) \end{cases} \quad (\text{II}, 32)$$

d'où :

$$\alpha = \lambda_A^{SP} (T_a) \left(1 + \sqrt{\frac{\lambda_B^{SP} (T_a)}{\lambda_A^{SP} (T_a)}} \right)^2 \quad (\text{II}, 33)$$

Si α est de la forme $\frac{a}{T}$, la mesure de T_a suffit, quand les transitions $S \rightleftharpoons P$ des corps purs sont connues, pour déterminer les coefficients d'activité des deux corps. Les équations d'équilibre des deux phases sont dans ce cas :

$$\begin{cases} \ln \left(1 - \frac{\bar{x}_B^P}{1 - \bar{x}_B^S} \right) - a (\bar{x}_B^S)^2 / T^2 = - \lambda_A^{SP} (T) \\ \ln \left(\frac{\bar{x}_B^P}{\bar{x}_B^S} \right) - a (1 - \bar{x}_B^S)^2 / T^2 = - \lambda_B^{SP} (T) \end{cases} \quad (\text{II}, 34)$$

ce qui correspond à des diagrammes binaires à solubilité continue, présentant un extremum (figure 15a).

Un cas particulier intéressant est celui où les caractéristiques des transitions des deux corps sont identiques, les deux constituants du mélange étant pourtant discernables. C'est le cas, par exemple, de deux énantiomères. Si les deux corps sont continûment miscibles sous leurs deux formes, la condition d'égale composition des deux phases devient, puisque $\lambda_A^{SP}(T) = \lambda_B^{SP}(T)$, $((1-x)/x)^2 = 1$, qui admet pour seule solution $x = \frac{1}{2}$; l'équation (II,33) se simplifie alors et devient :

$$a = 4 \Delta H^{SP} \frac{T^{SP} - T_C}{T^{SP}} \quad (\text{II,35})$$

Les courbes d'équilibre $S_C \rightleftharpoons Ch$ et $Ch \rightleftharpoons L$ du diagramme de phase des mélanges d'acides (+) et (-) (méthyl-2-hexyloxy)-4 - biphenyl-carboxylique-4 [74] correspondent à ce cas.

3°) Démixtion d'une solution binaire simple :

Soient n_A et n_B le nombre de moles respectives de A et B dans la solution S ; celle-ci sera stable si :

$$\frac{\partial \mu_A^S}{\partial n_A} > 0 \quad ; \quad \frac{\partial \mu_B^S}{\partial n_B} > 0 \quad (\text{II,36})$$

or, par définition, les fractions molaires de A et B dans S sont :

$$\bar{x}_A^S = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad ; \quad \bar{x}_B^S = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (\text{II,37})$$

les conditions de stabilité (II,36) peuvent donc s'écrire :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \mu_A^S}{\partial n_A} = \frac{\partial \mu_A^S}{\partial \bar{x}_A^S} \frac{\partial \bar{x}_A^S}{\partial n_A} = \frac{RT}{n_A + n_B} \left[\frac{\bar{x}_A^S}{1 - \bar{x}_A^S} - 2\alpha (\bar{x}_A^S)^2 \right] > 0 \\ \frac{\partial \mu_B^S}{\partial n_B} = \frac{\partial \mu_B^S}{\partial \bar{x}_B^S} \frac{\partial \bar{x}_B^S}{\partial n_B} = \frac{RT n_A}{(n_A + n_B)^2} \left[\frac{1 - \bar{x}_A^S}{\bar{x}_A^S} - 2\alpha (1 - \bar{x}_A^S)^2 \right] > 0 \end{array} \right.$$

elles se réduisent à une seule :

$$2\alpha \bar{x}_A^S (1 - \bar{x}_A^S) < 1 \quad (\text{II},38)$$

Pour une solution parfaite, $\alpha = 0$, donc elle est toujours stable. Pour une solution binaire simple, la courbe de démixtion dépend de la forme de α , mais elle admet toujours pour axe de symétrie la droite $\bar{x}_A^S = \frac{1}{2}$, puisqu'en posant $\bar{x}_A^S = \frac{1}{2} + x$, l'inégalité (II,38) devient :

$$2\alpha \left[\frac{1}{2} + x \right] \left[\frac{1}{2} - x \right] < 1$$

expression qui ne varie pas quand x est changé en $-x$. Ceci signifie qu'à une température donnée, les limites de solubilité des deux constituants dans la solution S sont égales. Les diagrammes expérimentaux du type de la figure 15b, comme par exemple le diagramme de phase étain-plomb [75], où les limites de solubilité des deux corps l'un dans l'autre à l'état solide sont différentes, ne peuvent donc pas s'expliquer par l'équilibre entre une solution binaire simple et une solution parfaite.

Si $\alpha = \frac{a}{T}$, la courbe de démixtion est une parabole d'équation :

$$T = 2\alpha \bar{x}_A^S (1 - \bar{x}_A^S) \quad (\text{II},39)$$

Puisque $0 < \bar{x}_A^S < 1$, la solution S sera stable quelle que soit la température si $a < 0$. Si $a > 0$, il existera une zone de démixtion (figure 15c). Le cas de la figure 15d est donc impossible avec $\alpha = \frac{a}{T}$, car il suppose que $T_a < T_A^{SP}$, ce qui conduit à une valeur négative pour $\lambda_A^{SP}(T_a)$, donc, d'après (II,33), entraîne que a est également négatif, ce qui est contraire à l'existence de la parabole de démixtion. Le cas de la figure 15b ne peut donc pas être considéré comme une variante de la figure 15d, où la courbe de démixtion couperait les courbes d'équilibre des deux solutions. Il est donc nécessaire de chercher, pour expliquer l'allure des diagrammes de type 15b, une forme de courbe de démixtion différente. La solution S ne peut pas, dans ce cas, être une solution binaire simple.

VIII - EQUILIBRE D'UNE SOLUTION REGULIERE AVEC UNE SOLUTION PARFAITE

1°) Relations entre les coefficients d'activité et la courbe de dé-
mixtion :

Dans une solution régulière, les coefficients d'activité vé-
rifient la relation de GIBBS - DUHEM :

$$X \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial X} - (1 - X) \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial X} = 0$$

où X est la concentration en corps B.

Une forme possible de $\ln \gamma_A$ est :

$$\ln \gamma_A = \frac{a}{T} g(X)$$

où a est une constante.

Dans ce cas, la relation de GIBBS - DUHEM se traduit par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial X} = \frac{a}{T} \frac{\partial g}{\partial X} \\ \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial X} = \frac{a}{T} \frac{X}{1-X} \frac{\partial g}{\partial X} \end{array} \right.$$

et la courbe de démixtion de la solution a pour équation :

$$T(X) = a X (1 - X) (2g(X) + X \frac{\partial g}{\partial X})$$

Si : $T(X) = a X (1 - X) f(X)$

g(X) est solution de l'équation différentielle :

$$2g(X) + X \frac{\partial g}{\partial X} = f(X)$$

qui admet pour solution générale :

$$g(X) = \frac{h(X)}{X^2}$$

avec :

$$\frac{\partial h}{\partial X} = X f(X)$$

2°) Recherche d'une courbe de démixtion :

a) Caractéristiques :

Pour que la courbe de démixtion $T(X) = a X (1 - X) f(X)$ rende compte de l'allure des diagrammes de type 15b, où les solubilités limites des deux composants l'un dans l'autre sont différentes, et où les pentes des deux tangentes à la courbe de démixtion pour une même valeur de la température ne sont pas opposées, il suffit que la fonction $f(X)$ soit telle que :

- $f(X)$ est une fonction monotone de X dans l'intervalle $[0, 1]$
- $a f(X) > 0 \quad \forall x \in [0, 1]$
- $f(X) \neq f(1 - X)$

Avec ces conditions, $T(0) = T(1) = 0$. D'après le théorème de ROLLE, la courbe $T(X)$ présente un extremum entre $X = 0$ et $X = 1$. Comme $a f(X) > 0$ dans cet intervalle, la valeur de $T(X)$ est positive pour tout X compris entre zéro et un. L'extremum est donc un maximum.

Il sera possible de déterminer entièrement $f(X)$ à partir des coordonnées des points remarquables du diagramme, si $T(X)$ dépend au plus de trois paramètres, donc si $f(X)$ ne dépend pas de plus de deux paramètres différents de a .

b) Exemples :

a) $f(X, b, c) = e^{bX}$

La courbe $T(X)$ présente un maximum pour :

$$X_0 = \frac{b - 2 + \sqrt{4 + b^2}}{2b}$$

Si $b > 0$, $X_0 < \frac{1}{2}$; si $b < 0$, $X_0 > \frac{1}{2}$; pour $b = 0$, $T(X)$ est la parabole précédemment étudiée.

Les paramètres a et b peuvent être déterminés à partir de la température d'eutexie et des limites de solubilité : (cf. figure 15b).

$$a = \frac{T_E}{2X_1(1-X_1)} \left[\frac{X_1(1-X_2)}{X_2(1-X_2)} \right] \frac{X_1}{X_1-X_2}$$

$$b = \frac{1}{X_2 - X_1} \ln \frac{X_1(1-X_1)}{X_2(1-X_2)}$$

et le coefficient d'activité γ_A prend la forme :

$$\ln \gamma_A = \frac{a}{T} \frac{1}{b^2 X^2} [1 + (bX - 1) \exp(bX)]$$

le coefficient d'activité γ_B est solution de :

$$\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial X} = \frac{a}{T} \frac{1}{1-X} \left\{ \exp(bX) - \frac{2}{b^2 X^2} [1 + (bX - 1) \exp(bX)] \right\}$$

$$\beta) f(X) = (X - b)^C$$

Ce cas n'a été étudié que pour $C = \pm 1$; alors, la courbe $T(X)$ ne peut présenter de maximum sur $[0, 1]$ que si $b \notin [0, 1]$.

$$\text{Si : } C = -1, b < 0 : X_0 = b + \sqrt{b(b+1)}$$

$$b > 1 : X_0 = b - \sqrt{b(b+1)}$$

$$C = +1, b < 0 : X_0 = \frac{1}{3} (b + 1 + \sqrt{b^2 - b + 1})$$

$$b > 1 : X_0 = \frac{1}{3} (b + 1 - \sqrt{b^2 - b + 1})$$

les paramètres a et b se calculent à partir de la température d'eutexie et des limites de solubilité :

$$\text{pour } C = -1 \quad a = \frac{T_E (X_2 - X_1)}{X_1(1-X_1) - X_2(1-X_2)}$$

$$b = \frac{X_1 X_2 (X_2 - X_1)}{X_1(1-X_1) - X_2(1-X_2)}$$

$$\text{pour } C = +1 \quad a = \frac{T_E [X_2(X_2 - 1) - X_1(X_1 - 1)]}{X_1 X_2 (X_1 + X_2) (X_1 - 1) (X_2 - 1)}$$

$$b = \frac{X_2^2 (X_2 - 1) - X_1^2 (X_1 - 1)}{X_1 (X_1 - 1) - X_2 (X_2 - 1)}$$

$$C = - 1 : \left\{ \begin{array}{l} \ln \gamma_A = - \frac{a}{TX} \left[1 + \frac{b}{X} \ln \left(1 - \frac{X}{b} \right) \right] \\ \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial X} = + \frac{a}{T} \frac{1}{X(1-X)} \left[\frac{X-2b}{X-b} + \frac{2b}{X} \ln \left(1 - \frac{X}{b} \right) \right] \end{array} \right.$$

$$C = + 1 \left\{ \begin{array}{l} \ln \gamma_A = \frac{a}{T} \left(\frac{2X}{3} - b \right) \\ \ln \gamma_B = \frac{2}{3} \frac{a}{T} (\ln(1-X) - X) \end{array} \right.$$

$$\gamma) f(X) = (X - b)(X - d) \quad b, c \in [0, 1]$$

Pour cette fonction, le calcul des coefficients d'activité conduit à :

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln \gamma_A = \frac{a}{T} \left(\frac{X^2}{4} - \frac{b+c}{3} X + \frac{bc}{2} \right) \\ \ln \gamma_B = \frac{a}{T} \left[\frac{X(2-X)}{2} + (b+c-2)X + (b+c-1) \ln(1-X) \right] \end{array} \right.$$

et les coordonnées des trois points remarquables du diagramme sont nécessaires pour calculer a, b, c.

Cette liste d'exemples n'est bien entendu pas limitative. En particulier, tout polynôme P(X) de degré quelconque, ne présentant ni zéro ni extremum sur [0, 1], et dont les coefficients sont fonction de a, b, c peut être utilisé comme fonction f(X).

