

N° d'ordre 400

50376

1973

94-2

50376

1973

94-2

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET DES TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ

par

Michel DOMON

*

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

TOME II

Figures et Annexes



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>

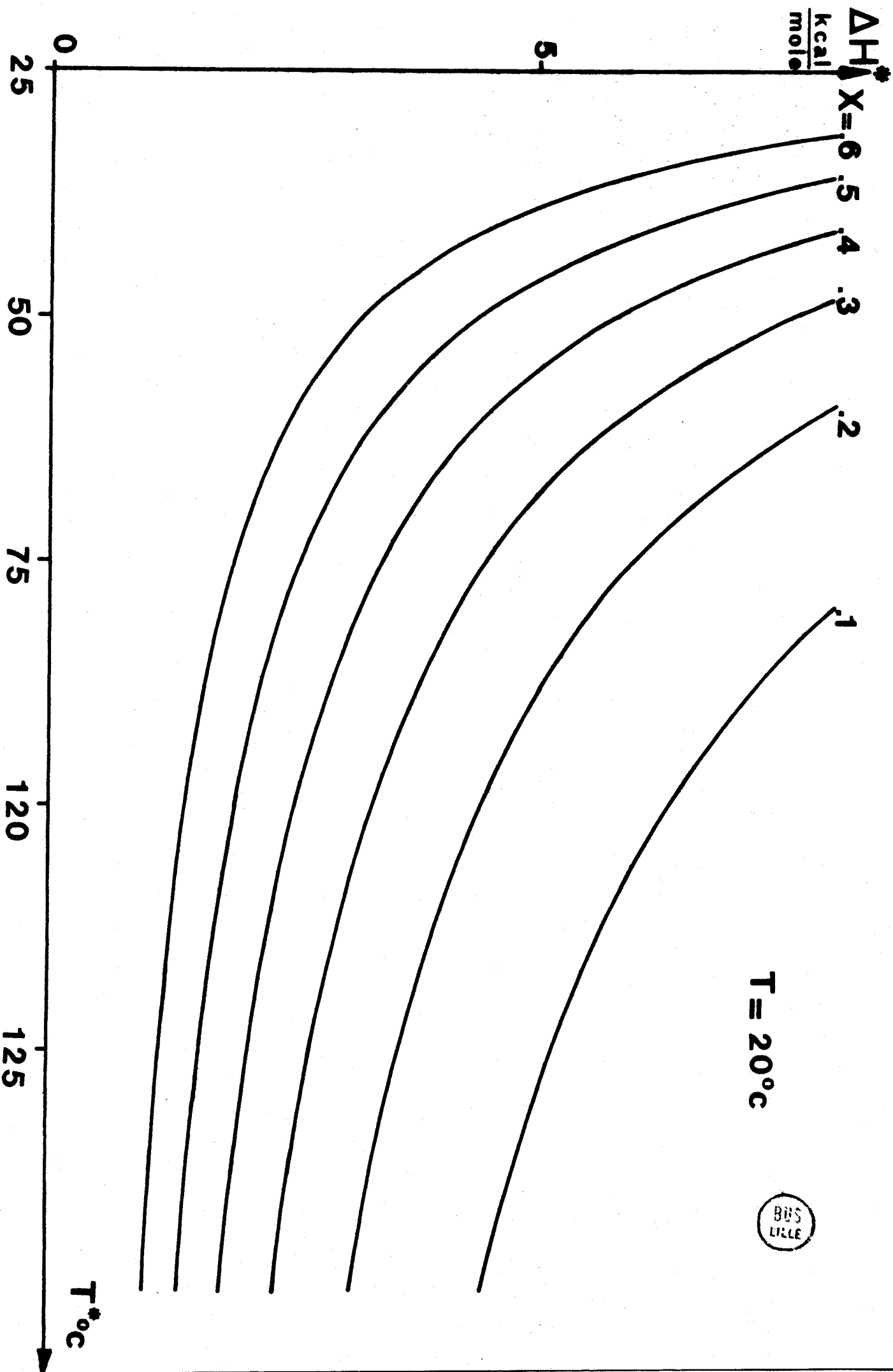


Figure 1a - : Solubilité à une température donnée, en fonction des caractéristiques de transition.

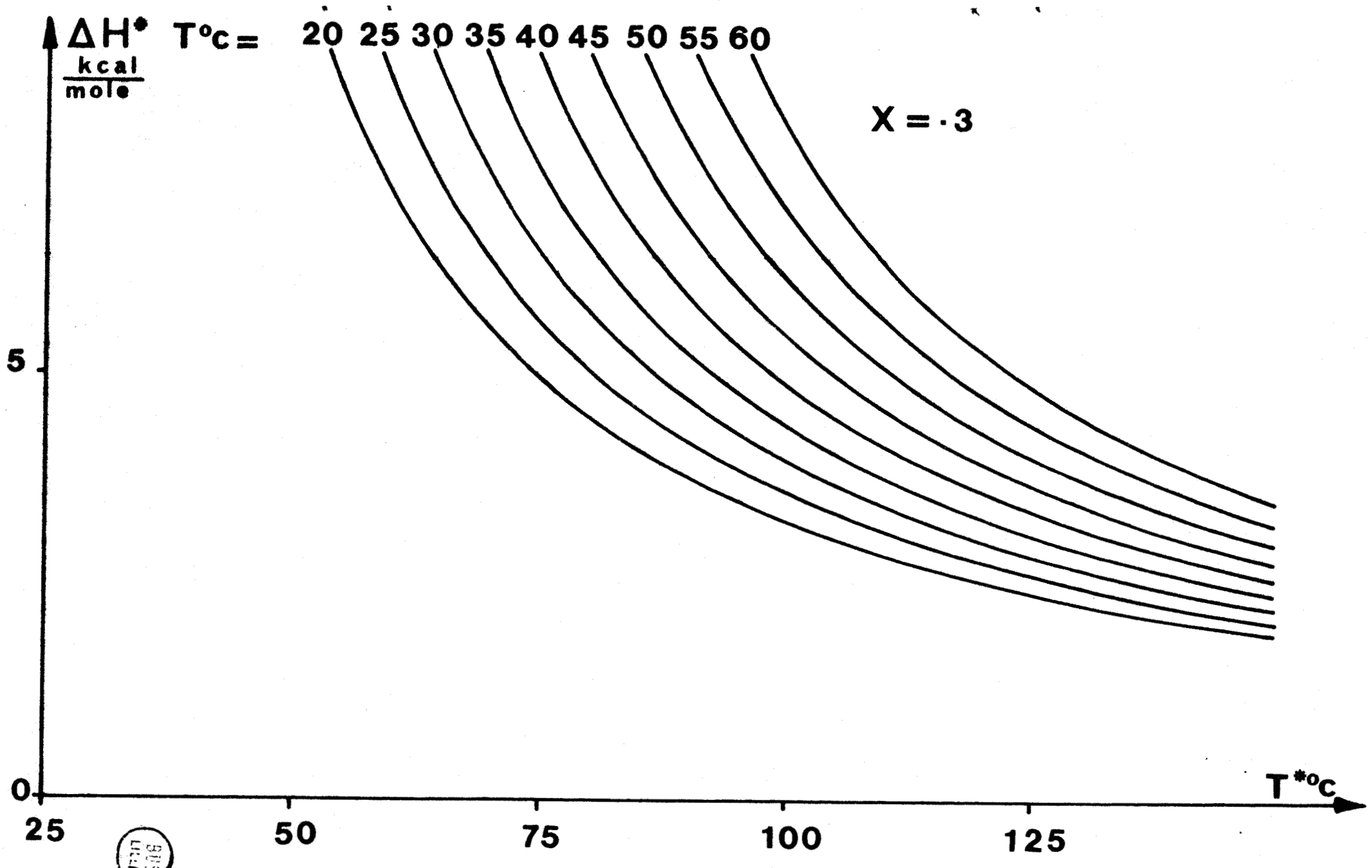


Figure - 1b - : Abaque de solubilité , avec la température pour paramètre .

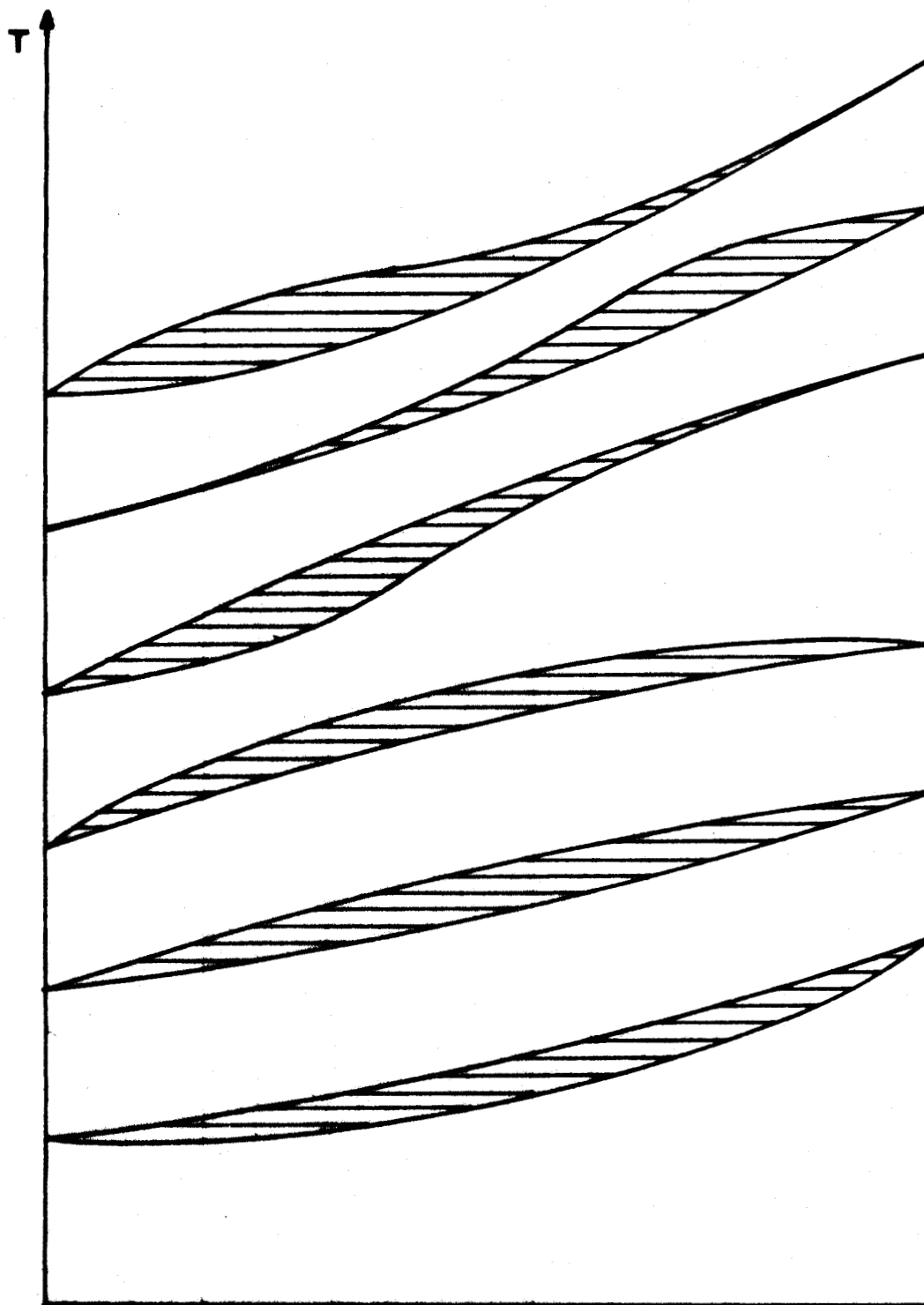


Figure 2 : les six formes de fuseau possibles (d'après Van Laar) [20]