VII - DIAGRAMMES DE PHASE DES SYSTEMES A PLUS DE DEUX CONSTITUANTS

1°) Diagrammes ternaires :

Le diagramme de phase d'un système à trois constituants se représente dans l'espace ; il est inscrit dans un prisme droit dont la base est un triangle équilatéral. Sur chacune des faces latérales est représenté un des trois diagrammes binaires que forment les trois constituants pris deux à deux. S'il s'agit de trois corps possédant la même phase mésomorphe parfaite, ces diagrammes auront l'allure de la figure 4, et le diagramme ternaire sera celui de la figure 16.

a) Equilibre solide - mésomorphe :

Les équations de SCHRÖDER - VAN LAAR sont au nombre de trois, et elles définissent des surfaces de solubilité dans l'espace à trois dimensions. A une température donnée, elles indiquent que la fraction molaire de chaque constituant dans la phase mésomorphe est une constante. L'intersection d'une surface de solubilité avec un plan isotherme est donc une droite parallèle à un côté de la base du prisme. Les surfaces de solubilité sont donc des surfaces réglées, et plus précisément des cylindres dont les génératrices sont parallèles aux côtés de la base du prisme. Leurs intersections avec les surfaces latérales sont donc identiques : la courbe de solubilité d'un corps pur dans une solution parfaite est indépendante de la composition de cette solution. Les surfaces de solubilité se coupent deux à deux suivant des courbes appelées vallées eutectiques. Il y a ainsi trois vallées qui convergent vers un point E appelé puits eutectique du système ternaire. En ce point, les trois fractions molaires \bar{x}_1^M , \bar{x}_2^M , \bar{x}_3^M des trois constituants dans la phase mésomorphe, données par les trois équations de SCHRÖDER - VAN LAAR, sont, d'après [70], telles que :

$$\bar{x}_1^M + \bar{x}_2^M + \bar{x}_3^M = 1$$

c'est à dire :

$$e^{\lambda_1^{CM}(T_E)} + e^{\lambda_2^{CM}(T_E)} + e^{\lambda_3^{CM}(T_E)} = 1 \quad (\text{II},39)$$

et la température est égale à la température d'eutexie T_E qui est la plus basse température à laquelle la solution ternaire parfaite que constitue la phase mésomorphe peut exister en équilibre stable.

b) Equilibre mésomorphe - liquide :

Les fractions molaires des trois constituants dans chacune des phases sont telles que :

$$\bar{x}_1^M + \bar{x}_2^M + \bar{x}_3^M = 1 \quad (\text{II},40)$$

$$\bar{x}_1^L + \bar{x}_2^L + \bar{x}_3^L = 1 \quad (\text{II},41)$$

D'après la loi de distribution de NERNST, appliquée au cas des solutions parfaites, les fractions molaires d'un des constituants dans les deux phases sont liées par la relation :

$$\bar{x}_i^L = \bar{x}_i^M e^{\lambda_i^{ML}(T)} \quad (\text{II,42})$$

En reportant (II,42) dans (II,41), il vient :

$$\sum_{i=1}^3 \bar{x}_i^M e^{\lambda_i^{ML}(T)} = 1 \quad (\text{II,43})$$

La relation (II,43) détermine une surface S_M . Cette surface est coupée par le plan correspondant à la température T selon une courbe \mathcal{C}_M . Soit P_M l'intersection de la courbe \mathcal{C}_M avec le plan $\bar{x}_1^M = \text{cste}$, pour \bar{x}_1^M donné. Le point P_M représente la composition de la phase liquide pour cette valeur de \bar{x}_1^M .

La relation (II,42) fait correspondre à chaque point P_M un point P_L appartenant à une surface S_L coupée suivant une courbe \mathcal{C}_L par le plan $T = \text{cste}$. Le point P_L est complètement déterminé, c'est à dire qu'à chaque point de la courbe \mathcal{C}_L correspond un point de la courbe \mathcal{C}_M et un seul. Les droites $P_M P_L$ sont appelées des droites de conjugaison, (figure 16).

2°) Diagrammes à n corps :

Dans le cas où le système comporte plus de trois constituants, il n'existe plus de représentation géométrique simple possible. La relation (II,39) devient :

$$\sum_{i=1}^n e^{\lambda_i^{CM}(T_E)} = 1 \quad (\text{II,44})$$

et les $\bar{x}_i^M(T_E)$ fournissent la composition de l'eutectique. Si, aux n constituants initiaux, en sont ajoutés d'autres pour porter leur nombre total à n' , alors :

$$\sum_{i=1}^n e^{\lambda_i^{CM}(T)} < \sum_{i=1}^{n'} e^{\lambda_i^{CM}(T)} \quad (\text{II,45})$$

donc la température d'eutexie est abaissée. Il est ainsi possible de déterminer les constituants à ajouter pour qu'une solution d'un constituant donné existe à une température prédéterminée. Ce procédé est utilisé pour l'obtention de phases nématiques à température ambiante [17]. Les relations (II,40) et (II,43) deviennent :

$$\sum_{i=1}^n \bar{x}_i^M = 1 \quad (\text{II,46})$$

$$\sum_{i=1}^n \bar{x}_i^M e^{\lambda_i^{ML}(T)} = 1 \quad (\text{II,47})$$

Elles permettent, pour une composition donnée du système, de déterminer les températures de disparition de la phase mésomorphe et d'apparition de la phase liquide.

CHAPITRE I II : DIAGRAMMES DE PHASE DES MELANGES D'UN CORPS POSSEDANT
UNE PHASE MESOMORPHE STABLE A L'ETAT PUR AVEC UN CORPS
QUI N'EN POSSEDE PAS. TRANSITIONS VIRTUELLES

.....

I - LES DIFFERENTS TYPES DE DIAGRAMMES SIMPLES

1°) Généralités :

Le mélange d'un corps A possédant une phase mésomorphe stable à l'état pur avec un corps B qui n'en possède pas peut présenter, dans un domaine plus ou moins étendu de température, une phase mésomorphe stable [19]. Pour interpréter l'allure du diagramme binaire d'équilibre dans un cas simple, où les deux corps ne forment ni solution solide, ni composé intermédiaire (figure 17), BOGOJAWLENSKY et WINOGRADOW [24] proposent l'hypothèse d'une transition mésomorphe liquide virtuelle pour le corps B, à la température T_B^{ML} . Ils supposent cette transition virtuelle caractéristique du corps B, c'est à dire indépendante du second constituant du mélange. Un certain nombre de mesures récentes semble confirmer la validité de cette hypothèse dans le cas des bases de SCHIFF [27, 76]. Une répartition différente des températures des transitions (réelles ou virtuelles) des deux constituants du mélange conduit, avec les mêmes hypothèses, aux diagrammes des figures 18 et 19, qui ont été observés expérimentalement, pour les mélanges de p-terphényl-4, 4'' - di carbonates d'alcoyle [43] et de nombreux autres exemples [28, 40, 41, 46, 76, 77].

2°) Différences entre les divers types de diagrammes :

Si les phases mésomorphe et liquide forment des solutions parfaites, il suffit de connaître les températures et enthalpies correspondant aux différentes transitions (réelles ou virtuelles) des corps purs pour pouvoir calculer entièrement le diagramme a priori.

Sur le diagramme étudié par BOGOJAWLENSKY et WINOGRADOW (figure 17), le corps possédant une phase mésomorphe stable à l'état pur est désigné par A, l'autre par B. Dans ce type de diagramme, la phase méso-

morphe ne s'observe que sur un domaine très restreint : il sera par la suite appelé hypomésomorphogène.

Les courbes \widehat{ae} , \widehat{fg} , \widehat{gd} sont les courbes de solubilité des cristaux de A pur ou B pur dans les solutions parfaites que constituent les phases mésomorphe et liquide. Elles peuvent être calculées à l'aide d'une équation de SCHROEDER - VAN LAAR [36, 37], où interviennent respectivement les enthalpies de transition cristal - nématique et cristal - liquide (virtuelle) de A, et cristal-liquide de B. Le point eutectique g correspond à l'apparition d'une phase liquide.

Les courbes \widehat{bec} et \widehat{bfc} représentent l'équilibre entre la phase liquide et la phase mésomorphe. Elles sont calculables au moyen d'équations de VAN LAAR [34, 35] en considérant les transitions mésomorphe - liquide de A (réelle) et de B (virtuelle).

Les diagrammes des figures 18 et 19 présentent un domaine relativement étendu d'existence d'une phase mésomorphe, de part et d'autre de l'eutectique. Ce type de diagramme sera appelé hypermésomorphogène.

Sur les diagrammes hypermésomorphogènes des figures 18 et 19, les courbes \widehat{ah} , $\widehat{he'}$, $\widehat{f'd}$ représentent les solubilités des cristaux de A pur et B pur dans les phases mésomorphe et liquide. Elles se calculent au moyen d'équations de SCHROEDER - VAN LAAR où interviennent respectivement les transitions $C \rightleftharpoons M$ de A pur (réelle), $C \rightleftharpoons M$ de B pur (virtuelle) et $C \rightleftharpoons L$ de B pur (réelle). Le point eutectique h correspond à l'apparition d'une phase mésomorphe. Les courbes $\widehat{be'c}$ et $\widehat{bf'c}$ représentent l'équilibre entre les phases mésomorphe et liquide. Leur calcul se fait à l'aide d'équations de VAN LAAR, en considérant les transitions $M \rightleftharpoons L$ de A (réelle) et B (virtuelle).

Dans les diagrammes hypomésomorphogènes interviennent donc deux transitions réelles et une transition virtuelle du corps A, une transition réelle et une transition virtuelle du corps B. Dans les diagrammes hypermésomorphogènes n'interviennent que deux transitions réelles pour le corps A, alors qu'il faut considérer une transition réelle et deux transitions virtuelles pour le corps B.

Expérimentalement, l'observation d'une simple préparation de contact [78] suffit pour distinguer sans ambiguïté les deux types de diagramme (cf. chapitre VII) :

- dans les diagrammes hypomésomorphogènes, la phase mésomorphe apparaît entre une phase liquide et une phase cristalline
- dans les diagrammes hypermésomorphogènes, elle apparaît entre deux phases cristallines.

II - ENTHALPIES ET TEMPERATURES DES TRANSITIONS VIRTUELLES

a) la transition C \rightleftharpoons L virtuelle du corps A :

Cette transition intervient dans le calcul de la courbe fg des diagrammes hypomésomorphogènes (figure 17). Soient T_A^{CM} , T_A^{ML} , T_A^{CL} les températures de transition cristal - mésomorphe, mésomorphe - liquide, et cristal - liquide du corps A, et ΔH_A^{CM} , ΔH_A^{ML} , ΔH_A^{CL} les enthalpies de transitions correspondantes. D'après le premier principe de la thermodynamique, l'enthalpie de transition d'un état à un autre ne dépend pas des états intermédiaires. D'où :

$$\Delta H_A^{CL} = \Delta H_A^{CM} + \Delta H_A^{ML} \quad (\text{III},1)$$

D'après LE CHATELIER [68] et VAN LAAR [20], les deux termes du second membre sont positifs. Le premier membre l'est donc aussi. La température de la transition C \rightleftharpoons L fictive du corps A peut être déterminée au moyen de la fonction d'état $S_A^L(T)$. La valeur de cette fonction au point n peut être calculée à partir de $S_A^C(T)$ en m en suivant le contour m b p n

$$\begin{aligned} S_A^{*L}(T) + \Delta S_{m\acute{e}l}^L(T) = S_A^C(T) + \int_T^{T_A^{CM}} (C_A^C)_P \frac{dT}{T} + \Delta S_A^{*CM} \\ + \int_{T_A^{CM}}^{T_A^{ML}} (C_A^M)_P \frac{dT}{T} + \Delta S_A^{*ML} + \Delta S_{m\acute{e}l}^L(T_A^{ML}) + \int_{T_A^{ML}}^T (C_A^L)_P \frac{dT}{T} \quad (\text{III},2) \end{aligned}$$

Les solutions M et L étant supposées parfaites, l'entropie d'excès est

donc nulle et n'intervient pas dans les calculs. Il a été également supposé (chapitre I) que la variation de chaleur massique d'une phase à l'autre était négligeable :

$$(C_A^C)_P = (C_A^M)_P = (C_A^L)_P \quad (\text{III},3)$$

Comme les solutions sont supposées parfaites, l'entropie de mélange ne dépend que de la composition. Elle a donc même valeur en n et p, et, en reportant la relation (III,3) dans l'équation (III,2), il vient :

$$\Delta S_A^{*CL} = \Delta S_A^{*CM} + \Delta S_A^{*ML}$$

autrement dit :

$$\frac{\Delta H_A^{CL}}{T_A^{CL}} = \frac{\Delta H_A^{CM}}{T_A^{CM}} + \frac{\Delta H_A^{ML}}{T_A^{ML}} \quad (\text{III},4)$$

le calcul de T_A^{CL} à partir de (III,4) donne :

$$T_A^{CL} = T_A^{CM} T_A^{ML} \frac{\Delta H_A^{CM} + \Delta H_A^{ML}}{\Delta H_A^{CM} T_A^{ML} + \Delta H_A^{ML} T_A^{CM}} \quad (\text{III},5)$$

qui peut se mettre sous les deux formes équivalentes :

$$T_A^{CL} = T_A^{CM} \left[1 + \frac{\Delta H_A^{ML} (T_A^{ML} - T_A^{CM})}{\Delta H_A^{CM} T_A^{ML} + \Delta H_A^{ML} T_A^{CM}} \right] \quad (\text{III},6)$$

$$\text{et : } T_A^{CL} = T_A^{ML} \left[1 - \frac{\Delta H_A^{CM} (T_A^{ML} - T_A^{CM})}{\Delta H_A^{CM} T_A^{ML} + \Delta H_A^{ML} T_A^{CM}} \right] \quad (\text{III},7)$$

comme $T_A^{ML} > T_A^{CM}$, les équations (III,6) et (III,7) impliquent que :

$$T_A^{CM} < T_A^{CL} < T_A^{ML} \quad (\text{III},8)$$

La transition cristal - liquide virtuelle du corps A est donc entièrement déterminée quand les caractéristiques des transitions cristal - mésomorphe et mésomorphe - liquide sont connues. La température

T_A^{CL} ainsi déterminée est supérieure à T_A^{CM} et inférieure à T_A^{ML} .

b) Les transitions virtuelles du corps B :

La transition $M \rightleftharpoons L$ du corps B intervient dans le calcul des arcs \widehat{bec} et \widehat{bfc} des diagrammes hypomésomorphogènes, et $\widehat{be'c}$ et $\widehat{bf'c}$ des diagrammes hypermésomorphogènes. La transition $C \rightleftharpoons M$ n'intervient que dans le calcul de la courbe ha' des diagrammes hypermésomorphogènes.