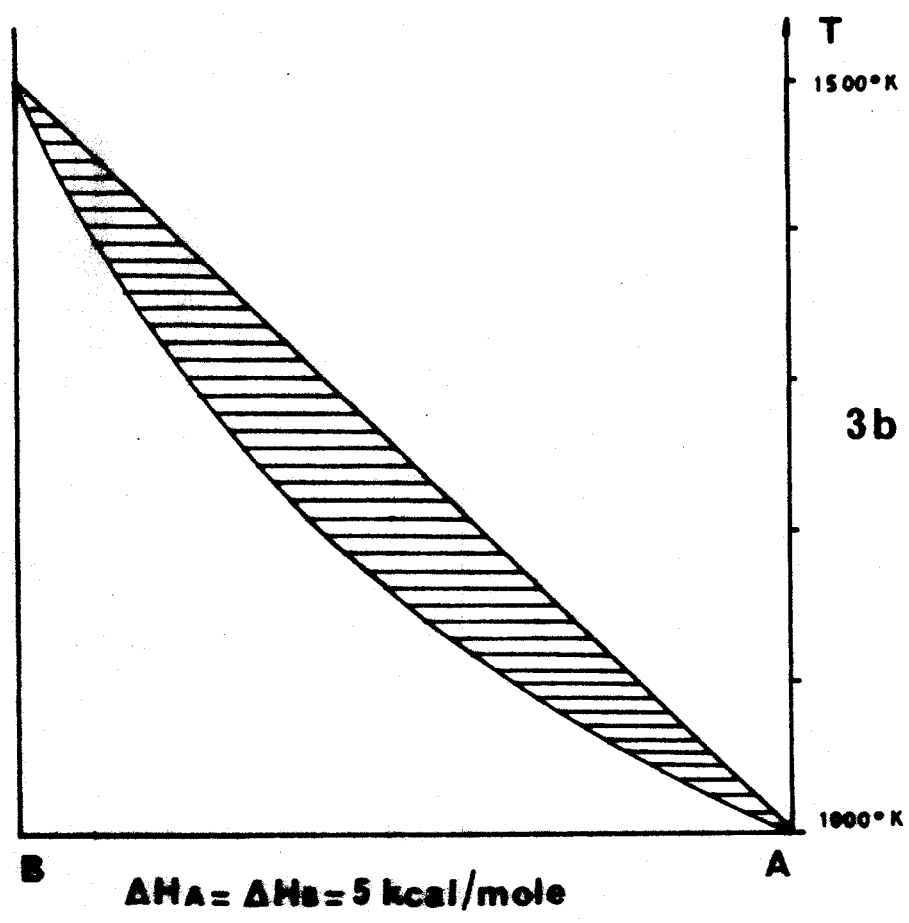
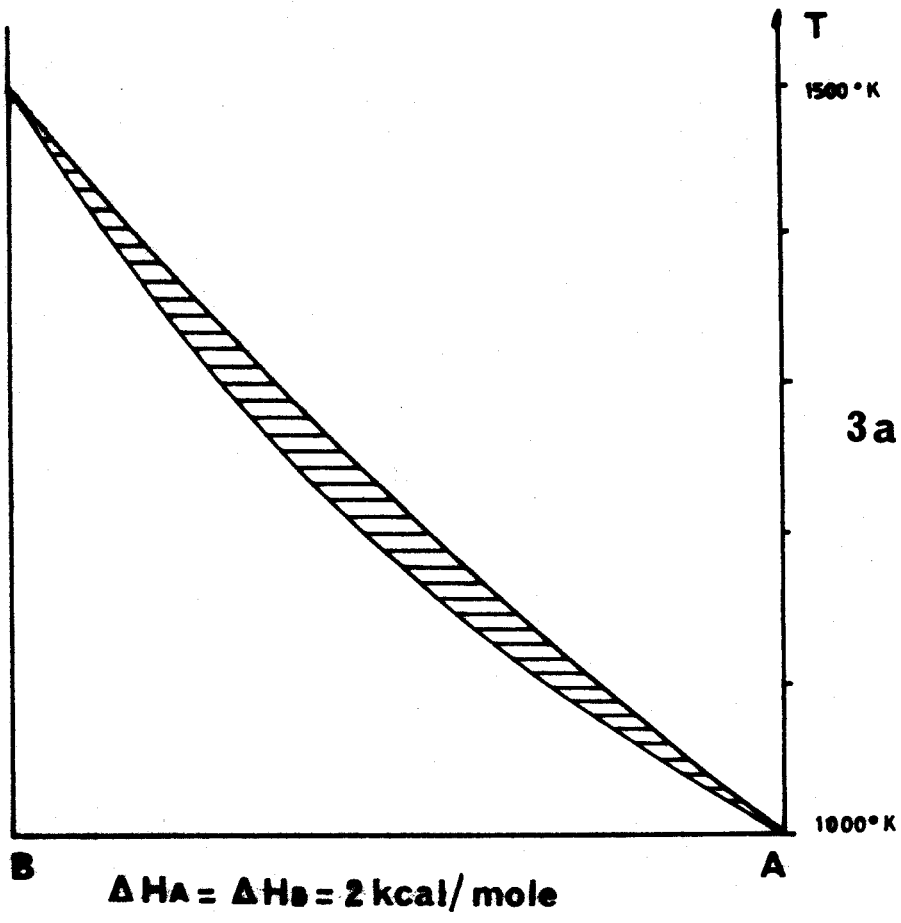
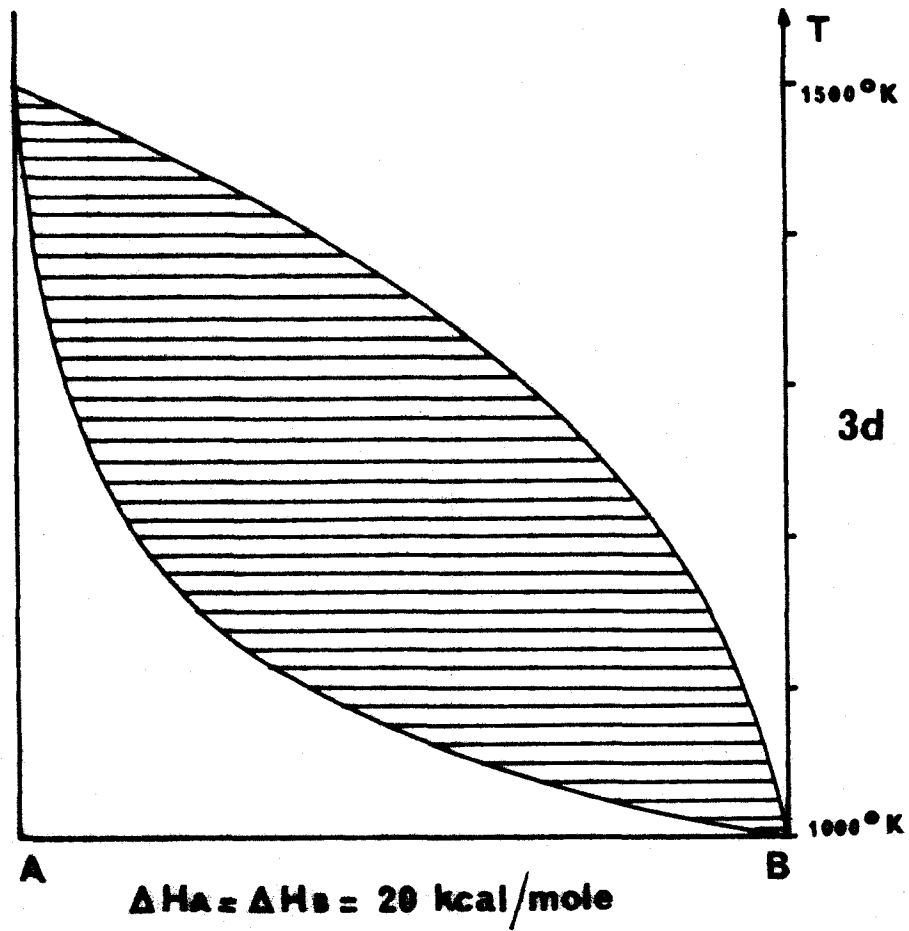
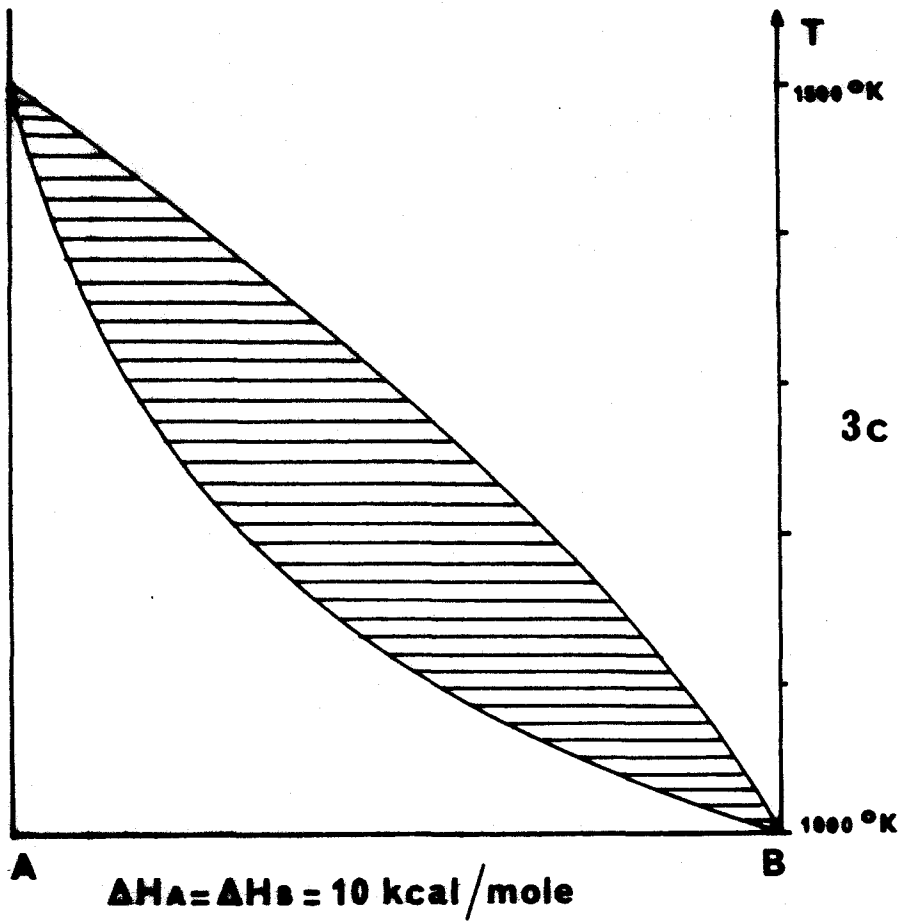
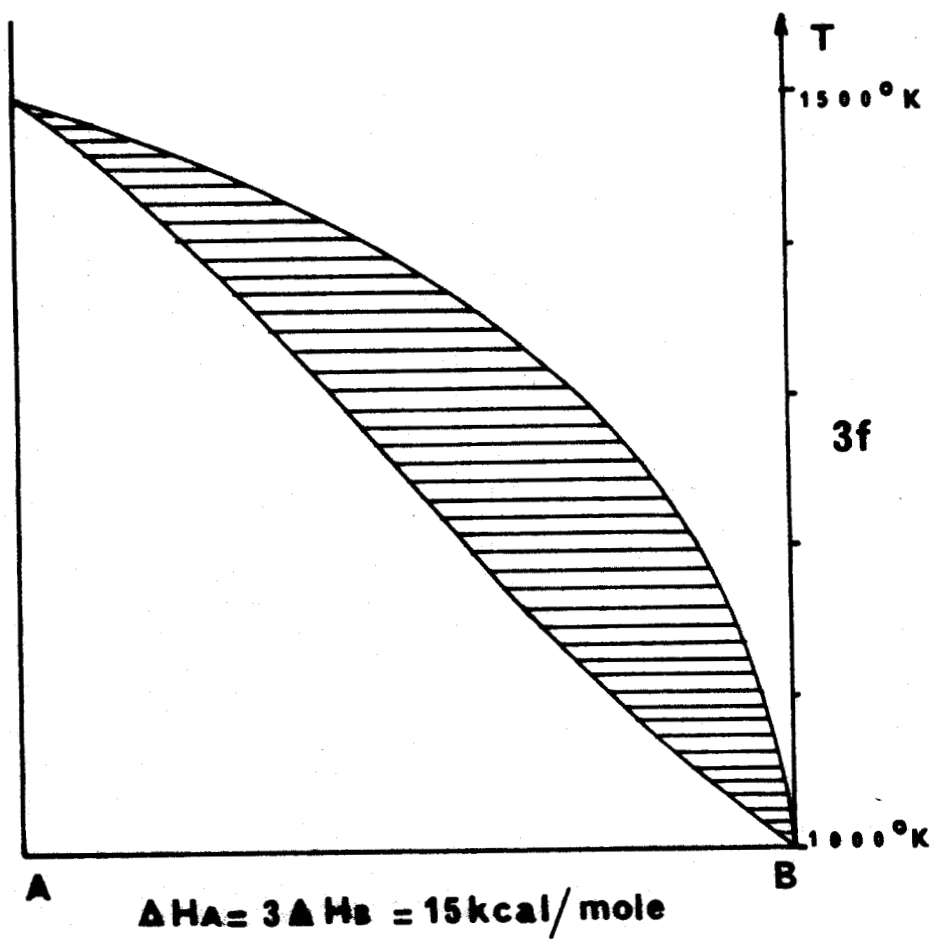
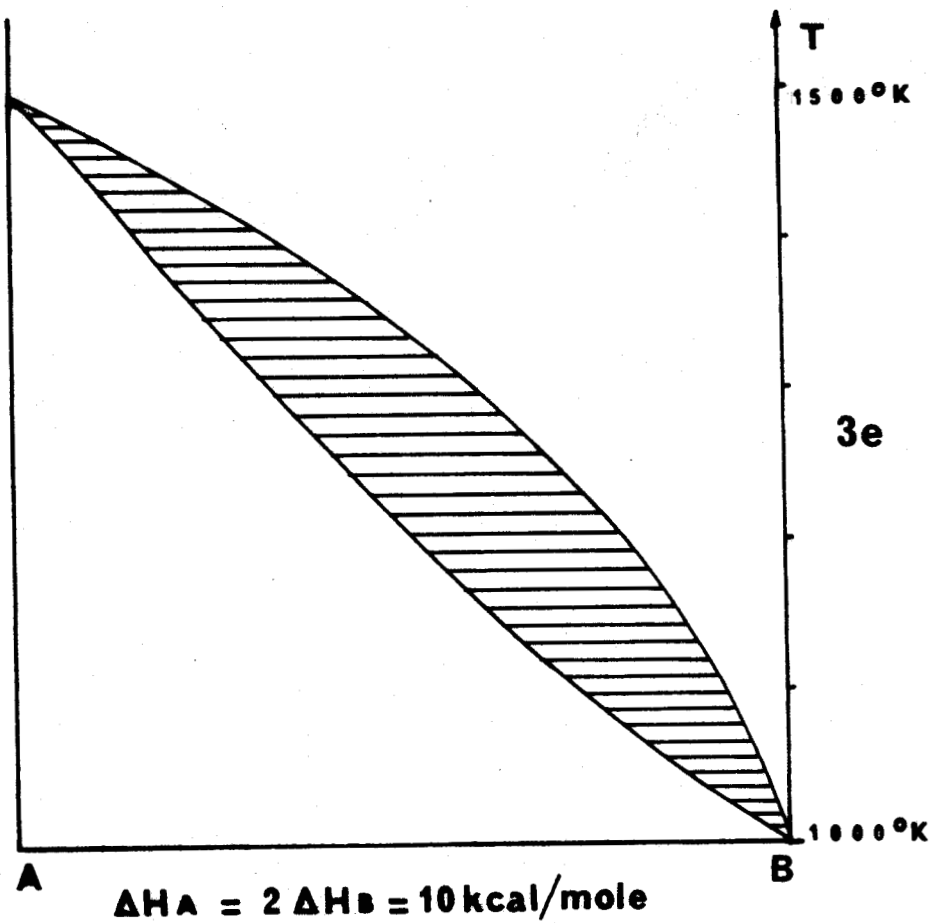
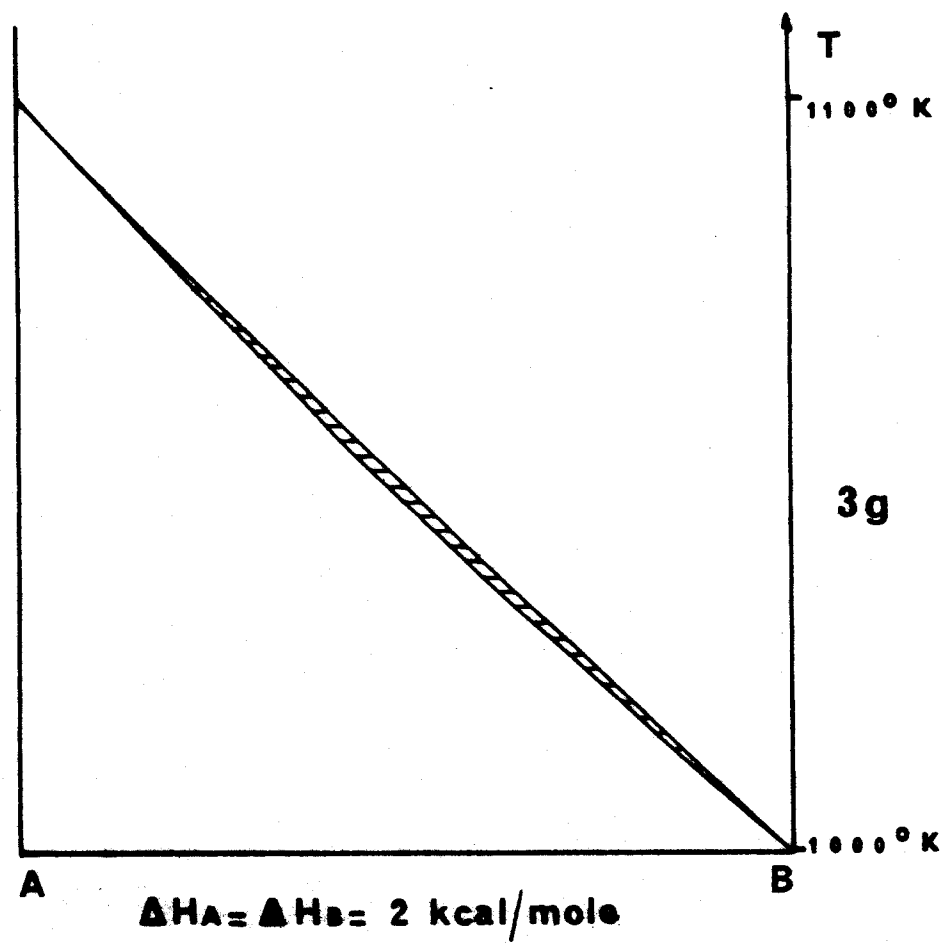
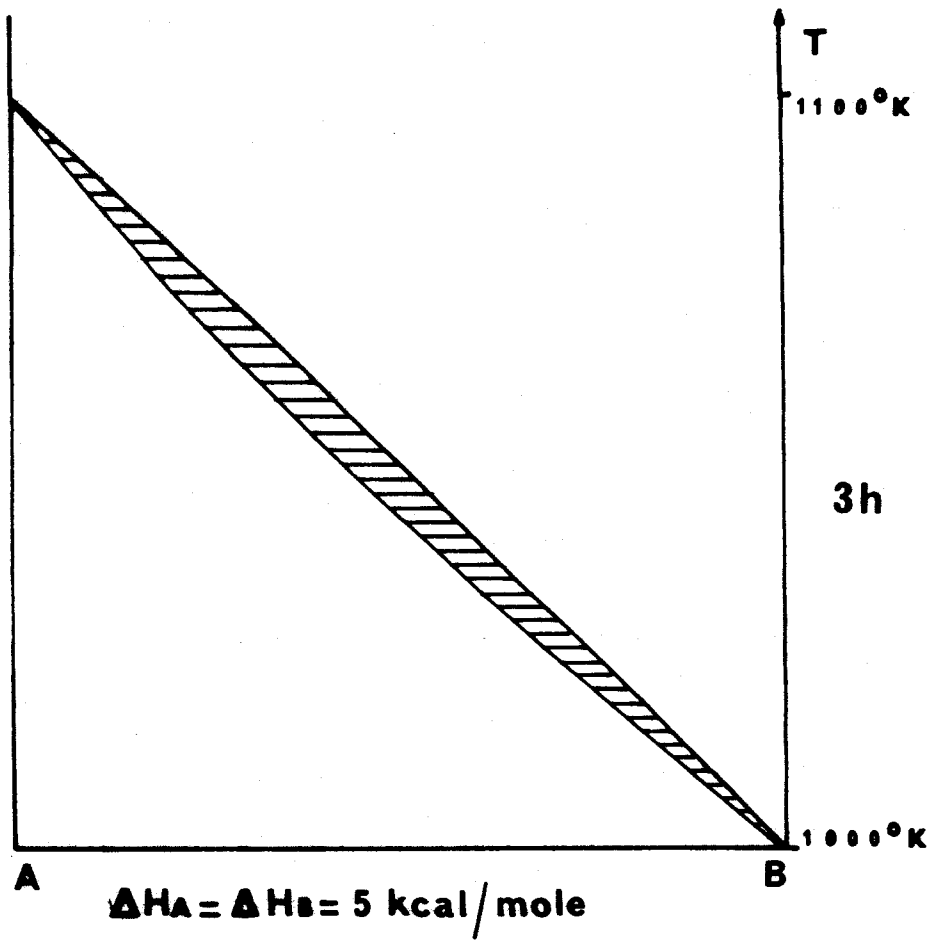


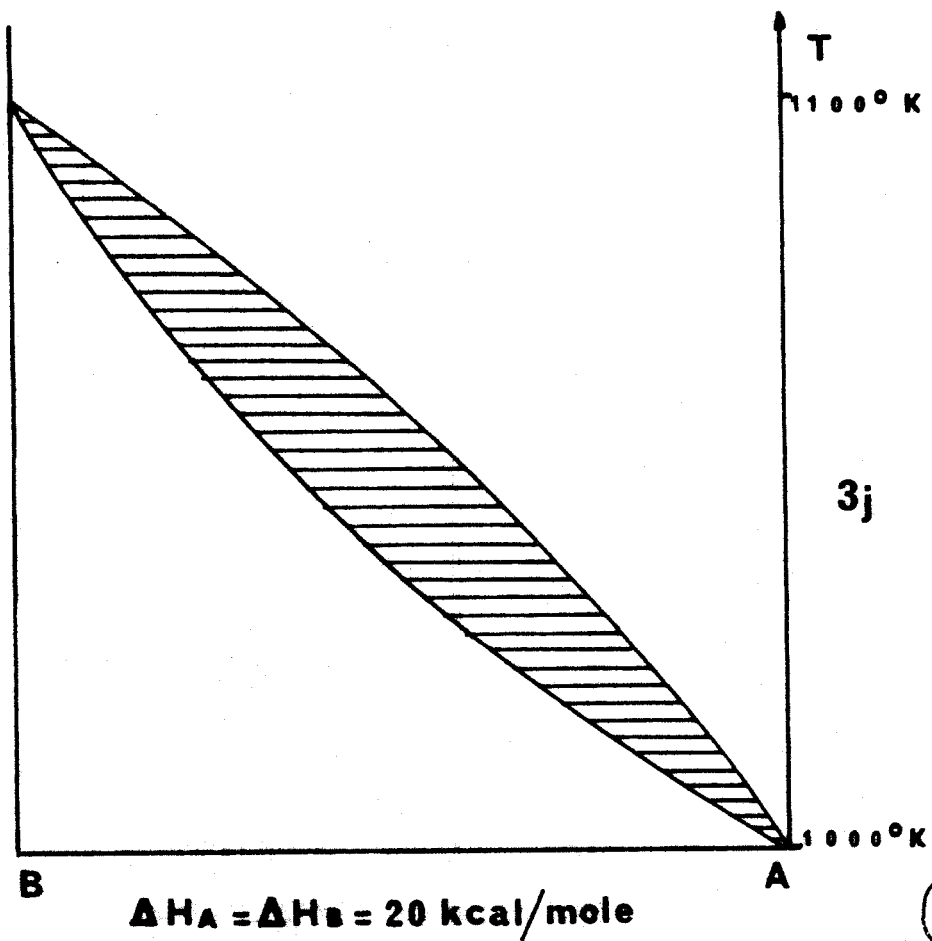
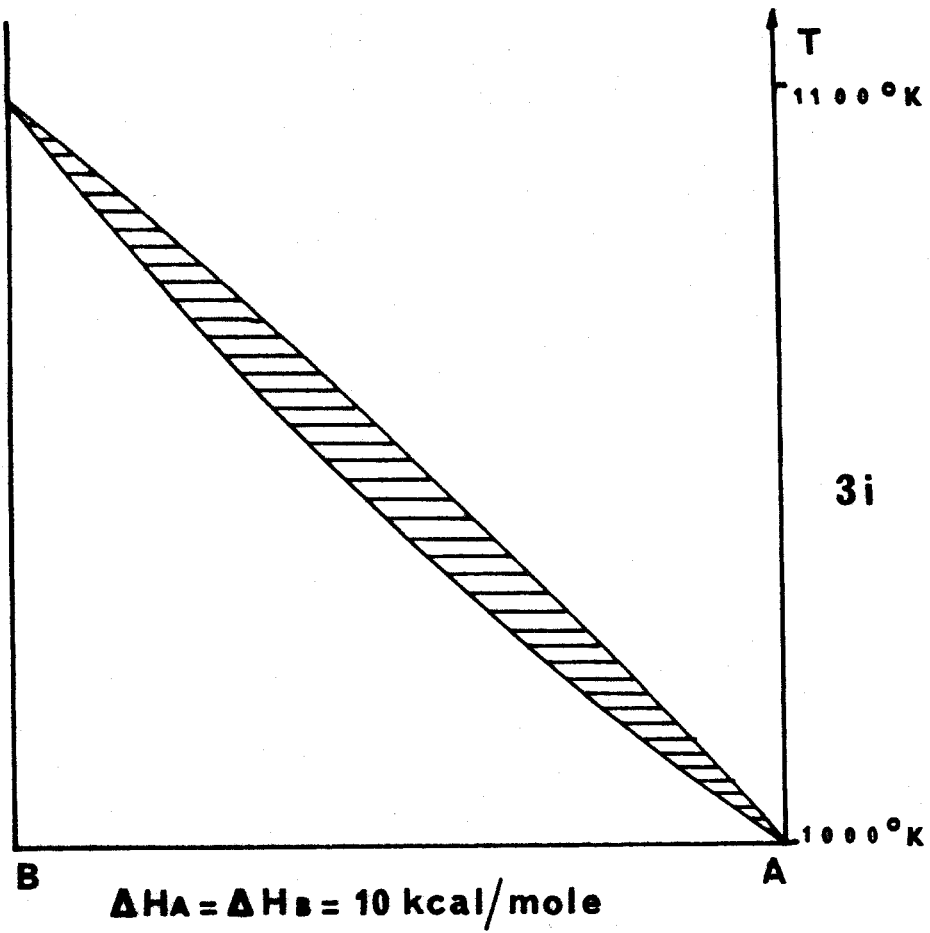
Figure - 3 - : Variations des formes des fuseaux d'équilibre avec les caractéristiques des transitions, d'après Reisman [69]