Sur les diagrammes expérimentaux, même lorsque les mesures sont faites avec précision, les courbes d'équilibre $C \rightleftharpoons L$ et $C \rightleftharpoons M$ sont pratiquement confondues [36, 76]. Ceci conduit à l'hypothèse :

$$\Delta H_B^{CM} \neq \Delta H_B^{CL} > 0$$

Par contre, rien ne permet de déterminer a priori le signe de ΔH_B^{ML} ; le fait que les fuseaux d'équilibre ont leurs deux branches pratiquement confondues permet seulement d'affirmer que la valeur de ΔH_B^{ML} est petite.

Puisque la transition $M \rightleftharpoons L$ du corps B est virtuelle :

$$T_B^{ML} < T_B^{CL}$$

En appliquant au corps B les relations (III,1,4,5) il vient :

$$\Delta H_B^{CL} = \Delta H_B^{CM} + \Delta H_B^{ML} \quad (\text{III,9})$$

$$\frac{\Delta H_B^{CL}}{T_B^{CL}} = \frac{\Delta H_B^{CM}}{T_B^{CM}} + \frac{\Delta H_B^{ML}}{T_B^{ML}} \quad (\text{III,10})$$

$$T_B^{CL} = T_B^{CM} T_B^{ML} \frac{\Delta H_B^{CM} + \Delta H_B^{ML}}{\Delta H_B^{CM} T_B^{ML} + \Delta H_B^{ML} T_B^{CM}} \quad (\text{III,11})$$

La position de T_B^{CM} par rapport à T_B^{ML} et T_B^{CL} dépend donc du signe de ΔH_B^{ML} .

Soit \bar{x}_A^M la fraction molaire du corps A dans la phase mésomorphe :

$$\bar{x}_A^M = \frac{1 - \exp(\lambda_B^{ML}(T))}{\exp(\lambda_A^{ML}(T)) - \exp(\lambda_B^{ML}(T))} = \frac{1 - B}{A - B}$$

Il a été montré au chapitre II que la relation $0 \leq \bar{x}_A^M \leq 1$ se traduit par :

Si $A > B$: $A \geq 1 \geq B$

$A < B$: $A \leq 1 \leq B$

$\Delta H_A^{ML} > 0 \Rightarrow : A \geq 1 \Leftrightarrow T \geq T_A^{ML}$

si $\Delta H_B^{ML} > 0$: $B \geq 1 \Leftrightarrow T \geq T_B^{ML}$

si $\Delta H_B^{ML} < 0$: $B \geq 1 \Leftrightarrow T \leq T_B^{ML}$

Le cas $\Delta H_A^{ML} > 0$, $\Delta H_B^{ML} > 0$ a déjà été étudié au chapitre II, le cas $\Delta H_B^{ML} < 0$, $\Delta H_A^{ML} > 0$ conduit à :

si $A \geq 1 \geq B$: $T \geq T_A^{ML}$, $T \geq T_B^{ML}$

si $A \leq 1 \leq B$: $T \leq T_A^{ML}$, $T \leq T_B^{ML}$

Dans un cas comme dans l'autre, l'hypothèse $\Delta H_B^{ML} < 0$ conduit à une courbe $\bar{x}_A^M(T)$ entièrement située en dehors de l'intervalle $[T_A^{ML}, T_B^{ML}]$, ce qui n'a pas de sens physique. La valeur de ΔH_B^{ML} ne peut donc être que positive. L'équation (III,11) peut aussi s'écrire :

$$T_B^{CM} = T_B^{CL} \left(1 + \frac{\Delta H_B^{ML} (T_B^{CL} - T_B^{ML})}{\Delta H_B^{CL} T_B^{ML} - \Delta H_B^{ML} T_B^{CL}} \right) \quad (III,12)$$

$$T_B^{CM} = T_B^{ML} \left(1 + \frac{\Delta H_B^{CL} (T_B^{CL} - T_B^{ML})}{\Delta H_B^{CL} T_B^{ML} - \Delta H_B^{ML} T_B^{CL}} \right) \quad (III,13)$$

ce qui entraîne :

$$T_B^{CM} < T_B^{CL} < T_B^{CM}$$

Les transitions virtuelles $C \rightleftharpoons M$ et $M \rightleftharpoons L$ sont situées de part et d'autre de la transition réelle $C \rightleftharpoons L$ dans l'échelle des températures. Elles se succèdent dans un ordre inverse à celui des transitions réelles (figure 20). Comme pour celles-ci, les enthalpies de transition correspondantes sont positives.

c) Remarque : transitions monotropes et transitions virtuelles :

Lorsqu'une substance possède, à l'état pur, une phase mésomorphe stable, le domaine d'existence de celle-ci est situé entre celui de la phase solide et celui de la phase liquide, et ils ne se recouvrent pas : il s'agit d'un comportement énantiotrope. Par contre, lorsqu'une phase mésomorphe métastable ne peut être obtenue que par refroidissement d'une phase stable, liquide ou mésomorphe, la transition correspondante est monotrope. Certaines transitions monotropes se produisent à une température fixe, qu'elles soient observées par refroidissement d'une phase stable ou par réchauffement d'une phase métastable.

C'est le cas par exemple des transitions $L \rightleftharpoons Ch^o$ ($74,4^\circ C$) et $Ch \rightleftharpoons S_A$ ($69,6^\circ C$) du stéarate de cholestéryle [79], ou $N \rightleftharpoons S_A$ ($77,7^\circ C$) du 4-éthoxybenzol-4-aminobenzoate d'éthyle [80]. Leur enthalpie de transition peut être mesurée, elle est caractéristique de la transition. Les transitions monotropes et les transitions virtuelles ont donc les mêmes caractéristiques. BOGOJAWLENSKY et WINOGRADOW [24] les confondent par exemple pour l'azophénétole. Une vérification de ce point de vue est exposée au chapitre VII.

Soient deux corps présentant les mêmes phases P_1, P_2, P_3 , telles que P_1 et P_3 soient stables pour les deux corps, et que P_2 soit une phase stable pour l'un des corps, et métastable pour l'autre, obtenue par refroidissement de la phase P_3 . La représentation, sur un même diagramme, de la variation des énergies libres de GIBBS, ou enthalpies libres, des différentes phases en fonction de la température permet d'interpréter l'existence de transitions monotropes ou virtuelles à température fixe (figure 21). A une température donnée, la phase la plus stable est

celle dont l'enthalpie est la plus faible. Deux phases sont donc en équilibre quand leurs enthalpies libres sont égales. Ceci permet de limiter les domaines de stabilité des différentes phases (en trait plein sur la figure). Les transitions énantiotropes correspondent aux limites de stabilité : c'est le cas de T^{12} et T^{23} pour le premier corps, T^{13} pour le second. Il est possible de définir une transition virtuelle T^{13} pour le premier corps, à l'intersection des courbes G_1 et G'_3 correspondant au domaine de métastabilité, (figure 21a). La transition monotrope T_{23} est de même à l'intersection des courbes G_2 et G_4 , dans un domaine où ni P_2 , ni P_3 ne sont stables (figure 21b), et l'intersection de G_1 et G_2 détermine une transition virtuelle T^{12} . Si la phase P_3 est liquide, la transition monotrope $P_3 \rightleftharpoons (P_2)$ est donc d'autant plus facilement observable que le corps peut être facilement maintenu en surfusion.

Pour les cas étudiés par BOGOJAWLENSKY et WINOGRADOW, la différence de température est faible entre température de fusion et transition $M \rightleftharpoons L$ monotrope (4° C pour l'azophénétole), importante entre fusion et transition $M \rightleftharpoons L$ virtuelle (34° C pour le n-dipropylazophénol), ce qui expliquerait que cette dernière ne soit pas directement observable.

III - CALCUL DES POINTS REMARQUABLES DES DIAGRAMMES

1°) Diagrammes hypermésomorphogènes :

a) La température de transition mésomorphe - liquide réelle est inférieure à celle de la transition virtuelle :

Dans ce cas, la relation $T_B^{CM} > T_B^{CL}$ implique que les courbes de solubilité $C \rightleftharpoons L$ et $C \rightleftharpoons M$ du corps B aient un point commun (figure 19). Il a été montré au chapitre II que ce point commun a pour ordonnée T_B^{ML} . Comme dans ce cas $T_B^{ML} < T_B^{CL} < T_B^{CM}$, l'intersection des courbes de solubilité se fait pour une solubilité inférieure à l'unité. Elle est donc bien située dans le diagramme.

L'ordonnée du point h représente la température la plus basse de stabilité de la phase mésomorphe dans le mélange A + B. Cette température limite T_1 est d'après JOHNSTON [70], telle que :

$$\exp(\lambda_A^{CM}(T_1)) + \exp(\lambda_B^{CM}(T_1)) = 1 \quad (\text{III, 15})$$

L'abscisse du point e' est la concentration limite pour laquelle peut exister une phase mésomorphe stable. En ce point, la solubilité des cristaux de B pur dans la phase mésomorphe est égale à la concentration en corps B de la phase mésomorphe en équilibre avec le liquide à la même température, ce qui s'écrit :

$$\frac{1 - \exp(\lambda_B^{ML}(T))}{\exp(\lambda_A^{ML}(T)) - \exp(\lambda_B^{ML}(T))} = 1 - \exp(\lambda_B^{CM}(T)) \quad (\text{III},16)$$

La relation (III,10) conduit à :

$$\exp(\lambda_B^{CL}(T)) = \exp(\lambda_B^{CM}(T)) \times \exp(\lambda_B^{ML}(T)) \quad (\text{III},17)$$

En reportant (III,17) dans (III,16), il vient :

$$\exp(\lambda_A^{ML}(T)) = \frac{1 - \exp(\lambda_B^{CL}(T))}{1 - \exp(\lambda_B^{CM}(T))} \quad (\text{III},18)$$

Dans cette équation, le premier terme ne dépend que du corps A pur, le second que du corps B pur. Avec les notations du chapitre II, (III,18) s'écrit :

$$\exp(\lambda_A^{ML}(T)) = \psi_B^{CML}(T) \quad (\text{III},19)$$

Au point péritectique f', la solubilité des cristaux de B pur dans la phase liquide est égale à la concentration en corps B de la phase liquide en équilibre avec la phase mésomorphe, ce qui entraîne :

$$1 - \exp(\lambda_B^{CL}(T)) = \exp(\lambda_A^{ML}(T)) \frac{1 - \exp(\lambda_B^{ML}(T))}{\exp(\lambda_A^{ML}(T)) - \exp(\lambda_B^{ML}(T))} \quad (\text{III},20)$$

L'équation (III,20) se ramène à l'équation (III,16) :

$$\frac{1 - \exp(\lambda_B^{CL}(T))}{1 - \exp(\lambda_B^{ML}(T))} = \frac{\exp(\lambda_A^{ML}(T))}{\exp(\lambda_A^{ML}(T)) - \exp(\lambda_B^{ML}(T))}$$

en soustrayant 1 à chacun des deux membres, il vient :

$$\frac{\exp(\lambda_B^{ML}(T)) (1 - \exp(\lambda_E^{CM}(T)))}{1 - \exp(\lambda_B^{ML}(T))} = \frac{\exp(\lambda_B^{ML}(T))}{\exp(\lambda_A^{ML}(T)) - \exp(\lambda_B^{ML}(T))}$$

$$1 - \exp(\lambda_B^{CM}(T)) = \frac{1 - \exp(\lambda_B^{ML}(T))}{\exp(\lambda_A^{ML}(T)) - \exp(\lambda_B^{ML}(T))}$$

Les points e' et f' sont donc bien situés sur une même isotherme. L'étude graphique de l'équation $\exp(\lambda_A^{ML}(T)) = \psi_B(T)$ montre qu'il existe en général une solution T_2 et une seule dans l'intervalle $[T_A^{ML}, T_B^{ML}]$ (Annexe III, 2°, b). Ceci correspond au diagramme de la figure 19. Le cas où l'équation possède trois solutions conduit au diagramme de la figure 22, où la même phase mésomorphe existe dans deux domaines complètement disjoints. Les mélanges de deux termes d'une même série chimique dont l'un seulement possède une phase mésomorphe à l'état pur ne peuvent qu'exceptionnellement présenter ce type de diagramme. En effet, il suppose que les points d'inflexion des courbes de solubilité $C \rightleftharpoons L$ et $C \rightleftharpoons M$ de B sont respectivement au dessous de T_B^{CL} et T_B^{CM} . Or, les chaleurs latentes de fusion des corps ne présentant pas de phase mésomorphe dans les séries mésomorphogènes actuellement connues sont de l'ordre de 4 à 10 kcal/mole, ce qui situe le point d'inflexion entre 1000° K et 2500° K, donc nettement au dessus de la température de fusion.

b) La température de la transition mésomorphe - liquide réelle est supérieure à celle de la transition virtuelle :

La signification et les équations des points e', f' et h sont les mêmes que pour le cas précédent. Mais l'étude graphique de : $\exp(\lambda_A^{ML}(T)) = \psi_B(T)$ (Annexe III, 2°, a) montre que pour $T_A^{ML} > T_B^{ML}$, il existe toujours une solution T_2 et une seule dans l'intervalle $[T_A^{ML}, T_B^{ML}]$, ce qui correspond au diagramme de la figure 18 ; T_2 correspond à un point eutectique pour la phase liquide.