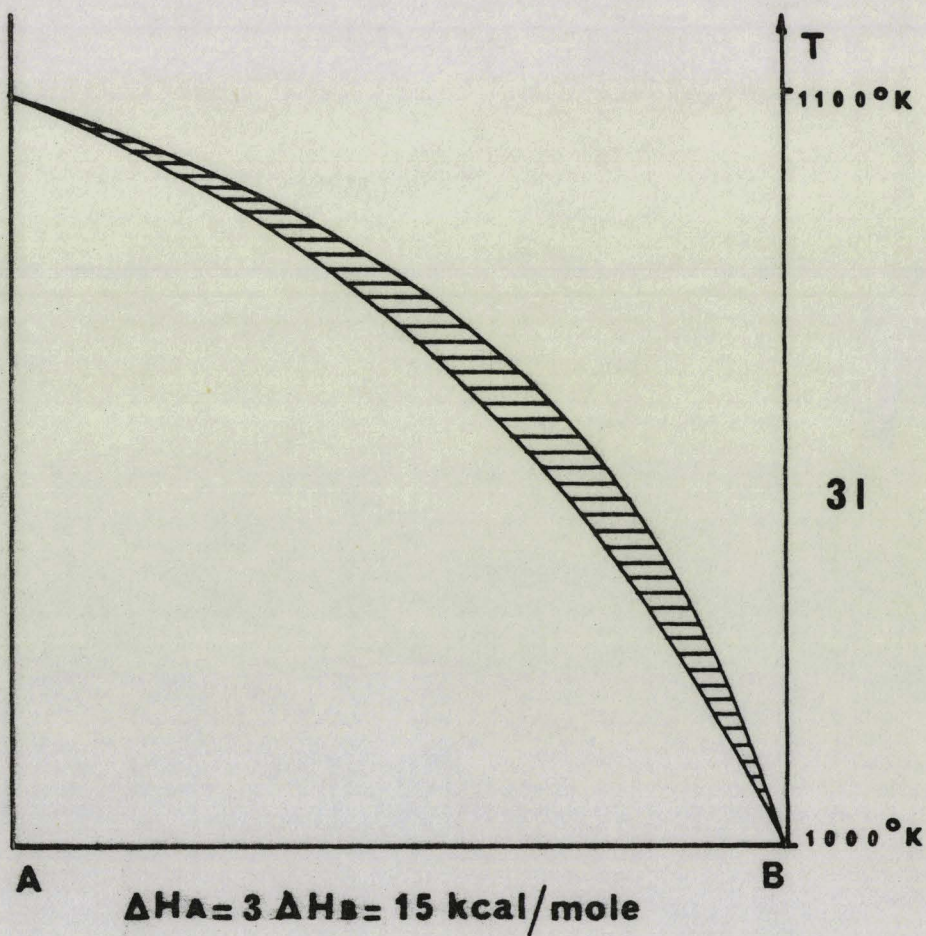
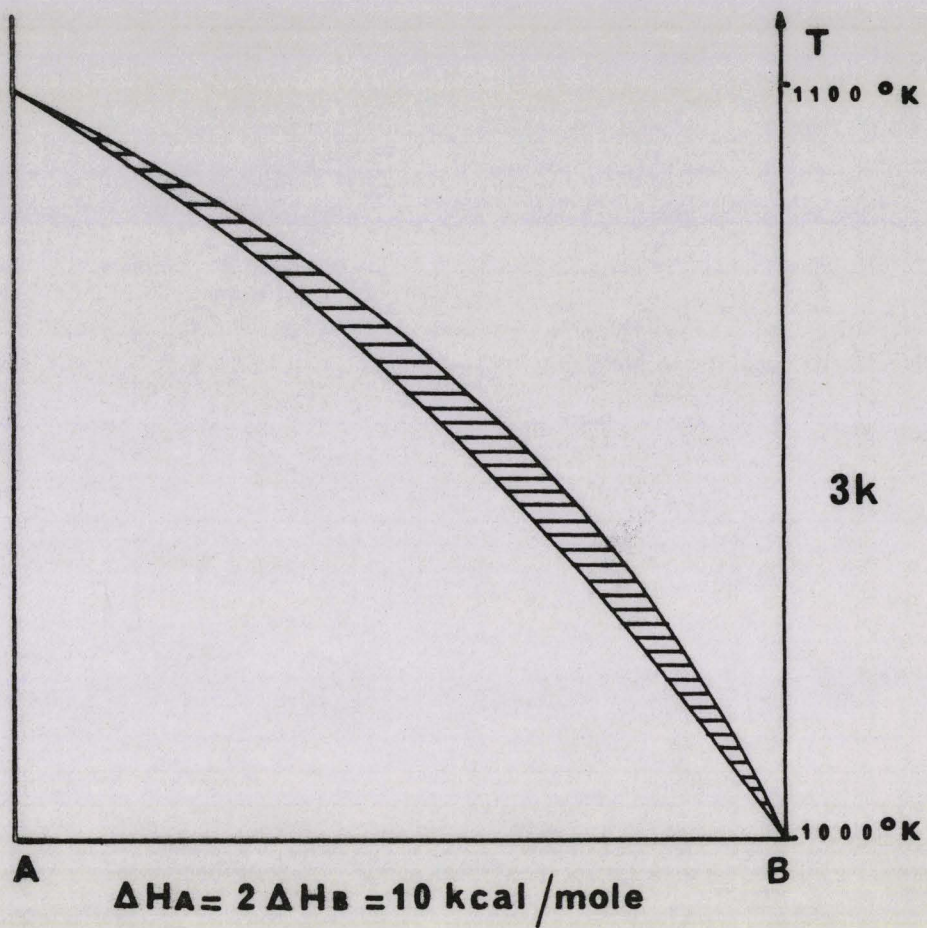


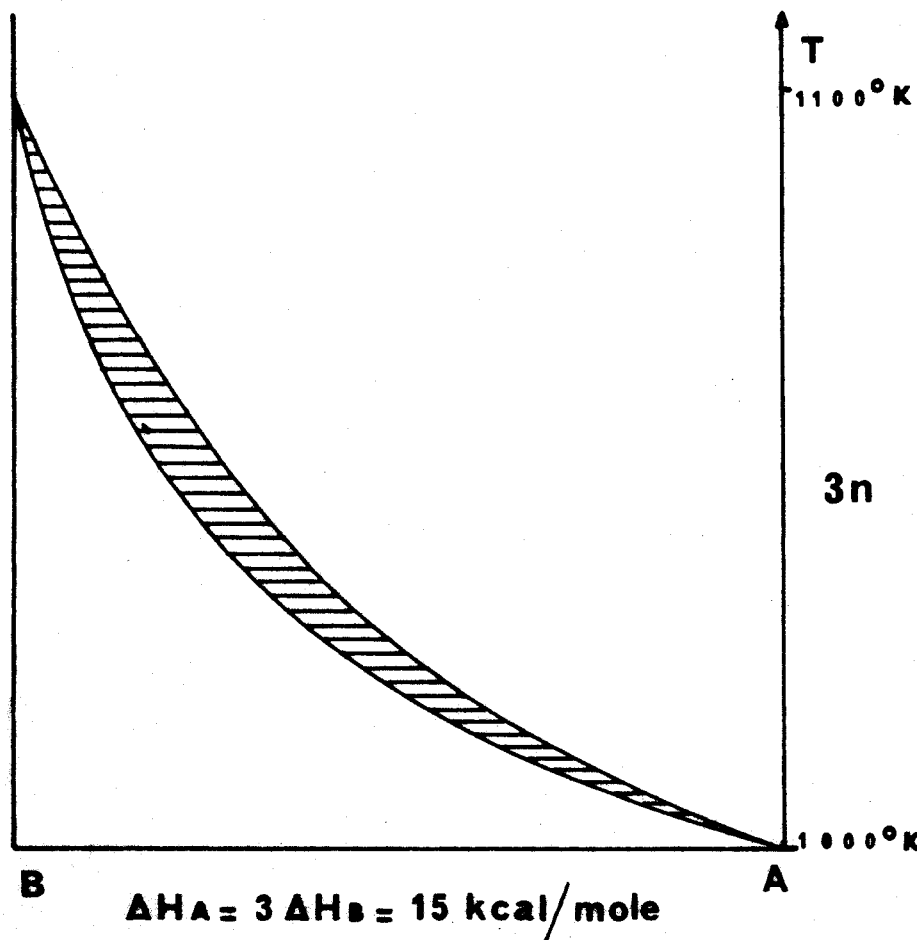
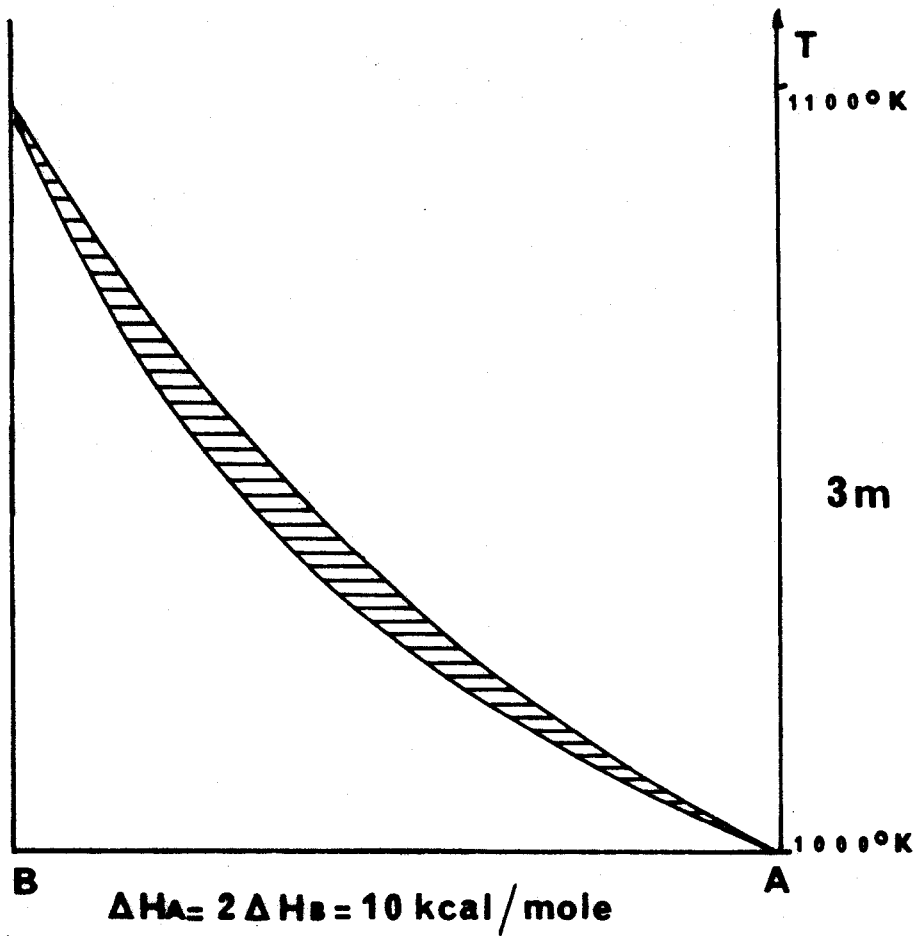
BUS
LILLE











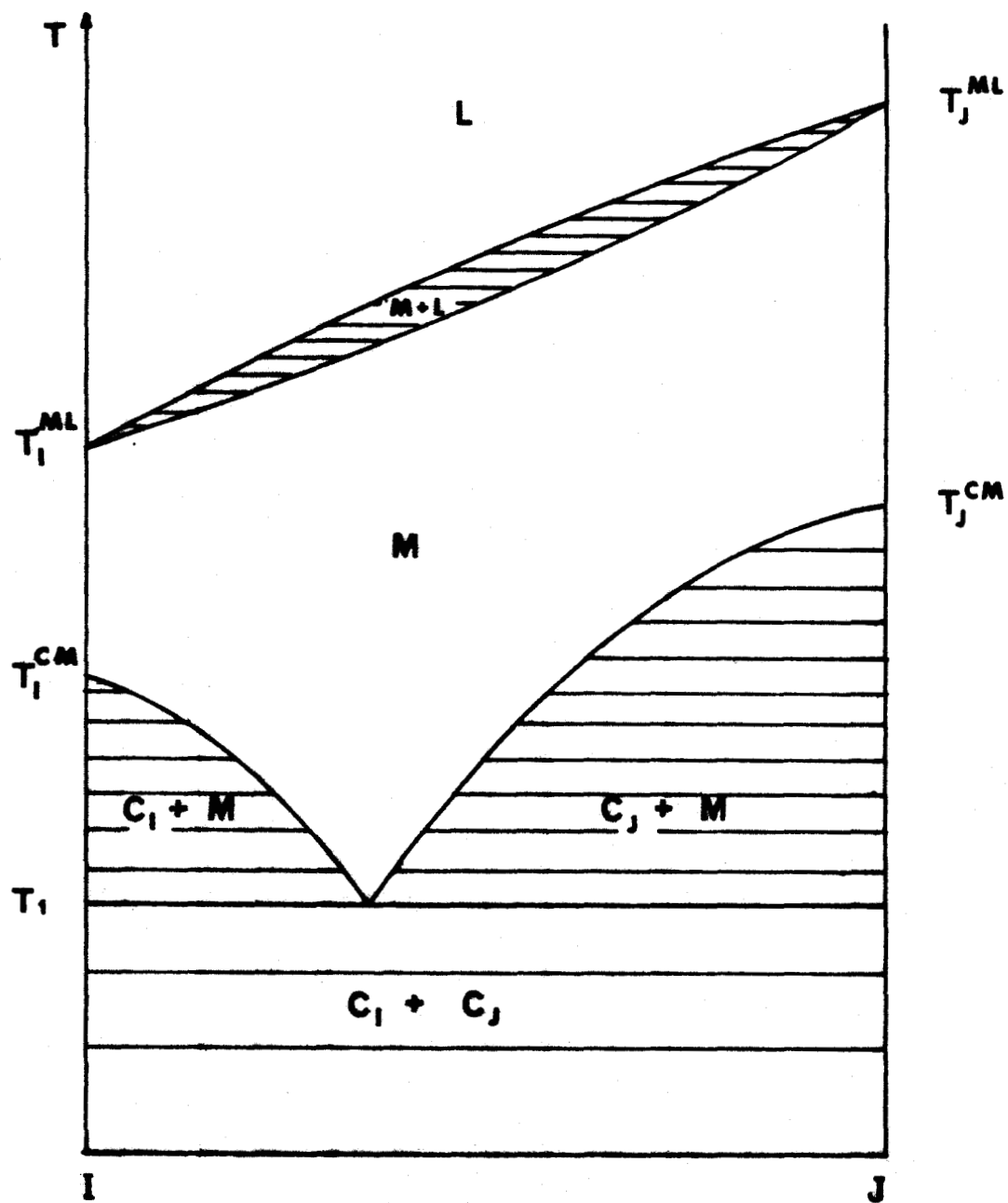


Figure - 4 - : Diagramme de phase de deux corps possédant la même phase mésomorphe, et qui ne forment ni composé intermédiaire, ni solution solide.

BUS
LILLE

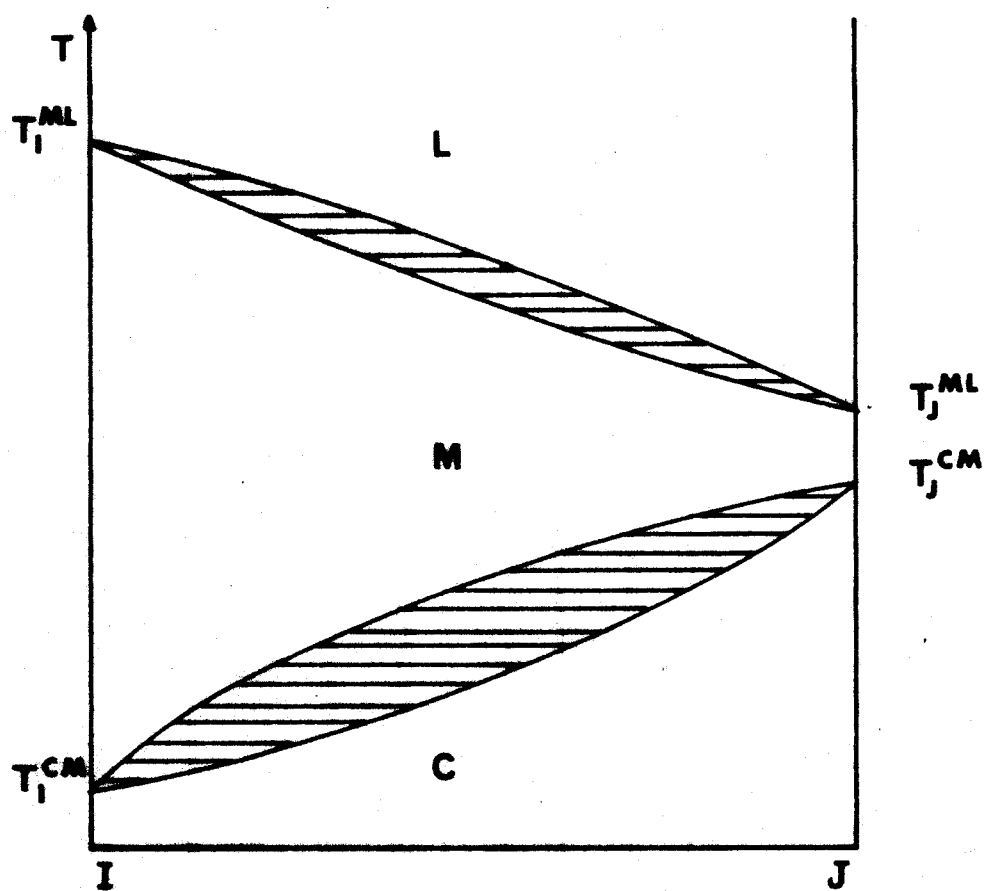
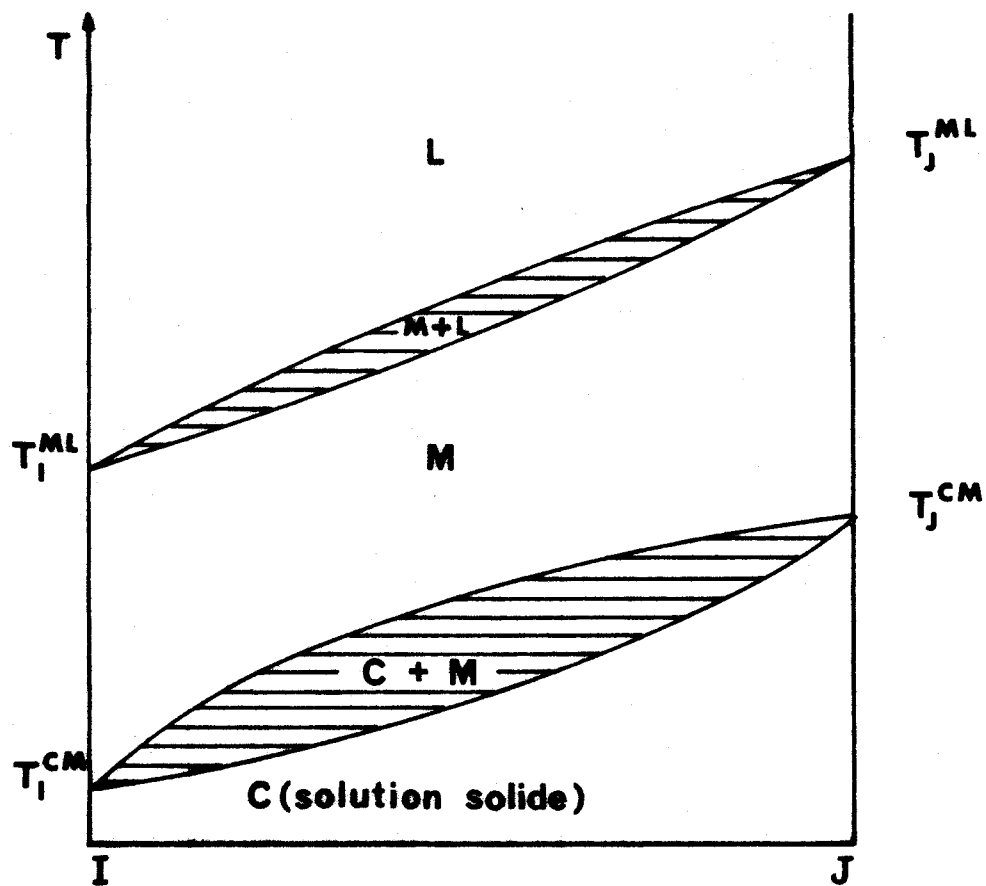
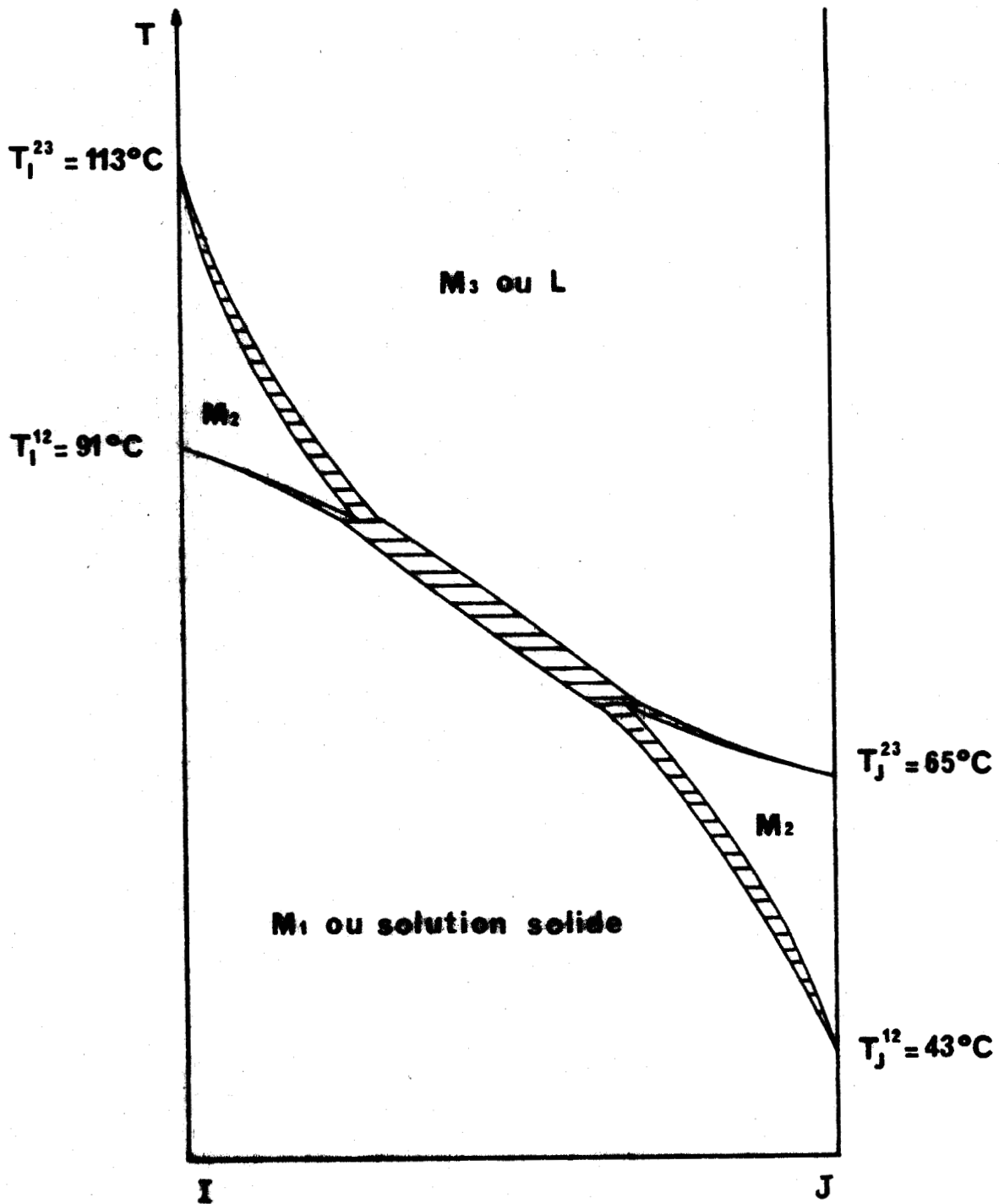