2°) Diagrammes hypomésomorphogènes (figure 17) :

Le point eutectique g représente le mélange de A et B dont la température de fusion est la plus basse. En ce point, les solubilités des cristaux de A et B dans la phase liquide sont telles que :

$$\exp \lambda_A^{CL} (T_1) + \exp \lambda_B^{CL} (T_1) = 1 \quad (\text{III},21)$$

Les points e et f sont les intersections du fuseau d'équilibre $M \rightleftharpoons L$ avec les courbes de solubilité $C \rightleftharpoons M$ et $C \rightleftharpoons L$ de A. Leurs équations se déduisent de celles de e' et f' (III,16 et III,20) en permutant le rôle joué par A et B. Les points e et f se trouvent donc sur une même isotherme, solution de :

$$\exp (\lambda_A^{ML} (T)) = \psi_B (T) \quad (\text{III},22)$$

L'étude graphique de cette équation (Annexe III, 1°) montre que les solutions, quand elles existent, sont au nombre de deux, telles que :

$$T_A^{ML} < T_3 < T_2 < T_A^{CM}$$

Si $T_3 < T_1$, le diagramme correspondant est celui de la figure 23. Par contre, si $T_3 > T_1$, il va exister un deuxième domaine d'existence stable de la phase mésomorphe, complètement disjoint du précédent (figure 24a). La température T_5 est solution de l'équation :

$$\exp (\lambda_A^{ML} (T)) = \psi_B (T) \quad (\text{III},23)$$

et la température T_4 telle que :

$$\exp (\lambda_A^{CM} (T_4)) + \exp (\lambda_B^{CM} (T_4)) = 1 \quad (\text{III},24)$$

Le cas où les solutions T_2 et T_3 sont confondues (figure 24b) fait la transition entre diagrammes hypo. et hypermésomorphogènes.

Un diagramme hypothétique à deux zones d'existence d'une même phase mésomorphe a été tracé (figure 25b) après détermination graphique des températures T_2 , T_3 et T_5 (figure 25a). Les caractéristiques du corps A sont celles du 4 éthoxy 4' octyloxytolane, qui possède une phase nématique stable. Celles du corps B, exception faite de l'enthalpie de transition nématique - liquide, dont, la valeur expérimentale est de 0,10 kcal/mole, sont celles du p-éthyl-p'octyloxytolane, qui présente une phase nématique métastable.

Remarque : le calcul des solutions de $\exp(\lambda_B^{ML}(T)) = \psi_A(T)$ ne fait pas intervenir le fait que la transition $M \rightleftharpoons L$ de B est fictive. La proposition faite par DE KOCK [10] de deux domaines disjoints d'existence d'une même phase mésomorphe dans les mélanges de deux corps qui la présentent à l'état pur (figure 26) est donc compatible avec les hypothèses de calcul utilisées ici. Par contre, certains diagrammes de l'école de Halle où une phase smectique C apparaît dans deux domaines disjoints [42, 43, 51] ne peuvent s'expliquer que par un écart à l'idéalité (figure 27), ce que confirme le cas de la figure 27 bis. Il n'y a pas à l'heure actuelle, dans les diagrammes étudiés par l'école de Halle, d'autre exemple de phase mésomorphe présentant deux domaines d'existence disjoints.

3°) Largeur des fuseaux d'équilibre mésomorphe - liquide aux points d'intersection :

Qu'il s'agisse d'un diagramme hypomésomorphogène ou hypermésomorphogène, l'équation des températures où le fuseau d'équilibre mésomorphe - liquide coupe les courbes de solubilité cristal - mésomorphe ou mésomorphe - liquide de l'un ou l'autre corps se met sous la même forme. Pour l'intersection du fuseau avec les courbes de solubilité du corps I :

$$\psi_I^{CML}(T) = \exp(\lambda_J^{ML}(T))$$

Dans la phase liquide comme dans la phase mésomorphe, la somme des fractions molaires des deux constituants est égale à l'unité. Donc, à une intersection avec les courbes de solubilité du corps I :

$$\bar{x}_I^M = \exp(\lambda_I^{CM}(T)) = 1 - \bar{x}_J^M$$

$$\bar{x}_I^L = \exp(\lambda_I^{CL}(T)) = 1 - \bar{x}_J^L$$

Ceci peut également s'écrire :

$$1 - \bar{x}_I^M = 1 - \exp(\lambda_I^{CM}(T)) = \bar{x}_J^M$$

$$1 - \bar{x}_I^L = 1 - \exp(\lambda_I^{CL}(T)) = \bar{x}_J^L$$

Autrement dit, à une intersection :

$$\psi_I^{\text{CML}}(T_i) = \frac{\bar{x}_J^{\text{L}}}{\bar{x}_J^{\text{M}}} = \exp(\lambda_J^{\text{ML}}(T_i))$$

Aux températures d'intersection du fuseau d'équilibre M \rightleftharpoons L avec les courbes de solubilité du corps I dans les phases mésomorphe et liquide, la solubilité du corps J, à l'état mésomorphe, dans une phase liquide, est égale au rapport des fractions molaires du corps J dans les phases liquide et mésomorphe.

Avec les notations de la figure 7, la largeur du fuseau est alors :

$$\begin{aligned} |\overline{\text{CB}}| &= |\overline{\text{AB}} - \overline{\text{AC}}| = \left| \overline{\text{AB}} (\psi_I^{\text{CML}}(T_i) - 1) \right| \\ &= \left| \overline{\text{AB}} \left[\exp(\lambda_J^{\text{ML}}(T_i)) - 1 \right] \right| \end{aligned}$$

Le fuseau sera donc d'autant plus large à une intersection d'ordonnée T_i que les quantités $|T_i - T_I^{\text{CM}}|$, $|T_i - T_J^{\text{ML}}|$, ΔH_J^{ML} et ΔH_I^{CM} seront plus importantes.

4°) Equilibre de trois solutions parfaites :

La nature des solutions n'intervenant pas dans ce calcul, il peut, par exemple, s'appliquer à l'équilibre de deux corps formant une solution solide, et dont un seul présente, à l'état pur, une phase mésomorphe stable. C'est le cas, du diagramme de la figure 28a. Au point i, la phase liquide en équilibre avec la phase mésomorphe a la même composition que celle qui est en équilibre avec la solution solide :

$$\begin{aligned} x_i &= \exp(\lambda_A^{\text{ML}}(T)) \frac{1 - \exp(\lambda_B^{\text{ML}}(T))}{\exp(\lambda_A^{\text{ML}}(T)) - \exp(\lambda_B^{\text{ML}}(T))} \\ &= \exp(\lambda_A^{\text{CL}}(T)) \frac{1 - \exp(\lambda_B^{\text{CL}}(T))}{\exp(\lambda_A^{\text{CL}}(T)) - \exp(\lambda_B^{\text{CL}}(T))} \quad (\text{III,25}) \end{aligned}$$

Au point j, la phase mésomorphe en équilibre avec la phase liquide a la même composition que celle qui est en équilibre avec la solution solide :

$$X_j = \frac{1 - \exp(\lambda_B^{ML}(T))}{\exp(\lambda_A^{ML}(T)) - \exp(\lambda_B^{ML}(T))}$$

$$= \exp(\lambda_A^{CM}(T)) \frac{1 - \exp(\lambda_B^{CM}(T))}{\exp(\lambda_A^{CM}(T)) - \exp(\lambda_B^{CM}(T))} \quad (\text{III},26)$$

Au point k, la solution solide en équilibre avec la phase liquide a la même composition que celle qui est en équilibre avec la phase mésomorphe :

$$X_k = \frac{1 - \exp(\lambda_B^{CL}(T))}{\exp(\lambda_A^{CL}(T)) - \exp(\lambda_B^{CL}(T))} = \frac{1 - \exp(\lambda_B^{ML}(T))}{\exp(\lambda_A^{ML}(T)) - \exp(\lambda_B^{ML}(T))} \quad (\text{III},27)$$

Les trois équations (III,25, 26, 27) peuvent être mises sous la même forme :

$$\frac{1 - \exp(\lambda_A^{CL}(T))}{1 - \exp(\lambda_A^{CM}(T))} = \frac{1 - \exp(\lambda_B^{CL}(T))}{1 - \exp(\lambda_B^{CM}(T))} \quad (\text{III},28)$$

où le premier membre ne dépend que des caractéristiques du corps A, le second que des caractéristiques du corps B. Avec les notations déjà employées, (III,28) s'écrit :

$$\psi_A^{CML}(T) = \psi_B^{CML}(T) \quad (\text{III},29)$$

L'étude graphique de cette équation montre qu'il existe toujours une solution (Annexe IV, III). Les différents types de diagrammes possibles suivant les positions relatives des températures de transitions sont représentés (figure 28b, c, d). Quand $T_A^{CM} > T_B^{CM}$, ou quand $T_A^{ML} < T_B^{ML}$, il peut exister trois solutions à l'équation $\psi_A(T) = \psi_B(T)$, c'est à dire trois températures où les trois phases sont en équilibre. Le tracé du diagramme n'est possible que si chacun des trois fuseaux d'équilibre a une courbe présentant un point d'inflexion. Le cas

$T_A^{CM} > T_B^{CM}$ est représenté figure 29a, le cas $T_B^{ML} > T_A^{ML}$ figure 29b. Pour ces deux types de diagrammes, la phase mésomorphe présente deux domaines d'existence disjoints. Ces cas n'ont jamais été observés. Par contre, l'équilibre $S_B \rightleftharpoons S_A \rightleftharpoons N$ du diagramme de mélange du 4-(4-éthoxybenzalamino)-cinnamate d'éthyle avec le 4-(4-n-propylmercaptobenzalamino)-azobenzène [81] a l'allure de la figure 28a. L'équilibre $S_A \rightleftharpoons N \rightleftharpoons L$ des diagrammes LXXXVII et LXXXVIII de l'école de Halle [43] et du mélange du p-terphényl-4, 4'' - di carbonate d'éthyle avec le 4-(4-phénylbenzalamino) cinnamate d'éthyle [43] correspond à la figure 28b. Comme exemples de la figure 28c, les équilibres $S_B \rightleftharpoons S_C \rightleftharpoons S_A$ du diagramme CVIII et $S_C \rightleftharpoons S_A \rightleftharpoons L$ du diagramme CXI de l'école de Halle peuvent être cités [46]. Le cas de la figure 28c a été observé pour l'équilibre $S_A \rightleftharpoons N \rightleftharpoons L$ de la 2,5 - bis - (4-n-amylphényl) pyrazine avec la 2,5 - bis - (4-n-octylphényl)-pyrazine [42].

CHAPITRE IV : DIAGRAMMES DE PHASE DE DEUX CORPS POSSEDANT
CHACUN UNE SEULE PHASE MESOMORPHE, CES DEUX PHASES ETANT DIFFERENTES.

GENERALITES

Soient A un corps possédant, à l'état pur, une phase mésomorphe M_1 et B un second présentant, à l'état pur, une phase mésomorphe M_2 . Ces deux phases sont différentes et telles qu'elles se succèdent dans l'ordre M_1, M_2 quand la température s'élève, pour un corps qui les présente toutes les deux. Dans le diagramme de phase interviennent donc l'équilibre d'un corps A présentant une phase mésomorphe M_1 avec un corps B qui ne la présente pas, d'une part, et d'un corps B possédant une phase mésomorphe M_2 avec un corps A qui ne la présente pas, d'autre part. L'équilibre entre les deux phases mésomorphes peut également intervenir. Le diagramme de phase sera donc obtenu par combinaison de plusieurs des diagrammes étudiés au chapitre III.



I - L'EQUILIBRE ENTRE LES PHASES MESOMORPHES INTERVIENT :

a) Les deux corps ne forment pas de solution solide :

C'est le cas, par exemple du diagramme de phase des mélanges du 4,4' diazoxybenzoate d'éthyle (A) avec le 4,4' diéthoxyazoxybenzène (B) observé par ARNOLD et al. [82], dont l'allure est donnée par la figure 30 a (Les notations employées sont identiques à celles du chapitre III).

Si les transitions réelles $C \rightleftharpoons M_1$ et $M_1 \rightleftharpoons L$ de A, $C \rightleftharpoons M_2$ et $M_2 \rightleftharpoons L$ de B sont connues, les branches \widehat{ah} et $\widehat{df'}$ du diagramme sont calculables directement :

$$\widehat{ah} : \frac{M_1}{x_A} = \exp \left[\frac{CM_1}{\lambda_A} (T) \right]$$

$$\widehat{df'} : \frac{M_2}{x_B} = \exp \left[\frac{CM_2}{\lambda_B} (T) \right]$$

La relation (III, 17) permet de calculer la branche $\widehat{e'h}$. En effet, dans l'établissement de cette relation, il n'a pas été tenu compte

de la nature des phases, mais ~~uniquement~~ du fait qu'elles constituaient des solutions parfaites. D'où :

$$e^{\widehat{h}} : \bar{x}_B^{M_1} = \exp \left[\frac{CM_2}{\lambda_B} (T) - \lambda_B^{M_1 M_2} (T) \right] = \exp \left[\frac{CM_1}{\lambda_B} (T) \right]$$

si la transition virtuelle $M_1 \rightleftharpoons M_2$ de B est connue. De même la transition $M_1 \rightleftharpoons L$ de B est calculée à l'aide de :

$$\exp \left[\frac{M_1 L}{\lambda_B} (T) \right] = \exp \left[\frac{M_2 L}{\lambda_B} (T) + \lambda_B^{M_1 M_2} (T) \right]$$

et la transition $M_2 \rightleftharpoons L$ de A se calcule à partir de sa transition $M_1 \rightleftharpoons M_2$ par :

$$\exp \left[\frac{M_2 L}{\lambda_A} (T) \right] = \exp \left[\frac{M_1 L}{\lambda_A} (T) - \lambda_A^{M_1 M_2} (T) \right]$$

et vice-versa.