Figure - 5 - : Diagrammes de phase de deux corps qui possèdent la même phase mésomorphe, et forment une solution solide parfaite.



$$\Delta H_i^{12} = \Delta H_j^{23} = 1,5 \text{ kcal/mole .}$$

$$\Delta H_i^{23} = \Delta H_j^{12} = 0,5 \text{ kcal/mole .}$$



Figure - 6 - : Diagramme de phase de deux corps qui possèdent la même phase mésomorphe, et qui ne la présentent pas dans certains de leurs mélanges.

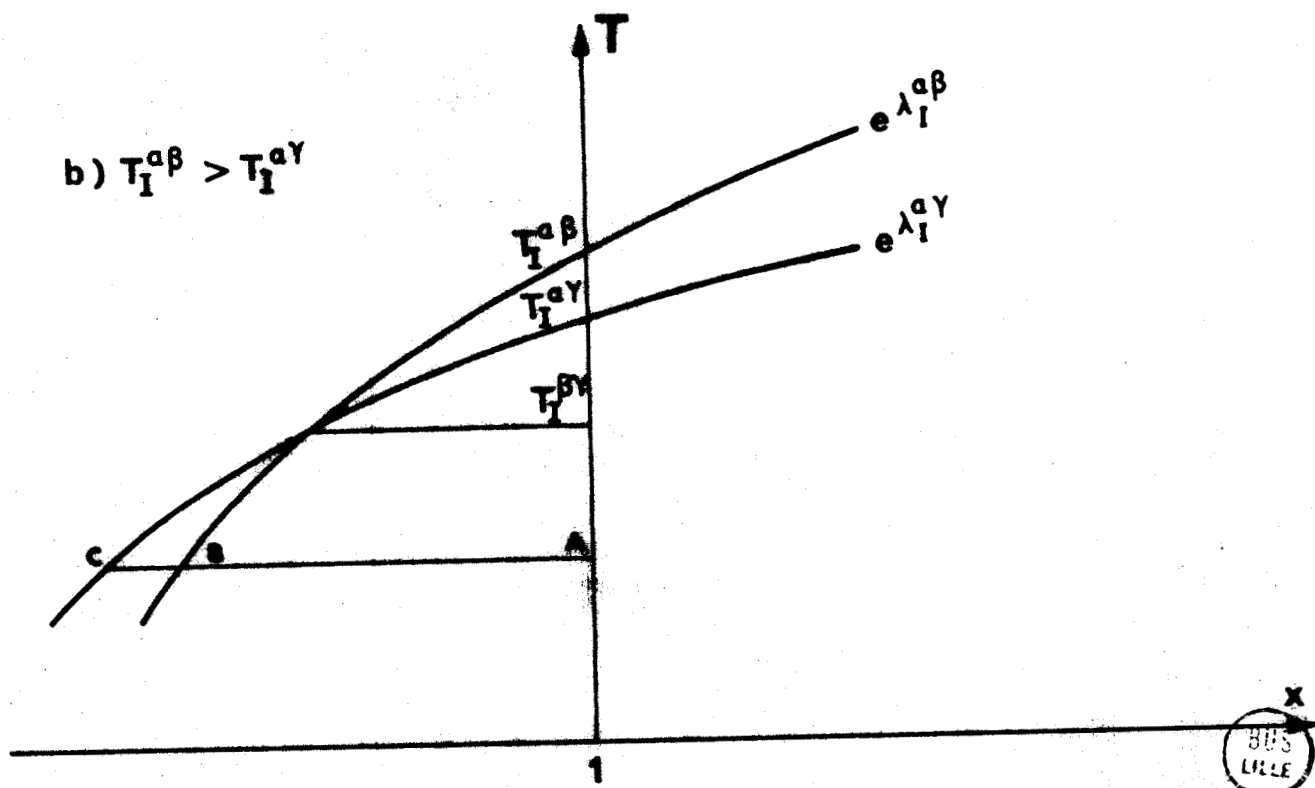
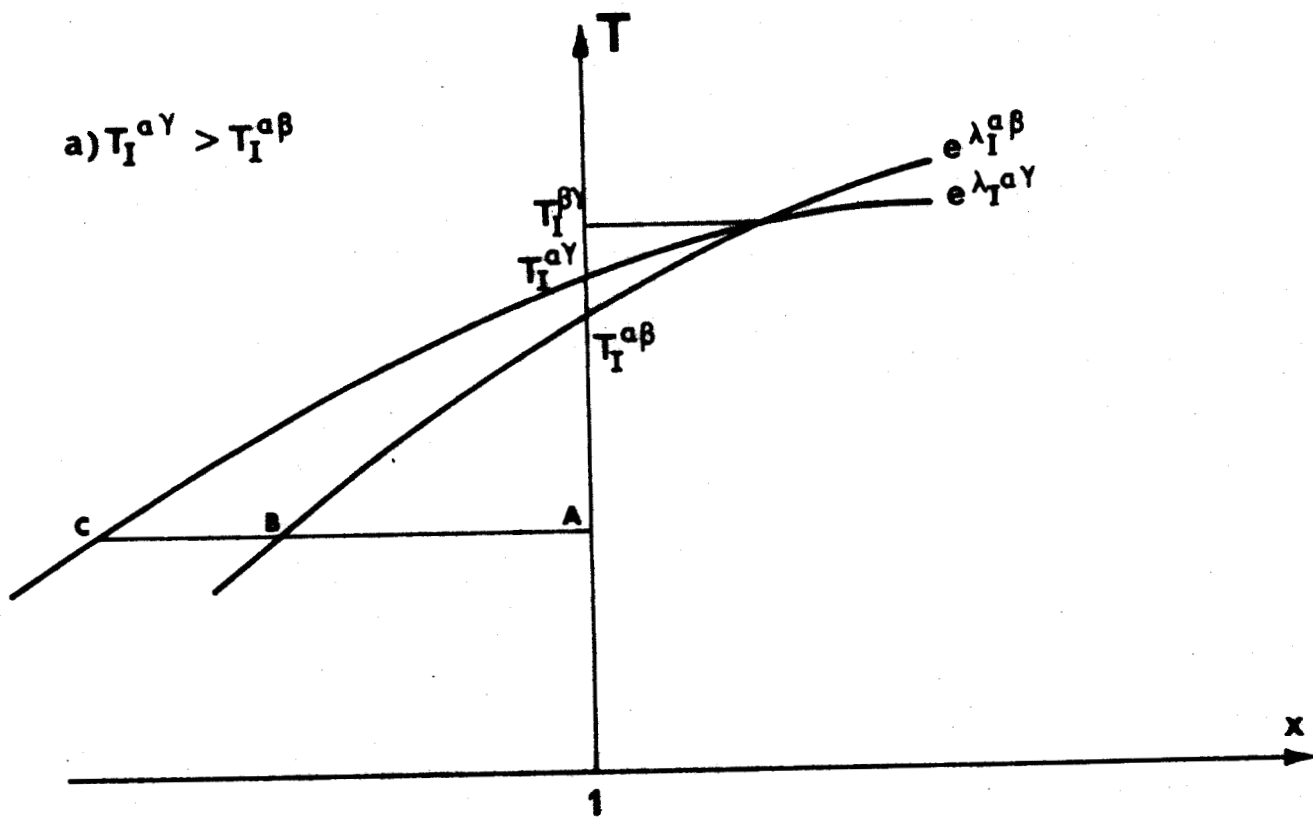


Figure - 7 - : Intersection des courbes de solubilité $\alpha\beta$ et $\alpha\gamma$.