Il suffit donc, en plus des transitions réelles des corps purs de connaître une transition virtuelle de chacun des corps pour pouvoir calculer la totalité du diagramme. La partie de ce diagramme située au dessous de l'isotherme T_3 peut être, comme dans l'exemple ci-dessus, un diagramme hypermésomorphogène pour M_1 . Dans ce cas T_1 est solution de :

$$\exp \left[\frac{CM_1}{\lambda_A} (T) \right] + \exp \left[\frac{CM_1}{\lambda_B} (T) \right] = 1$$

et T_2 de :

$$\psi_B^{CM_1 M_2} (T) = \exp \lambda_A^{M_1 M_2} (T)$$

La partie supérieure du diagramme représente l'équilibre des trois solutions parfaites M_1 , M_2 et L. L'étude du chapitre III montre que T_3 est solution de :

$$\psi_A^{M_1 M_2 L} (T) = \psi_B^{M_1 M_2 L} (T)$$

Le diagramme d'équilibre des cristaux de A et B avec la phase M_1 peut également être de type hypomésomorphogène (figure 30 b) ou cor-

respondre au deuxième cas de diagramme hypermésomorphogène (figure 30 c). D'autres variantes peuvent être obtenues en considérant les autres cas d'équilibre de trois solutions parfaites étudiées au chapitre III. DEMUS et al. [43] ont observé deux diagrammes ayant l'allure de la figure 30 a pour les mélanges des p-terphényl - 4,4' - di carbonates d'alcoyle avec des composés appartenant à d'autres séries chimiques. La combinaison d'un diagramme hypermésomorphogène et d'un diagramme d'équilibre de trois solutions parfaites de type 28 a peut également expliquer l'allure du diagramme de phase des mélanges du 4 - (4 - éthoxybenzalamino) - cinnamate d'éthyle (I) avec le 4 - (4 - n propylmercapto benzalamino) azobenzène (II) [81], bien qu'il soit d'un type différent. Le corps I présente deux phases smectiques, A et B, le corps II n'en possède pas (figure 31). Il est également possible de concevoir des cas où l'un (ou les deux) des deux fuseaux d'équilibre mésomorphe - liquide coupe la courbe de solubilité (figure 32). La phase mésomorphe correspondante existera alors dans deux domaines disjoints de température et de concentration.

b) Les cristaux forment une solution solide parfaite :

Le diagramme de phase est obtenu en combinant deux diagrammes d'équilibre de trois solutions parfaites, le premier correspondant à l'équilibre $C \rightleftharpoons M_1 \rightleftharpoons M_2$, le second à l'équilibre $M_2 \rightleftharpoons M_1 \rightleftharpoons L$. En écartant le cas où deux des fuseaux possèdent trois intersections, neuf types de diagrammes sont possibles en combinant un diagramme 28 b, c, ou d à un des cas 28 a, c ou d (figure 33). L'équilibre $S_C - S_A - S_D - L$ dans les mélanges du p-terphényl 4,4' di carbonate de n propyle avec l'acide 4' - n - otadécyloxy - 3 - nitrodiphényle - 4 carbonique (figure 34), [45], pourrait s'expliquer ainsi ; mais l'équilibre $S_A - L$ présente un écart à l'idéalité.

II - L'EQUILIBRE ENTRE LES PHASES MESOMORPHES N'INTERVIENT PAS :

a) Les cristaux ne forment pas de solution solide :

Le diagramme de phase est alors constitué par la juxtaposition de deux diagrammes complètement indépendants, où intervient une seule des deux phases mésomorphes. Les deux phases jouent un rôle symétrique. Les deux diagrammes peuvent être hypomésomorphogènes (figure 35 a), l'un deux peut être hypermésomorphogène (figure 35 b). Si tous deux sont hypomésomorphogènes (figure 35 a), l'un des deux peut être hypermésomorphogène (figure 35 b). Si tous deux sont hypomésomorphogènes (figure 35 a), l'un des deux peut être hypermésomorphogène (figure 35 b). Si tous deux sont hypomésomorphogènes (figure 35 a), l'un des deux peut être hypermésomorphogène (figure 35 b).

morphogènes, une des deux phases mésomorphes peut exister dans deux domaines disjoints de température et de concentration (figure 36). Le tracé complet du diagramme est possible quand les transitions réelles $C \rightleftharpoons M_1$ et $M_1 \rightleftharpoons L$ de A, $C \rightleftharpoons M_2$ et $M_2 \rightleftharpoons L$ de B, et les transitions virtuelles $M_2 \rightleftharpoons L$ de A, $M_1 \rightleftharpoons L$ de B sont connues. Le calcul des coordonnées des points remarquables est identique à celui des paragraphes III, 1° et 2° du chapitre III. Le diagramme de phase des mélanges de p-terphényl - 4,4' - di carbonates de n hexyle et de n propyle, étudié par DEMUS et al. [43], a l'allure de la figure 35 b, avec $M_1 = S_E$, $M_2 = S_C$; la phase liquide est remplacée par une phase nématique.

DE KOCK [19] propose les diagrammes des figures 35 a et 35 b pour le mélange de deux corps présentant la même phase mésomorphe. Ces cas sont incompatibles avec l'hypothèse des solutions parfaites.

b) Les deux corps forment une solution parfaite (solide ou mésomorphe) à basse température :

Le diagramme s'obtient en combinant deux diagrammes d'équilibre de trois solutions parfaites, le premier correspondant à l'équilibre $C \rightleftharpoons M_1 \rightleftharpoons L$, le second à l'équilibre $C \rightleftharpoons M_2 \rightleftharpoons L$. Les phases M_1 et M_2 jouent des rôles symétriques, et les quatre cas possibles (figure 37) sont obtenus en combinant un cas 28 a ou c, avec un autre de type 28 b, ou d.

Le diagramme expérimental observé par SACKMANN et al. [51] pour les mélanges du di-n-hexadécyl - 4,4' - azoxy - α - méthylcinnamate avec l'éthyl - 4 - éthylmercaptobenzylidèneaminocinnamate (figure 38) peut être obtenu par combinaison d'un diagramme hypomésomorphogène avec le cas 37 b.

CHAPITRE V : POSSIBILITE D'EXISTENCE D'UNE PHASE MESOMORPHE STABLE
 DANS LE MELANGE DE DEUX CORPS QUI, A L'ETAT PUR, N'EN POSSEDENT PAS

I - LES CRISTAUX NE FORMENT PAS DE SOLUTION SOLIDE

1°) Possibilité d'existence :

Si, dans un diagramme hypermésomorphogène comme celui de la figure 19, la transition $M \rightleftharpoons L$ réelle du corps A est remplacée par une transition virtuelle de mêmes caractéristiques, le fuseau d'équilibre $M \rightleftharpoons L$ ne change pas. Soit D un corps présentant une telle transition virtuelle, et dont la température de fusion est inférieure à celle de B. La courbe de solubilité $C \rightleftharpoons L$ de D coupe le fuseau à la température T_2 . Si T_2 est supérieure à la température d'eutexie, il existe une phase mésomorphe stable dans le mélange (figure 39). Le même procédé peut être appliqué aux diagrammes hypermésomorphogènes dans lesquels le fuseau $M \rightleftharpoons L$ coupe trois fois les courbes de solubilité $C \rightleftharpoons M$ et $C \rightleftharpoons L$ du corps B. Suivant que la plus basse de ces trois températures d'intersection est supérieure ou inférieure à la température d'eutexie, le diagramme obtenu présente une ou deux zones d'existence d'une phase mésomorphe stable (figures 40 et 41). Le cas de la figure 39 a été observé expérimentalement [15] pour le mélange du dipropylazophénol avec l'azoanisol-phénéto1. Dans tous les cas de solutions parfaites, la connaissance des transitions virtuelles des deux corps purs suffit pour tracer entièrement a priori le diagramme de phase.

2°) Limites d'existence de la phase mésomorphe :

a) limite supérieure :

Les domaines d'existence de la phase mésomorphe ont pour limite supérieure les courbes $e'_2 e'_3$ et $e'_4 e'_5$ (figures 39, 40, 41), d'équation :

$$\frac{-M}{x_D} = \frac{1 - \exp \left\{ \lambda_B^{ML} (T) \right\}}{\exp \left\{ \lambda_D^{ML} (T) \right\} - \exp \left\{ \lambda_B^{ML} (T) \right\}}$$

La température T_2 est solution de :

$$\psi_D^{CM} (1) = \exp \left[\lambda_B^{ML} (T) \right]$$

La température T_3 , et les températures T_4 et T_5 quand elles existent, vérifient :

$$\psi_B^{CM} (T) = \exp \left[\lambda_D^{ML} (T) \right]$$

et les compositions extrêmes des mélanges pour lesquels peut exister une phase mésomorphe stable sont :

$$x_2 = \bar{x}_D^M (T_2) = \exp \left[\lambda_D^{CM} (T_2) \right]$$

$$x_3 = \bar{x}_D^M (T_3) = 1 - \exp \left[\lambda_B^{CM} (T_3) \right]$$

$$x_4 = \bar{x}_D^M (T_4) = 1 - \exp \left[\lambda_B^{CM} (T_4) \right]$$

$$x_5 = \bar{x}_D^M (T_5) = 1 - \exp \left[\lambda_B^{CM} (T_5) \right]$$

b) limite inférieure :

Les domaines d'existence de la phase mésomorphe sont limités inférieurement par la courbe de solubilité C \rightleftharpoons M de B, d'équation :

$$\bar{x}_B^M = \exp \left[\lambda_B^{CM} (T) \right]$$

et, quand $T_3 > T_E > T_2$ (figures 39 et 41), par la courbe de solubilité C \rightleftharpoons M de D, qui est :

$$\bar{x}_D^M = \exp \left[\lambda_D^{CM} (T) \right]$$

ces deux courbes se coupent à la température T_1 telle que :

$$\exp \left[\lambda_B^{CM} (T) \right] + \exp \left[\lambda_D^{CM} (T) \right] = 1$$

3°) Conditions d'existence

Elles se résument à :

$$T_1 < T_2 < T_3 ; T_E < T_2$$

pour le cas de la figure 39 ; pour la figure 41 :

$$T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5 ; T_E < T_2$$

et pour la figure 40 :

$$T_3 < T_E < T_4 < T_5$$

la figure 42 correspond au cas où :

$$T_4 < T_1 < T_2 < T_5 ; T_4 < T_E < T_5$$

Ces conditions peuvent être facilement et rapidement vérifiées par la méthode graphique.

4°) Forme simplifiée du diagramme 39 :

Les enthalpies de transition $M \rightleftharpoons L$ des corps purs déterminées expérimentalement sont en général très faibles si on les compare aux autres chaleurs de transition de ces mêmes corps. Il est donc légitime de chercher quelle sera l'allure du diagramme de phase 39 si l'on néglige les chaleurs de transition $M \rightleftharpoons L$ virtuelles. D'après (III, 9) :

$$\Delta H_B^{ML} = 0 \Rightarrow \begin{cases} \Delta H_B^{CL} = \Delta H_B^{CM} \\ T_B^{CL} = T_B^{CM} \end{cases}$$

Les mêmes relations sont valables pour le corps D. Les courbes de solubilité $C \rightleftharpoons M$ et $C \rightleftharpoons L$ sont donc confondues, et la température la plus basse pour laquelle peut exister une phase mésomorphe est égale à la température d'eutexie T_E . Le fuseau d'équilibre $M \rightleftharpoons L$ est réduit à la droite :

$$\bar{x}_D^M = \bar{x}_D^L = \frac{T - T_B^{ML}}{T_D^{ML} - T_B^{ML}}$$

Les compositions des mélanges extrêmes pour lesquels peut exister une phase mésomorphe stable sont X_2 et X_3 telles que :

$$X_2 = \frac{T_2 - T_B^{ML}}{T_D^{ML} - T_B^{ML}} = \exp \left[\lambda_D^{CL} (T_2) \right]$$

$$X_3 = \frac{T_3 - T_B^{ML}}{T_D^{ML} - T_B^{ML}} = 1 - \exp \left[\lambda_B^{CL} (T_3) \right]$$

Et le mélange pour lequel le domaine de stabilité de la phase mésomorphe est le plus grand a la composition :

$$X_1 = X_E = \exp \left[\lambda_D^{CL} (T_E) \right] = 1 - \exp \left[\lambda_B^{CL} (T_E) \right]$$

La phase mésomorphe est alors stable pour $T_E < T < T_C$, avec :

$$X_E = \frac{T_C - T_B^{ML}}{T_D^{ML} - T_B^{ML}}$$

Le diagramme correspondant est représenté figure 43. Il suffit, pour le calculer de connaître les températures et chaleurs latentes de fusion des deux corps purs, et les températures des transitions virtuelles $M \rightleftharpoons L$ des deux corps. Il fournit une très bonne approximation du diagramme théorique complet quand les chaleurs latentes des transitions virtuelles $M \rightleftharpoons L$ des deux corps sont seulement faibles, mais voisines, c'est à dire :

$$\Delta H_B^{ML} \neq 0, \quad \Delta H_D^{ML} \neq 0, \quad \frac{\Delta H_D^{ML}}{\Delta H_B^{ML}} \neq 1$$

Si la dernière condition n'est pas remplie, le fuseau d'équilibre $M \rightleftharpoons L$ peut présenter une courbure importante, et l'approximation n'est plus valable. Mais même dans ce cas, la température d'eutexie donne un bon ordre de grandeur de la température minimum d'existence de la phase mésomorphe.

II - CAS OU LES CRISTAUX FORMENT UNE SOLUTION SOLIDE :

Soient B et D deux corps formant une solution solide parfaite, ne présentant ni l'un ni l'autre de phase mésomorphe stable à l'état pur. Si les fuseaux d'équilibre $C \rightleftharpoons M$ et $M \rightleftharpoons L$ virtuels ont des points communs, ceux-ci sont solutions de :

$$\psi_B^{CML}(T) = \psi_D^{CML}(T)$$

L'étude graphique de cette équation (Annexe IV) montre que les solutions, quand elles existent, sont au nombre de deux dans l'intervalle $[T_B^{CM}, T_D^{CM}]$. Une phase mésomorphe stable existe alors dans le mélange (figure 44) ; elle est limitée inférieurement par la courbe :

$$x_D^M = \frac{1 - \exp \left[\lambda_B^{CM}(T) \right]}{\exp \left[\lambda_D^{CM}(T) \right] - \exp \left[\lambda_B^{CM}(T) \right]}$$

et supérieurement par la courbe :

$$x_D^M = \frac{1 - \exp \left[\lambda_B^{ML}(T) \right]}{\exp \left[\lambda_D^{ML}(T) \right] - \exp \left[\lambda_B^{ML}(T) \right]}$$

Un exemple de ce cas est le diagramme de mélange de l'azophénétol avec l'azoanisol-phénétol [15]. Le calcul reste valable si l'on remplace la solution solide, ou liquide, ou les deux, par une phase mésomorphe formant aussi une solution parfaite. L'existence d'une phase nématique dans le mélange de la 2,5 - bis - (4 - n - hexyl-phényl) - pyrazine avec le 4,4' - di - n - dodécyloxy azoxybenzène, qui n'en présentent ni l'un ni l'autre à l'état pur, peut s'expliquer ainsi (figure 45), [35].

CHAPITRE VI : CALCUL DES CARACTERISTIQUES DES TRANSITIONS VIRTUELLES
A PARTIR DES POINTS REMARQUABLES DES DIAGRAMMES HYPO. ET HYPERMESOMORPHOGENES

I - CALCUL DE LA TRANSITION M \rightleftharpoons L VIRTUELLE DU CORPS QUI NE POSSEDE PAS DE PHASE MESOMORPHE STABLE :

1°) Diagrammes hypomésomorphogènes :

Pour ces diagrammes (figure 17), la mesure de T_1 ne fournit aucun renseignement sur les transitions virtuelles. Elle permet seulement de vérifier la validité de l'hypothèse des solutions parfaites par la relation :

$$\exp \lambda_A^{CL} (T_1) + \exp \lambda_B^{CL} (T_1) = 1 \quad (VI,1)$$

Les caractéristiques de la transition M \rightleftharpoons L virtuelle de B n'interviennent que dans le calcul des points e et f, qui conduit à l'équation :

$$\exp \lambda_B^{ML} (T_2) = \frac{1 - \exp \left(\lambda_A^{CL} (T_2) \right)}{1 - \exp \left(\lambda_A^{CM} (T_2) \right)} \quad (VI,2)$$

Si les transitions réelles du corps A sont connues, le second membre de (VI,2) est entièrement déterminé par la seule mesure de T_2 . Mais l'équation (VI,2) ne permet de calculer que :

$$\lambda_B^{ML} (T_2) = - \frac{\Delta H_B^{ML}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_B^{ML}} \right)$$

qui fournit une relation entre ΔH_B^{ML} et T_B^{ML} . Une seconde valeur de $\lambda_B^{ML} (T)$ est nécessaire, à moins que T_B^{ML} ne soit déjà connue. Ceci conduit aux trois méthodes suivantes :

a) Mesure d'une température de clarification commençante :

Soit T_i la température de clarification commençante d'un mélange de composition X_i pour lequel il existe une phase mésomorphe stable (figure 46). D'après VAN LAAR :

$$X_i = \frac{1 - \exp \left[\lambda_B^{ML} (T_i) \right]}{\exp \left[\lambda_A^{ML} (T_i) \right] - \exp \left[\lambda_B^{ML} (T_i) \right]} \quad (VI,3)$$

d'où :

$$\exp \lambda_B^{ML} (T_i) = \frac{1 - X_i \exp \left[\lambda_A^{ML} (T_i) \right]}{1 - X_i} \quad (VI,4)$$

pour calculer le second membre, il faut, si les caractéristiques de la transition M \rightleftharpoons L de A sont connues, mesurer à la fois X_i et T_i . Une méthode possible est l'analyse enthalpique différentielle d'un mélange de composition connue [77]. Quand les équations des différentes branches sont connues, il est possible de calculer la forme théorique des pics d'analyse enthalpique différentielle. Ceci a été fait pour le cas des diagrammes à eutectique (Annexe V).

Deux valeurs de $\lambda_B^{ML} (T)$ sont maintenant connues. Soient :

$$\exp \alpha = \frac{1 - \exp \left[\lambda_A^{CL} (T_2) \right]}{1 - \exp \left[\lambda_A^{CM} (T_2) \right]} \quad (VI,5)$$

$$\exp \beta = \frac{1 - X_i \exp \left[\lambda_A^{ML} (T_i) \right]}{1 - X_i} \quad (VI,6)$$

En reportant (VI,5) et (VI,6) dans (VI,2) et (VI,4), il vient :

$$\Delta H_B^{ML} = \frac{R (\alpha - \beta)}{\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_2}} \quad (VI,7)$$

$$T_B^{ML} = \frac{\alpha - \beta}{\frac{\beta}{T_2} - \frac{\alpha}{T_i}} \quad (VI,8)$$

La transition virtuelle $M \rightleftharpoons L$ de B est ainsi entièrement déterminée.

b) étude d'un second diagramme hypomésomorphogène :

Le mélange avec un second corps A' possédant une phase mésomorphe stable à l'état pur peut présenter un diagramme de phase également hypomésomorphogène. Dans ce cas :

$$\exp \left\{ \lambda_B^{ML} (T'_2) \right\} = \frac{1 - \exp \left\{ \lambda_{A'}^{CL} (T'_2) \right\}}{1 - \exp \left\{ \lambda_{A'}^{CM} (T'_2) \right\}}$$

Soit :

$$\exp \alpha' = \frac{1 - \exp \left\{ \lambda_{A'}^{CL} (T'_2) \right\}}{1 - \exp \left\{ \lambda_{A'}^{CM} (T'_2) \right\}}$$

le même calcul que celui effectué au paragraphe a conduit à :

$$\Delta H_B^{ML} = \frac{R (\alpha - \alpha')}{\frac{1}{T'_2} - \frac{1}{T_2}} \quad (\text{VI,9})$$

$$T_B^{ML} = \frac{\alpha - \alpha'}{\frac{\alpha'}{T_2} - \frac{\alpha}{T'_2}} \quad (\text{VI,10})$$

c) détermination graphique de T_B^{ML} :

Cette méthode, empirique mais rapide, consiste à extrapoler les courbes d'équilibre $M \rightleftharpoons L$ du diagramme de phase expérimental pour obtenir une valeur approchée de T_B^{ML} : la valeur ainsi obtenue permet de calculer ΔH_B^{ML} à partir de l'équation (VI,2). Ce procédé est très imprécis pour la plupart des diagrammes hypomésomorphogènes, où les courbes d'équilibre $M \rightleftharpoons L$ sont relativement courtes et présentant une courbure notable.

2°) Diagrammes hypermésomorphogènes :

Pour ce type de diagrammes (figures 18 et 19), les transitions virtuelles du corps B interviennent à la fois dans le calcul de la température T_1 d'eutexie de la phase mésomorphe (point h) et de la température T_2 d'eutexie (figure 18) ou de péritexie (figure 19) de la phase liquide (point f'). A la température T_1 , la somme des solubilités des cristaux dans la phase mésomorphe est égale à l'unité (cf. [70]). D'où :

$$\exp \left\{ \lambda_A^{CM} (T_1) \right\} + \exp \left\{ \lambda_B^{CM} (T_1) \right\} = 1 \quad (\text{VI, 11})$$

Il a été montré au chapitre III que les solubilités sont liées par la relation :

$$\exp \left\{ \lambda_B^{CL} (T) \right\} = \exp \left\{ \lambda_B^{CM} (T) \right\} \exp \left\{ \lambda_B^{ML} (T) \right\} \quad (\text{VI, 12})$$

En reportant (VI,12) dans (VI,11), il vient :

$$\exp \left\{ \lambda_B^{ML} (T_1) \right\} = \frac{\exp \left\{ \lambda_B^{CL} (T_1) \right\}}{1 - \exp \left\{ \lambda_A^{CM} (T_1) \right\}} \quad (\text{VI, 13})$$

A la température T_2 , il y a équilibre entre les cristaux du corps B, la phase mésomorphe, et la phase liquide, et, d'après (III, 18), les solubilités mésomorphe-liquide du corps B, cristal-liquide et cristal-mésomorphe du corps A sont liées par la relation :

$$\exp \left\{ \lambda_A^{ML} (T_2) \right\} = \frac{1 - \exp \left\{ \lambda_B^{CL} (T_2) \right\}}{1 - \exp \left\{ \lambda_B^{CM} (T_2) \right\}}$$

En tenant compte de (VI,12), cette relation devient :

$$\exp \left\{ \lambda_B^{ML} (T_2) \right\} = \frac{\exp \left\{ \lambda_A^{ML} (T_2) \right\} \exp \left\{ \lambda_B^{CL} (T_2) \right\}}{\exp \left\{ \lambda_A^{ML} (T_2) \right\} - \exp \left\{ \lambda_B^{CL} (T_2) \right\} - 1} \quad (\text{VI, 14})$$

Quand les transitions réelles des deux corps sont connues, la mesure de T_1 et T_2 suffit pour déterminer entièrement le second membre de (VI,13) et celui de (VI,14). Soient :

$$\exp \delta = \frac{\exp \left\{ \lambda_B^{CL} (T_1) \right\}}{1 - \exp \left\{ \lambda_A^{CM} (T_1) \right\}}$$

$$\exp \gamma = \frac{\exp \left\{ \lambda_A^{ML} (T_2) \right\} \exp \left\{ \lambda_B^{CL} (T_2) \right\}}{\exp \left\{ \lambda_A^{ML} (T_2) \right\} - \exp \left\{ \lambda_B^{CL} (T_2) \right\} - 1}$$

Le même calcul qu'au I.1°) conduit à :

$$\Delta H_B^{ML} = \frac{R (\delta - \gamma)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (\text{VI, 15})$$

$$T_B^{ML} = \frac{\delta - \gamma}{\frac{\gamma}{T_1} - \frac{\delta}{T_2}} \quad (\text{VI, 16})$$

Il suffit donc, dans ce cas, pour déterminer entièrement la transition $M \rightleftharpoons L$ virtuelle du corps B, de mesurer :

- les caractéristiques des transitions réelles des corps purs
- la température T_1 à laquelle la phase mésomorphe apparaît dans le mélange
- la température T_2 à laquelle la phase liquide apparaît dans le cas eutectique (figure 18) ou bien à laquelle la phase mésomorphe disparaît dans le cas de la péritexie (figure 19). C'est la méthode adoptée ici.

II - CALCUL DE LA TRANSITION $C \rightleftharpoons M$ VIRTUELLE DU CORPS QUI NE POSSEDE PAS DE PHASE MESOMORPHE STABLE

Les relations (III.9) et (III.10) permettent de calculer les caractéristiques de la transition virtuelle $C \rightleftharpoons M$ de ce corps, noté B, à partir de sa transition réelle $C \rightleftharpoons L$ et sa transition virtuelle $M \rightleftharpoons L$:

$$\Delta H_B^{CM} = \Delta H_B^{CL} - \Delta H_B^{ML} \quad (VI, 15)$$

$$T_B^{CM} = \frac{(\Delta H_B^{CL} - \Delta H_B^{ML}) T_B^{CL} T_B^{ML}}{\Delta H_B^{CL} T_B^{ML} - \Delta H_B^{ML} T_B^{CL}} \quad (VI, 16)$$

III - INFLUENCE DE LA PRECISION DES MESURES :

Les caractéristiques T_B^{ML} et ΔH_B^{ML} de la transition mésomorphe - liquide virtuelle du corps B dépendent de huit grandeurs indépendantes : ΔH_A^{CM} , T_A^{CM} , ΔH_A^{ML} , T_A^{ML} , ΔH_B^{CL} , T_B^{CL} , T_1 , T_2 . Les six premières sont déterminées expérimentalement sur les corps purs, les deux dernières sur le mélange des deux corps.

A titre d'exemple, les dérivées partielles par rapport à T_1 et T_2 sont données ci dessous :

$$\frac{\partial \Delta H_B^{ML}}{\partial T_1} = \frac{T_1}{T_2 (T_2 - T_1)} \left[\Delta H_B^{CM} + \frac{\Delta H_A^{CM}}{e^{-\lambda_A^{CM}(T_1)} - 1} \right]$$

$$\frac{\partial \Delta H_B^{ML}}{\partial T_2} = \frac{T_1}{T_2 (T_2 - T_1)} \times \dots$$

$$\left[\frac{\left(e^{\lambda_B^{CL}(T_2)} - 1 \right) \Delta H_A^{ML} + \left(e^{\lambda_A^{ML}(T_2)} - 1 \right) \Delta H_B^{CM} + \left(e^{\lambda_B^{CL}(T_2)} \right) \Delta H_B^{ML}}{e^{\lambda_A^{ML}(T_2)} - e^{\lambda_B^{CL}(T_2)} - 1} \right]$$

$$\frac{\partial T_B^{ML}}{\partial T_1} = \frac{T_B^{ML}}{T_1 (\gamma T_2 - \delta T_1)} \left[\gamma T_2 - \frac{\gamma (T_2 - T_1)}{RT_1 (\delta - \gamma)} \left(\Delta H_B^{CL} + \frac{\Delta H_A^{CM}}{e^{-\lambda_A^{CM}(T_1)} - 1} \right) \right]$$

$$\frac{\partial T_B^{ML}}{\partial T_2} = \frac{T_B^{ML}}{T_1 (\gamma T_2 - \delta T_1)} \left[\frac{\gamma (T_2 - T_1)}{RT_2 (\delta - \gamma)} \times \dots \right]$$

$$\left[\frac{\Delta H_A^{ML} \left(e^{\lambda_B^{CL}(T_2)} - 1 \right) + \Delta H_B^{CL} \left(e^{\lambda_A^{ML}(T_2)} - 1 \right)}{e^{\lambda_A^{ML}(T_2)} - e^{\lambda_B^{CL}(T_2)} - 1} \right] - \delta T_1$$

Ces expressions sont relativement complexes et l'influence des différents paramètres est difficile à apprécier. Toutefois certains résultats triviaux apparaissent d'ores et déjà. L'imprécision des mesures sur T_1 et T_2 a d'autant moins d'influence que l'intervalle $[T_1, T_2]$ est grand, ce qui était prévisible a priori, et l'enthalpie de transition ΔH_B^{ML} varie d'autant moins avec la température T_1 que les enthalpies de transition C \rightleftharpoons M sont faibles, ce que confirme l'allure des diagrammes : plus l'enthalpie de transition est faible, plus la courbe de solubilité T (x) correspondante a une pente importante, et plus l'intersection de deux courbes de solubilité est indéterminée. L'enthalpie de transition M \rightleftharpoons L virtuelle d'un corps sera donc calculée de manière d'autant plus précise que ce corps aura une faible enthalpie de fusion. Pour être dans les conditions les plus favorables, il faudra étudier les mélanges de ce corps avec un corps possédant, à l'état pur, une phase mésomorphe dans un domaine de température aussi grand que possible, et dont l'enthalpie de transition mésomorphe - liquide est faible.