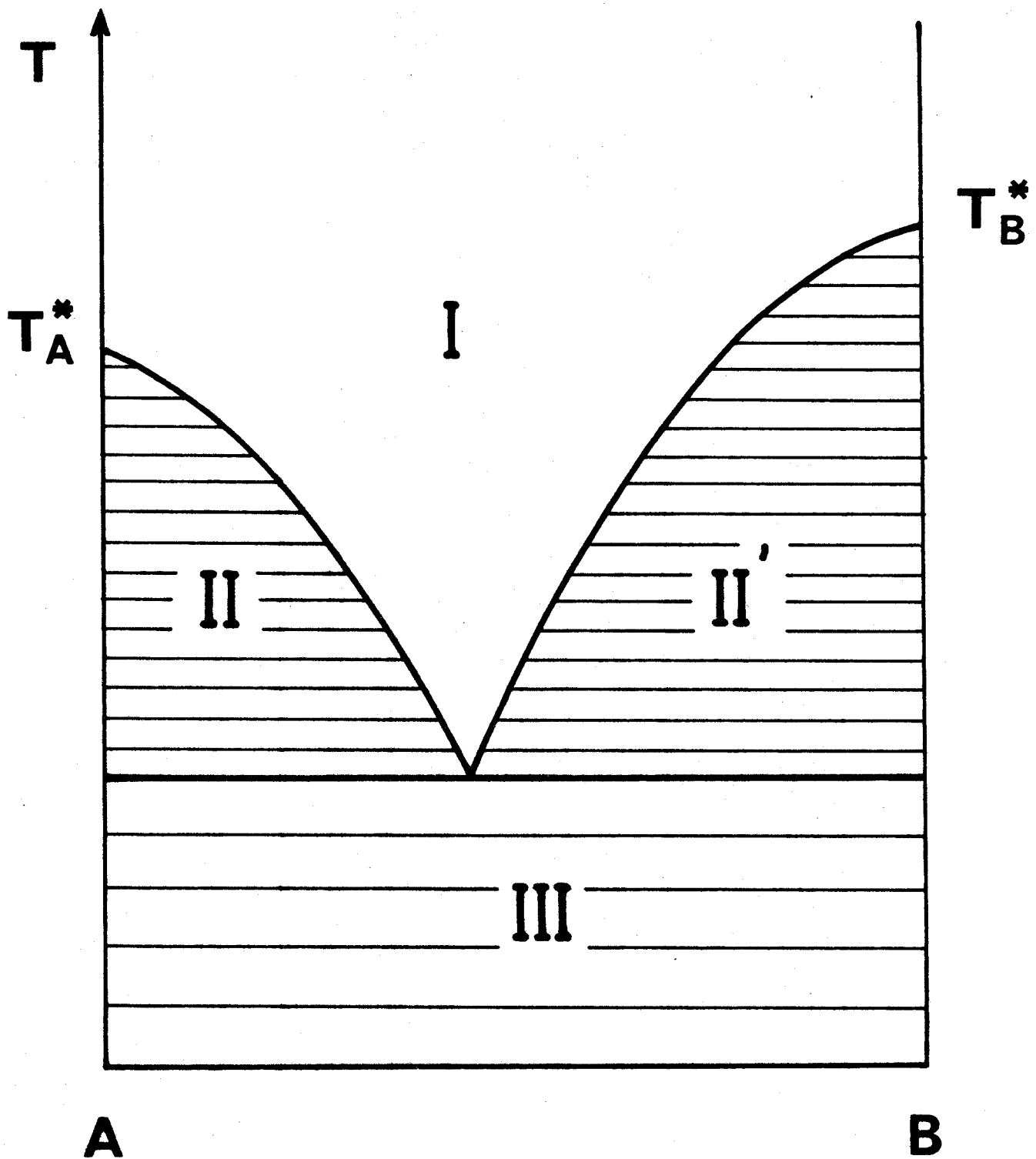
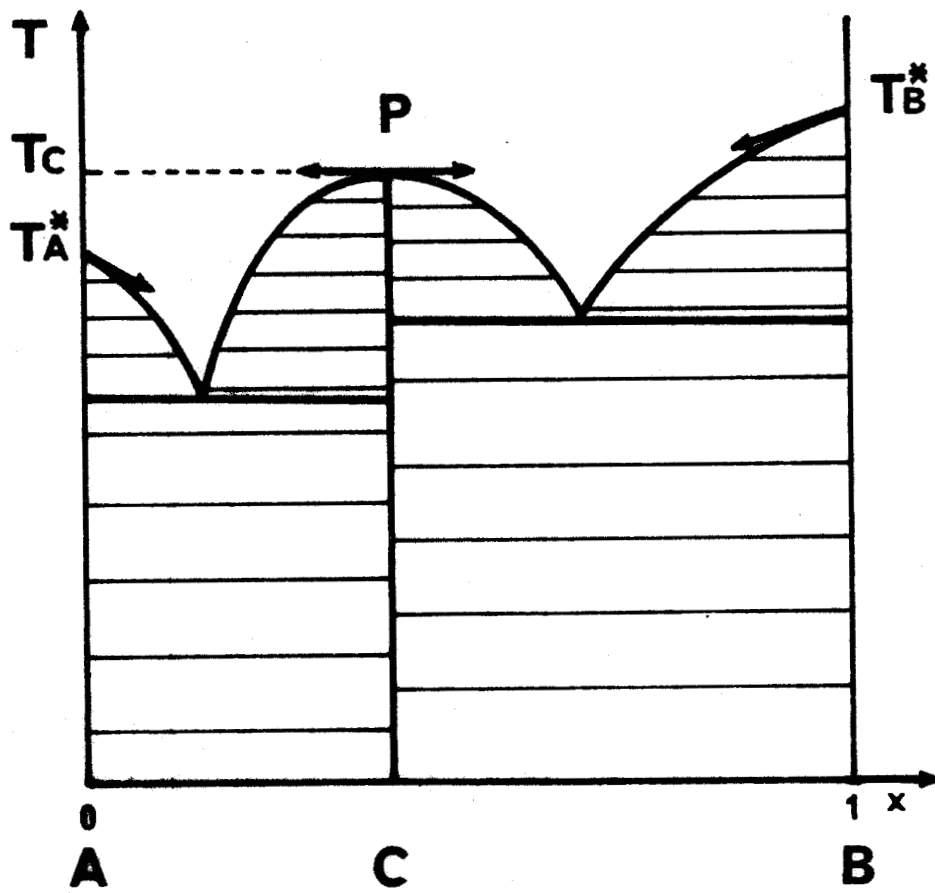
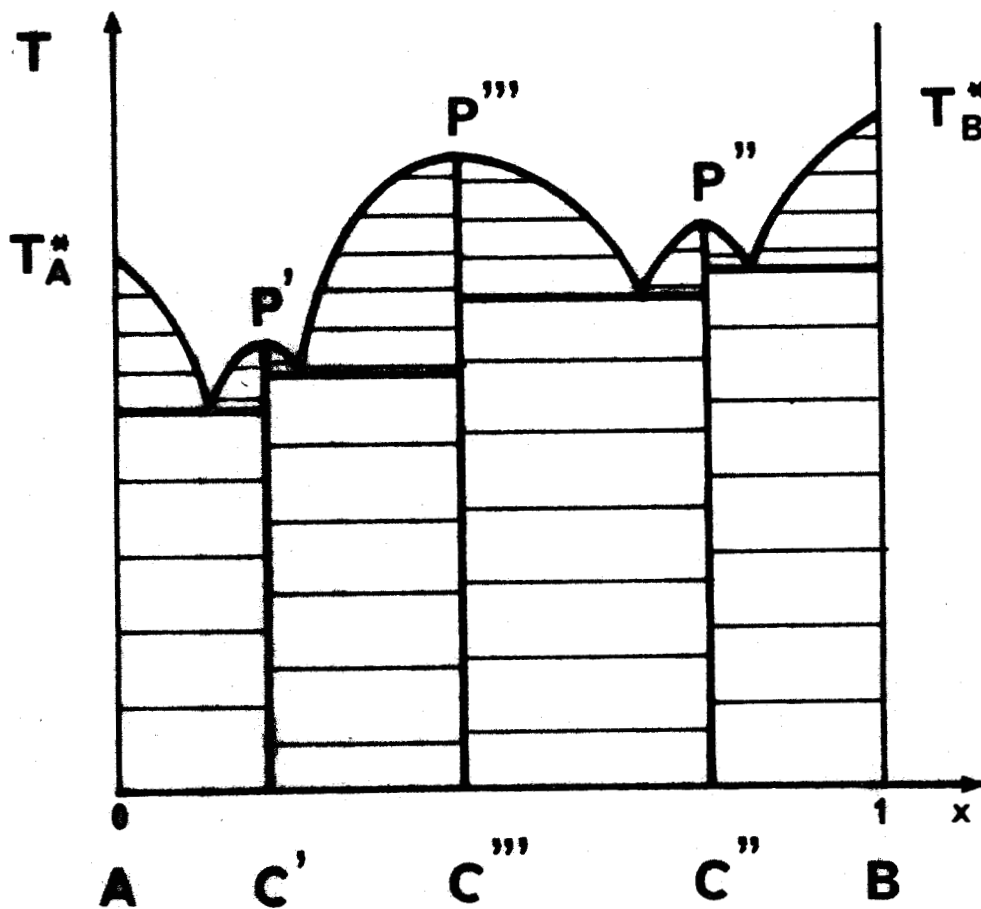


Figure - 8 - : Diagramme de phase hypothétique des corps A et B.





a



b



Figure - 9 - : Diagramme de phase de deux corps qui forment un (a) ou plusieurs (b) composés intermédiaires à fusion congruente.

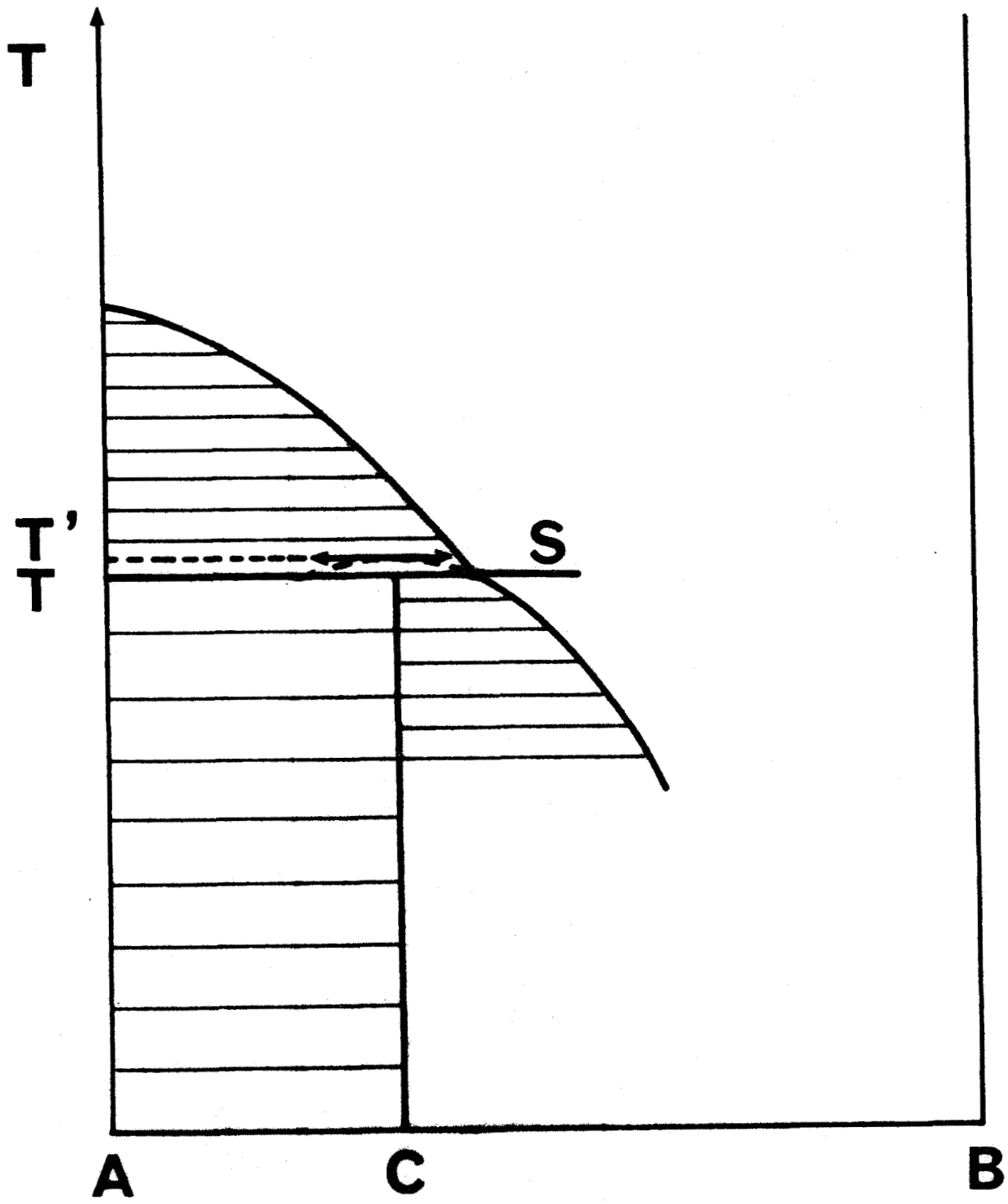
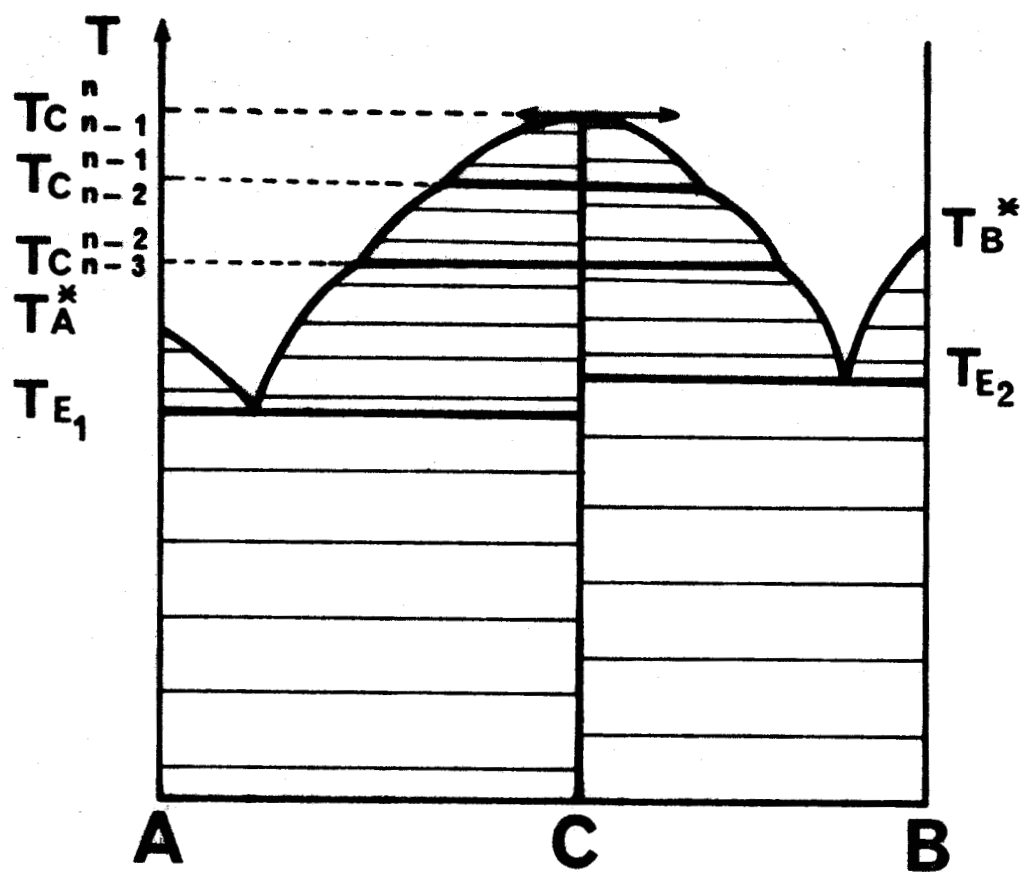