IV - DETERMINATION DES TRANSITIONS VIRTUELLES PAR VARIATION DE PRESSION

Les températures de transition cristal - mésomorphe varient avec la pression (voir par exemple [83, 84]), et une phase mésomorphe métastable à la pression atmosphérique peut être rendue stable par élévation de la pression [85]. Ceci conduit à prévoir, pour les corps possédant une phase mésomorphe métastable, l'existence d'un point triple où les phases solide, mésomorphe et liquide sont en équilibre (figure 47). D'où une méthode de détermination des températures des transitions virtuelles sur les corps purs : la mesure des températures des transitions réelles cristal - mésomorphe et mésomorphe - liquide à différentes pressions, supérieures à la pression du point triple, fournit la loi de variation des températures de transition avec la pression ; l'extrapolation

des courbes permet à la fois de déterminer le point triple et les températures des transitions virtuelles à la pression atmosphérique. Les températures ainsi déterminées sont compatibles avec les valeurs obtenues par la méthode des diagrammes isobares des mélanges binaires (par exemple celles qui résultent de l'extrapolation des courbes d'équilibre mésomorphe - liquide de diagrammes hypermésomorphogènes [85]).

CHAPITRE VII : VERIFICATION EXPERIMENTALE

-.-.-.-.-

Les buts de cette vérification expérimentale, sont, tout d'abord, de confirmer la correspondance des transitions monotropes et des transitions virtuelles. Ensuite, de vérifier qu'à l'intérieur d'une série chimique, et dans l'hypothèse des solutions parfaites, les termes non mésomorphogènes présentent une phase mésomorphe stable dans leurs mélanges avec les termes mésomorphogènes ; de mesurer les températures remarquables des diagrammes binaires correspondants, ceci pour pouvoir calculer les caractéristiques des transitions virtuelles. A l'aide des transitions virtuelles ainsi déterminées, qui donnent une mesure de l'écart à la "mésomorphogénéité", il sera possible de calculer a priori le diagramme de phase de deux termes non mésomorphogènes de la série, et de prévoir les limites d'existence ou la non existence d'une phase mésomorphe stable dans leur mélange. L'établissement expérimental de ce diagramme de phase permettra de confirmer la validité des hypothèses, ou renseignera sur l'écart à l'idéalité des solutions.

I - CORRESPONDANCE DES TRANSITIONS VIRTUELLES ET DES TRANSITIONS MONOTROPES

Le myristate de cholestéryle présente, à l'état pur, une phase smectique et une phase cholestérique stables [86]. Les caractéristiques de ses transitions $C \rightleftharpoons S$, $S \rightleftharpoons Ch$, $Ch \rightleftharpoons L$ sont connues (figure 48). Le stéarate de cholestéryle passe directement de l'état solide à l'état liquide, mais présente au refroidissement une phase cholestérique et une phase smectique métastables. Les caractéristiques de la fusion et des transitions $Ch \rightleftharpoons L$ et $S \rightleftharpoons Ch$ monotropes ont été mesurées (figure 48). Leurs mélanges ont été étudiés par GALANTI et PORTER [77]. Le diagramme de phase expérimental est hypermésomorphogène à la fois pour la phase smectique et pour la phase cholestérique (figure 48). Comme, lorsqu'une transition monotrope est observée, elle coïncide avec la transition virtuelle correspondante, il est possible de déterminer graphiquement les températures caractéristiques du diagramme. Ceci donne pour température d'apparition de la phase cholestérique $T_2 = 75,4^\circ \text{ C}$, la valeur mesurée

étant $T_2 \approx 75^\circ \text{C}$, et comme température d'apparition de la phase liquide de $T_3 = 78,2^\circ \text{C}$, alors que la température mesurée est $T_3 \approx 78^\circ \text{C}$, ce qui constitue un très bon accord. Pour cet exemple, les transitions virtuelles et monotropes sont donc identiques, et l'hypothèse des solutions parfaites est bien vérifiée.

L'étude des mélanges du dioctyloxy-4, 4'-diméthyl-2, 2' - tolane avec le didécyloxy-4-4'-di méthyl-2-2'-tolane [87] confirme cette identité. Ces deux corps passent tous deux directement de l'état solide à l'état liquide. Le premier présente une transition $N \rightleftharpoons L$ monotrope à $63,5^\circ \text{C}$, le second entre $61,2$ et $64,2^\circ \text{C}$ (échantillon impur). Or, la phase mésomorphe stable qui apparaît dans leur mélange à 45°C devient brutalement liquide vers 63°C , ce qui confirme que les transitions monotropes se produisent à des températures très voisines et correspondent aux transitions virtuelles.

II - RECHERCHE D'UNE PHASE NEMATIQUE STABLE DANS LE MELANGE DE DEUX CORPS NON NEMATOGENES

1°) Choix des produits :

La vérification expérimentale est facilitée si les corps utilisés sont stables à la lumière, résistent à l'oxydation et à l'hydratation, et ne se carbonatent pas facilement. Il est de plus souhaitable de disposer d'une série relativement importante de produits ayant des structures chimiques analogues pour pouvoir choisir dans cette série des corps qui puissent former des solutions mésomorphes quasi-parfaites existant dans un domaine de température relativement important. Les tolanes [17, 18] répondent à ces conditions. Les di alcoxy-4, 4' - di méthyl-2, 2' - tolanes, ne sont malheureusement qu'au nombre de cinq à l'heure actuelle, et aucun ne présente pas de phase nématique stable. Deux d'entre eux présentent une phase nématique métastable. Les tolanes connus les plus nombreux sont les 4, 4' - alcoxy-tolanés et les 4-alcoyl-4'-alcoxy-tolanés. Les enthalpies de transition de la plupart des termes de cette dernière série sont connues (tableau III,1), [18], c'est pourquoi elle a été choisie. Deux termes de la série ne présentent pas, à l'état pur, de phase nématique stable ou métastable ; ce sont le méthyl-nonyloxytolane (I) et le méthoxybutyletolane (III). Parmi les 4, 4' -

alcoxytolanes, les 4-éthoxy-4'-alcoxy-tolanes, les 4-méthoxy-4'-alcoxy-tolanes, et les di alcoxy-tolanes symétriques, sont en nombre suffisant pour qu'il soit possible de parler de séries dans lesquelles certains termes présentent une phase nématique et d'autres non. Une étude de ces séries pourrait être envisagée.

2°) Méthode expérimentale :

Les caractéristiques des transitions des corps purs sont déterminées par analyse enthalpique différentielle à l'aide d'un microcalorimètre différentiel D.S.C.1. PERKIN-ELMER [88].

L'établissement des diagrammes expérimentaux est fait selon la méthode de KOFLER [78]. Par exemple, pour l'étude du diagramme de phase des mélanges d'un corps A qui possède, à l'état pur, une phase mésomorphe stable de T_A^{CM} à T_A^{ML} , et d'un corps qui n'en présente pas et fond à une température T_B^{CL} telle que $T_A^{CM} < T_B^{CL} < T_A^{ML}$, la méthode est la suivante : quelques cristaux du corps B sont placés sur un couvre-objet (lame) et recouverts d'un fragment de couvre-objet (lamelle). Ils sont portés à la température de fusion T_B^{CL} sur un banc KOFLER, puis recristallisés. La quantité de produit mise en oeuvre est assez petite pour que le liquide n'envahisse pas tout l'espace compris entre lame et lamelle. En cas de surfusion, la cristallisation est amorcée à l'aide d'un germe déposé au bord de la lamelle. Quelques cristaux de corps A sont ensuite placés sur le bord de la lamelle, et la préparation est portée, sur le banc KOFLER, à une température comprise entre T_A^{CM} et T_B^{CL} . La phase mésomorphe ainsi obtenue s'écoule entre la lame et la lamelle et vient au contact des cristaux du corps B. Ramenée à la température ambiante, la préparation cristallise en général spontanément. Dans la zone de contact existe un gradient de concentration moyenne ; de A pur à B pur, toutes les compositions possibles de mélange sont présentes. La préparation de contact ainsi obtenue est placée sur une platine Mettler F.P. 52, dont la température peut être maintenue constante ou variée linéairement avec le temps. Pour les températures inférieures à la température ambiante, le refroidissement est assuré par détente de gaz carbonique. Les modifications que subit la préparation de contact quand la température varie sont examinées à l'aide d'un microscope polarisant Panphot Leitz.

Si le diagramme de phase est de type hypermésomorphogène, (figure 18), en-dessous de la température T_1 , les deux corps sont cristallisés. En général, les cristaux sont d'aspect différent, et la zone de contact facile à situer. A la température T_1 apparait dans la zone de contact une bande mésomorphe, qui s'élargit aux dépens des cristaux des deux corps quand la température s'élève, et occupe complètement le côté du corps A à T_A^{CM} . A T_2 apparait, entre la phase mésomorphe et les cristaux de B, une phase liquide. La phase mésomorphe disparaît à T_A^{ML} , les cristaux de B à T_B^{CL} . C'est ce type d'observations qui a conduit, par exemple, à l'établissement des diagrammes des figures 50 et 51.

Pour limiter l'importance des incertitudes, les mesures effectuées avec la platine chauffante sont répétées plusieurs fois. Les températures obtenues sont corrigées, par comparaison avec des points de transformation de corps purs connus par analyse enthalpique, et observés dans les mêmes conditions d'utilisation de la platine.

3°) Détermination des transitions virtuelles :

a) choix du tolane à phase nématique stable :

Parmi les corps du tableau I, les tolanes X et XII à XV présentent une phase nématique stable dans un intervalle de température supérieur ou égal à 20° C. Le domaine d'existence de la phase nématique des tolanes IV à VII, IX et XI est plus réduit. Afin d'apprécier l'influence de la largeur du domaine de stabilité de la phase nématique sur la précision des caractéristiques des transitions virtuelles, deux préparations de contact ont été réalisées pour chacun des deux tolanes sans phase nématique, l'une avec un tolane nématique stable dans un grand domaine de température, l'autre pour un domaine de stabilité plus étroit. L'intervalle le plus large a été choisi de manière à encadrer le point de fusion du tolane non nématique, et l'intervalle le plus étroit de telle manière que, pour le tolane I, le diagramme hypermésomorphogène obtenu soit du type de celui de la figure 19. Ce type de diagramme étant impossible à réaliser avec le tolane III et un autre tolane du tableau I, l'intervalle étroit a été choisi dans ce cas de telle façon que le point de fusion du tolane III s'y trouve.

b) méthylnonyloxytolane :

L'étude par la méthode de KOFER des mélanges du méthylnonyloxytolane (I) avec le méthoxyheptyltolane (VI) et l'octyléthoxytolane (X) conduit aux résultats du tableau II a. Les caractéristiques des transitions virtuelles, calculées à l'aide de ces résultats, sont données dans le tableau II b. A l'incertitude des mesures près, les caractéristiques des transitions virtuelles sont indépendantes du second constituant du mélange. La validité de l'hypothèse est donc confirmée.

Les courbes de solubilité nématique - liquide et cristal - nématique, et la courbe de solubilité relative ont été tracées pour les valeurs moyennes : $T^{CN} = 72,9^{\circ} C$; $\Delta H^{CN} = 10,9 \text{ kcal/mole}$; $T^{NL} = 60,2^{\circ} C$; $\Delta H^{NL} = 0,3 \text{ kcal/mole}$, (figure 54).

Les diagrammes de phase des mélanges du tolane I avec les tolanes VI et X ont été calculés à l'aide des équations (II,1) et (II,4). Tous deux sont hypermésomorphogènes, (figures 49 et 50).

c) butylméthoxytolane :

La même étude a été faite pour les mélanges du butyl-méthoxytolane (III) avec le méthoxynonyl tolane (VIII) (figure 51) et le propylheptyloxytolane (XII), (figure 52). Là encore, les transitions virtuelles peuvent être considérées comme caractéristiques du corps pur.

Les courbes de solubilité cristal - nématique et nématique - liquide, et la courbe de solubilité relative ont été tracées pour les valeurs moyennes : $T^{CN} = 47,8^{\circ} C$; $T^{NL} = 40,3^{\circ} C$; $\Delta H^{CN} = 3,94 \text{ kcal/mole}$; $\Delta H^{NL} = 0,16 \text{ kcal/mole}$, (figure 54).

La variation des caractéristiques des transitions nématique - liquide et cristal - nématique des méthoxy-alcoyle-tolanes en fonction du nombre de carbones de la chaîne alcoyle est indiquée sur la figure 53. Comme pour d'autres séries chimiques, tels les trans-p-n-alcoyloxycinnamates de cholestéryle [89], ou les stéryl- ω -phénylalcanoates [90], alors que la température d'une des transitions, cristal - nématique en l'occurrence, varie de manière continue avec la longueur de la chaîne alcoyle, pour l'autre transition, nématique - liquide, les températures

se répartissent alternativement, suivant la parité, sur deux courbes continues distinctes, (figure 53). Les valeurs des températures des transitions virtuelles déterminées pour le butylméthoxytolane satisfont à cette continuité. Les enthalpies de transition ont le même ordre de grandeur que pour les autres termes de la série. Ceci est un autre argument pour attribuer un sens physique aux transitions virtuelles.

4°) Etude du mélange butylméthoxytolane - méthyl-nonyloxytolane

Les transitions virtuelles de ces deux corps ayant été déterminées, il est possible de prévoir leur diagramme de phase, à l'aide de la méthode graphique, puis de vérifier expérimentalement les résultats obtenus. La méthode graphique conduit à prévoir la présence d'une phase nématique dans le mélange de ces deux corps, qui n'en possèdent ni l'un ni l'autre à l'état pur (figure 54). Les limites d'existence prévues par cette méthode pour cette phase sont données dans le tableau III, et le diagramme de phase correspondant, tracé à l'aide des équations (II,1) et (II,4), est celui de la figure 55. L'étude d'une préparation de contact des deux corps confirme la présence d'une phase nématique stable dans leur mélange. Ses limites expérimentales d'existence figurent dans le tableau III. L'accord entre les calculs et l'expérience est satisfaisant, et justifie la méthode. Le fait que la solution intermédiaire nématique qui apparaît dans ce mélange se comporte comme une solution parfaite prouve que son existence n'est pas due à la formation d'un complexe, mais uniquement à l'abaissement de la température de cristallisation.

III - APPLICATION DE LA METHODE DE PREVISION : DETERMINATION DU DOMAINE D'EXISTENCE D'UNE PHASE NEMATIQUE STABLE DANS DIFFERENTS MELANGES D'ALCOYLE-ALCOXY-TOLANES

La méthode graphique permet de prévoir que les diagrammes de phase des mélanges du méthyl-nonyloxytolane ou du butyl-méthoxytolane avec différents alcoyl-alcoxytolanes sont de type hypermésomorphogène (figure 18). Elle prévoit également la température T_1 à laquelle la phase nématique apparaît, et la température T_2 d'eutexie ou de peritexie de la phase liquide. Ces résultats ont été vérifiés par la méthode de KOFLER (Tableau IV). L'accord est en général bon. Pour les mélanges

III + IV et III + XIII, il existe toutefois un écart assez grand entre la prévision et la mesure pour la température T_1 d'apparition de la phase nématique. Ces écarts s'expliquent par le fait que la phase nématique de ces mélanges est à un tel point orientée par les cristaux voisins qu'il est difficile de la distinguer de ceux-ci, donc de mesurer avec précision la température à laquelle cette phase apparaît. Le pseudomorphisme est tel que la distinction entre cristaux et nématique n'est permise que par l'agitation thermique de la phase nématique, difficilement visible. Les mélanges (III + VII), (III + IV), (III + X), (III + XII), (III + XV) sont nématiques à température ambiante. Le mélange (III + X), pour une composition 50 % - 50 %, est nématique de 16 à 56° C.

On peut acquérir de l'expérience sans faire des expériences, par cela seul qu'on raisonne convenablement sur les faits bien établis, de même que l'on peut faire des expériences et des observations sans acquérir de l'expérience, si l'on se borne à la constatation des faits.

Claude BERNARD

Introduction à l'étude
de la médecine expérimentale.

- BIBLIOGRAPHIE -

- [1] F. REINITZER Monatsh. Chem. 1888, 9, 421
- [2] A. CARRINGTON, G.R. LUCKHURST Mol. Phys. 1964, 8, 401.
- [3] G.H. HEILMEIER, L.A. ZANONI, L.A. BARTON
Proc. I.E.E.E., 1968, 56, 1162
- [4] J.P. PENOT, J. JACQUES, J. BILLARD Tetrahedron Letters, 1968,
37, 4013.
- [5] J.L. FERGASON Scienc. Amer. 1964, 211, 76
- [6] H. KELKER, E. VON SCHIVIZHOFFEN Adv. in Chromatogr. 1968, 6, 247
- [7] W. MEIER, A. SAUPE Z. Naturforsch. 1959, 14a - 10,
882 ; 1960, 15a - 4, 287.
- [8] P.G. DE GENNES Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1971,
12, 193.
- [9] L.C. CHOW, D.E. MARTIRE Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1971,
14, 293.
- [10] S. CHANDRASEKHAR, R. SHASHIDAR Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1972,
16, 21.
- [11] R.Y. DARG, M. MARUSIC, C.F. SCHWERTFEGER
Solid state comm. 1970, 8, 1577.
- [12] H. KELKER, B. SCHEURLE Angew. Chem. Internat. Edit.
1969, 8, 884.
- [13] H. KELKER, B. SCHEURLE, R. HATZ, W. BARTSCH
Angew. Chem. Internat. Edit.
1970, 9, 962.
- [14] B. FLANNERY Jr., W. HAAS J. Phys. Chem. 1970, 74, 3611
- [15] W.R. YOUNG, I. HALLER, A. AVIRAM I.B.M. J. Res. Develop. 1971, 15,
41.

- [16] W.R. YOUNG, A. AVIRAM, R.J. COX Angew. Chem. Internat. Edit.
1971, 10, 410
- [17] J. MALTHETE, M. LECLERCQ, J. GABARD, J. BILLARD, J. JACQUES
C.R.A.S. série C, 1971, 273, 265
- [18] J. MALTHETE, M. LECLERCQ, M. DVOLA^{IT}ZKY, J. GABARD, J. BILLARD,
V. PONTIKIS, J. JACQUES Mol. Cryst. Liq. Cryst. (à parai-
tre)
- [19] A.C. DE KOCK, Z. f. phys. Chem. A. 1904, 48,
129.
- [20] J.J. VAN LAAR Z. f. phys. Chem. 1908, 64, 257
- [21] A. PRINS Z. f. phys. Chem. A. 1909, 67,
689.
- [22] D. VORLÄNDER, A. FRÖHLICH Ber. 1934, 67, 1556
- [23] D. VORLÄNDER, K. OST. Ber. 1938, 71 B, 1688
- [24] A. BOGOJAWLENSKY, N. WINOGRADOW Z. f. phys. Chem. A. 1907, 60,
433 ; 1908, 64, 229.
- [25] D. VORLÄNDER, A. GAHREN Ber. 1907, 40, 1966.
- [26] J.S. DAVE, M.J.S. DEWAR J. Chem. Soc. 1954, 4616
- [27] J.S. DAVE, J.M. LOHAR Ind. J. Chem. 1966, 4, 386
- [28] W.R. YOUNG, I. HALLER, A. AVIRAM Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1971, 13,
357
- [29] R. STEINSTRÄESSER, L. POHL. Tetrahedron Letters, 1971,
22, 1921
- [30] R. WALTER Ber. 1926, 59, 962
- [31] A. MŁODZIEJOWSKI Z. f. phys. Chem. 1923, 20, 317
- [32] G.M. BENNETT, B. JONES J. Chem. Soc. 1939, 420
- [33] A. MŁODZIEJOWSKI Z. f. phys. Chem. A. 1928, 135,
129.

- [34] J.J. VAN LAAR Z. f. phys. Chem. 1908, 63, 216
- [35] J.J. VAN LAAR "Thermodynamik einheitlicher Stoffe und binären Gemische". Groningen, 1936
- [36] I. SCHROEDER Z. f. phys. Chem. 1893, 11, 449
- [37] J.J. VAN LAAR Arch. Néerl. 1903, II.8, 264
- [38] D. DEMUS, Ch. FIETKAU, R. SCHUBERT, H. KEHLER Mol. Cryst. Liq. Cryst. (à paraître)
- [39] R. WALTER Ber. 1925, 58, 2303
- [40] G. PELZL, D. DEMUS, H. SACKMANN Z. f. phys. Chem. 1968, 238, 22
- [41] D. DEMUS, H. SACKMANN Z. f. phys. Chem. 1968, 238, 215
- [42] D. DEMUS, K.H. KÖLZ, H. SACKMANN Z. f. phys. Chem. 1972, 249, 220
- [43] D. DEMUS, K.H. KÖLZ, H. SACKMANN Z. f. phys. Chem. 1973, 252, 93
- [44] J.S. DAVE, M.J.S. DEWAR J. Chem. Soc. 1955, 4305
- [45] J.S. DAVE, P.R. PATEL, K.L. VASANTH Ind. J. Chem. 1966, 4, 505
- [46] D. DEMUS, H. SACKMANN, G. KUMICKE, G. PELZL, R. SALFFNER Z. Naturforsch. 1968, 23a, 76
- [47] O. LEHMANN Ann. Phys. Dtsch. 1900, 2, 649
- [48] G. FRIEDEL Ann. de Phys. série 9, 1922, 18, 273
- [49] R. SCHENCK Z. f. phys. Chem. 1898, 25, 337 ; 1899, 28, 280
- [50] O. LEHMANN Z. f. phys. Chem. 1906, 56, 750
- [51] H. SACKMANN, D. DEMUS Mol. Cryst. Liq. Cryst. (à paraître)

- [52] R. SCHENCK "Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle" W. ENGELMANN, Leipzig, 1905
- [53] Ch. MAUGUIN "Traité de Chimie organique", 1, 81, Masson et C^{ie}, Paris, 1934
- [54] P. CHATELAIN Bull. Soc. fr. Miner. Crist. 1954, 77, 323
- [55] Ch. BROWN, W.G. SCHAW Chem. Rev. 1957, 57-6, 1049
- [56] D.W. GRAY "Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals" Academic Press, London, 1962
- [57] I.G. CHISTIakov Soviet Physics Uspekhi, 1966, 9-4, 551
- [58] H. SACKMANN, D. DEMUS Fort. der Chem. Forsch. 1969, 12, 349
- [59] G. MEIER Phys. Blatt, 1971, 27, 110
- [60] P.G. DE GENNES "Liquid crystals Physics" (à paraître)
- [61] A. DE VRIES Mol. Cryst. Liq. Cryst, 1970, 10, 31
- [62] Ch. MAUGUIN Bull. Soc. Fr. Min. 1911, 34, 71
- [63] G. FRIEDEL, F. GRANDJEAN Bull. Soc. Fr. Min., 1910, 33, 192
- [64] M. LECLERCQ, J. BILLARD, J. JACQUES Mol. Cryst. Liq. Cryst, 1969, 8, 367
- [65] R. CANO Thèse - Montpellier, 1966
- [66] J. BILLARD Bull. Soc. Fr. Min. Crist, 1972, 95, 206

- [67] H.A.J. OONK, A. SPRENKELS Z. f. phys. Chem. Neue Folge
1971, 75, 225
- [68] H. LE CHATELIER C.R.A.S. 1893, 100, 50
- [69] A. REISMAN "Phase Equilibria", Academic Press,
London, 1970
- [70] J. JOHNSTON J. phys. Chem. 1925, 29, 882
- [71] J. JACQUES, C. FOUQUEY, J. GABARD, W. DOUGLAS
C.R.A.S. Série C, 1967, 265, 260
- [72] C. FOUQUEY, J. JACQUES Tetrahedron, 1967, 23, 4009
- [73] I. PRIGOGINE, R. DEFAY "Thermodynamique Chimique"
a) p. 334 ; b) p. 341 ; Desoer,
Liège, 1950
- [74] M. LECLERCQ, J. BILLARD, J. JACQUES
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1968,
8, 367
- [75] M. HANSEN "Constitution of binary alloys",
p. 1107, Mac Graw-Hill, New-York,
1958
- [76] M.J.S. DEWAR, R.S. GOLDBERG J. Org. Chem. 1970, 35-8, 2711
- [77] A.V. GALANTI, R.S. PORTER J. Phys. Chem. 1972, 76, 3089
- [78] L. KOFLER, A. KOFLER "Thermomikromethoden zur Kennzei-
chnung organischer Stoffe und
Stoffgemische" Verlag Chemie,
Weinheim, 1954
- [79] G.J. DAVIS, R.S. PORTER, E.M. BARRALL II
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1970,
10, 6
- [80] D. DEMUS, H. SACKMANN Z. f. phys. Chem., 1963, 222, 127
H. SACKMANN, D. DEMUS Z. f. phys. Chem., 1963, 224, 177

- [81] D. DEMUS, M. KLAPPERSTÜCK, R. RURAÏNSKY, D. MAROTZKO
Z. f. phys. Chem. 1971, 246, 385
- [82] H. ARNOLD, H. SACKMANN
Z. f. phys. Chem. 1960, 213,
137 ; 145
- [83] G.A. HULET
Z. f. phys. Chem. 1899, 28, 629
- [84] A. ARNOLD
Z. Chem. 1964, 4-6, 211
- [85] J. ROBBERECHT
Bull. Soc. Chim. belge, 1938,
47, 597
- [86] E.M. BARRALL II, R.S. PORTER, J.F. JOHNSON
J. Phys. Chem. 1967, 71, 1224
- [87] Corps préparés par J. MALTHETE au Laboratoire de Chimie des
Hormones du Collège de France.
- [88] E.S. WATSON, M.J. O'NEILL, J. JUSTIN, N. BRENNER
Anal. Chem., 1964, 36, 1233
- [89] J.S. DAVE, R.A. VORA
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1971,
14, 317
- [90] W. ELSEER, J.L.W. POHLMANN, P.R. BOYEL
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1971,
15, 175
- [91] C. FOUQUEY, J. JACQUES
Bull. Soc. Chim. Fr. 1967, 1, 165.