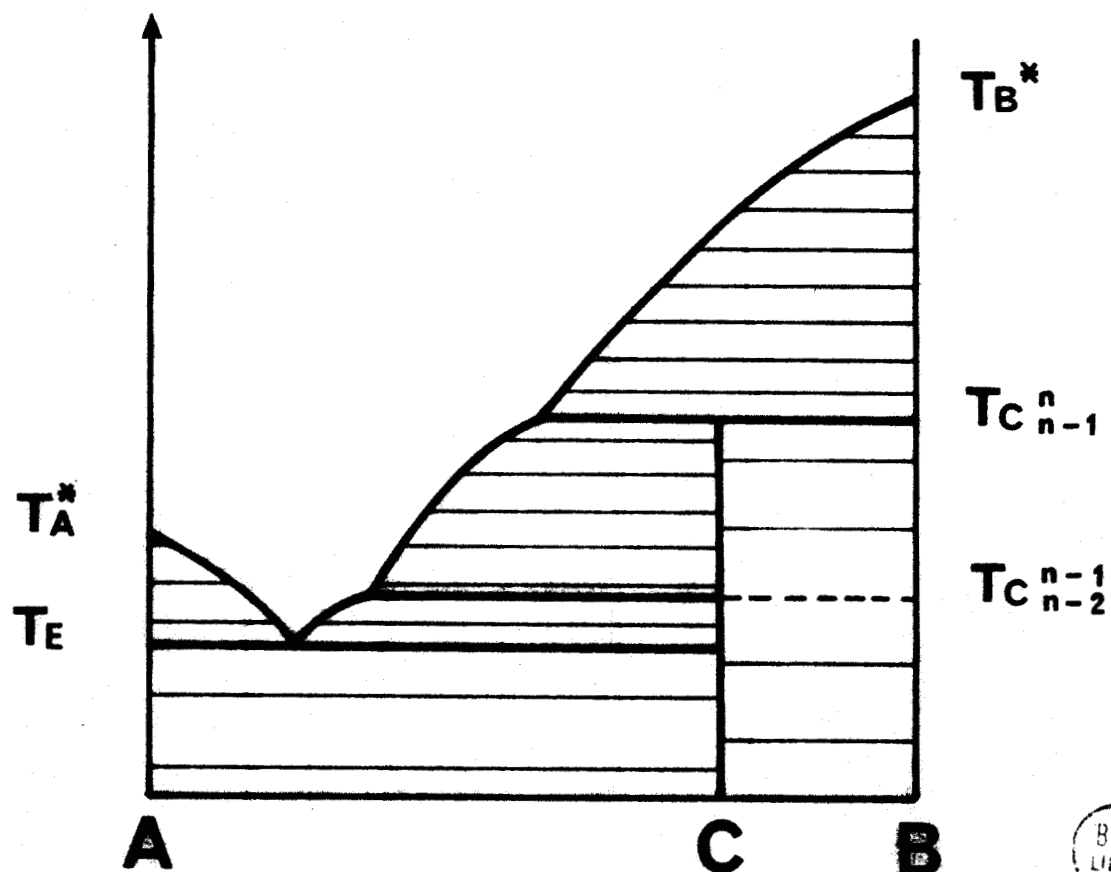
Figure - 10 - : Composé intermédiaire à fusion non congruente.





11

12



Figures - 11 - et - 12 - : Composé intermédiaire existant sous plusieurs formes cristallines ;
 - 11 - : fusion congruente ; - 12 - : fusion non congruente.



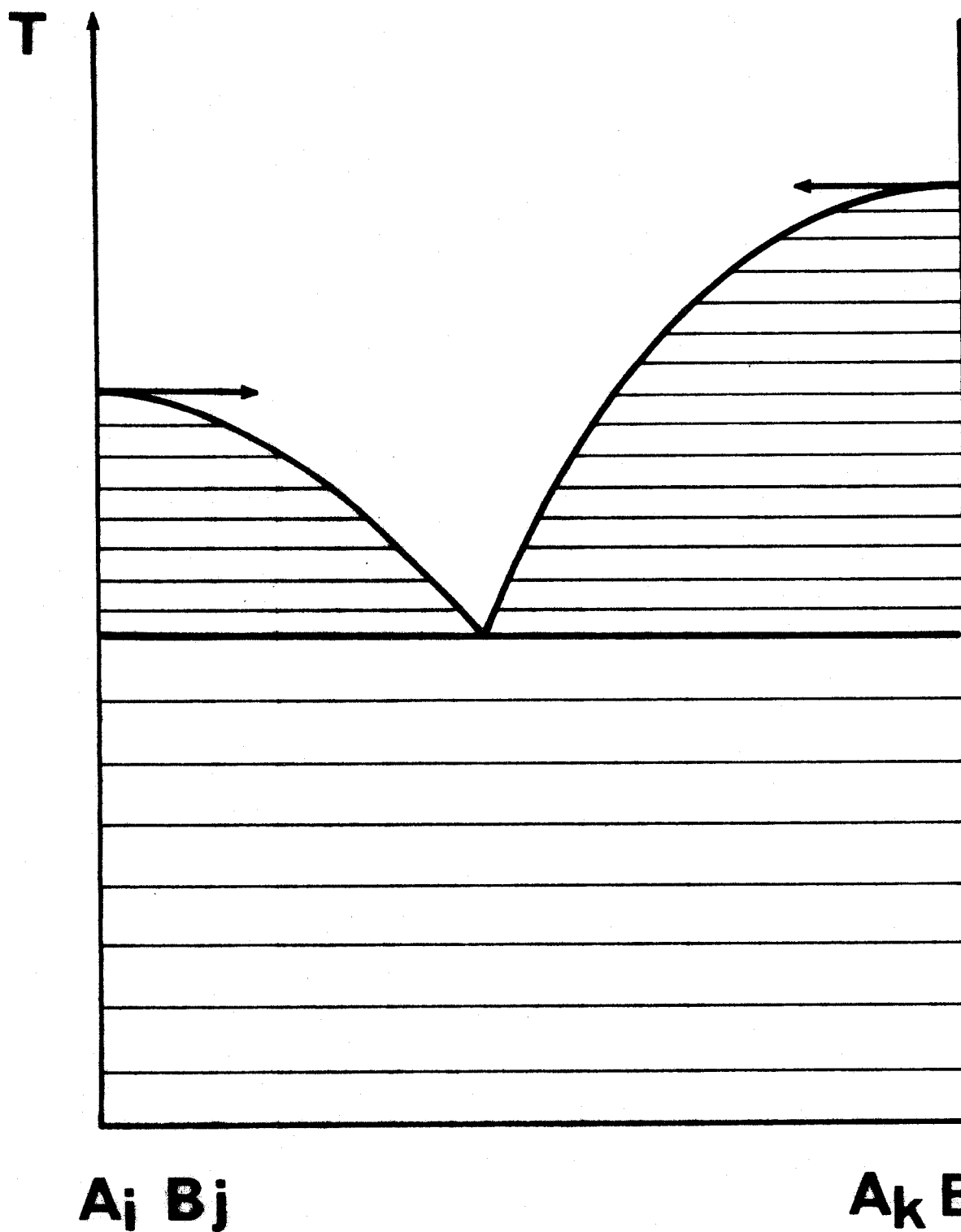
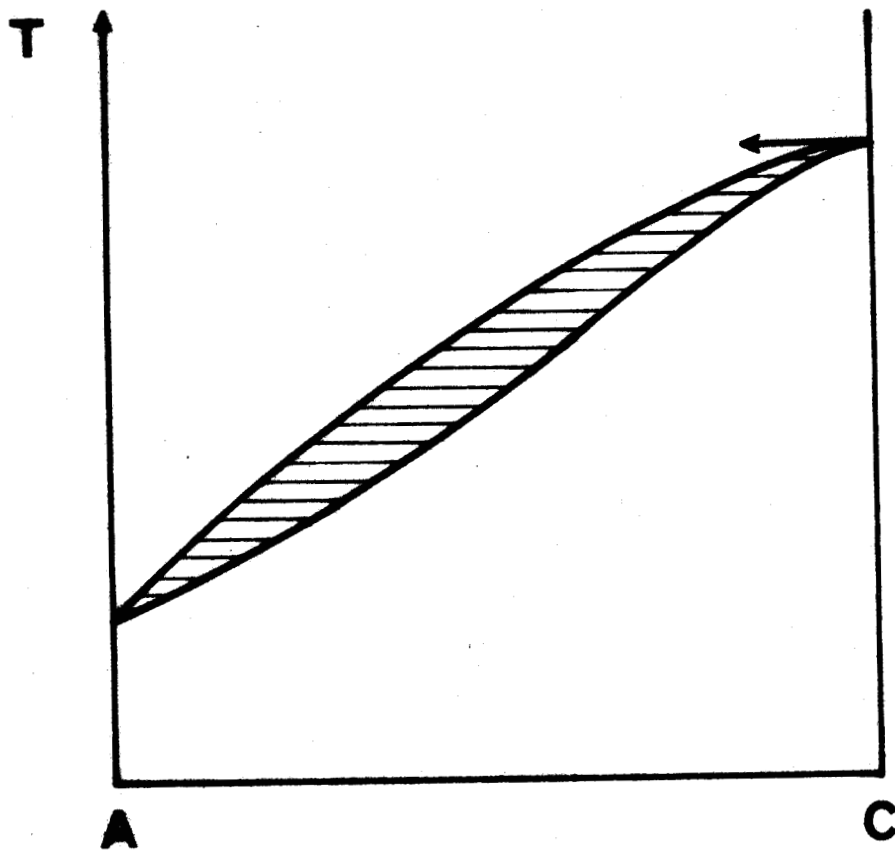
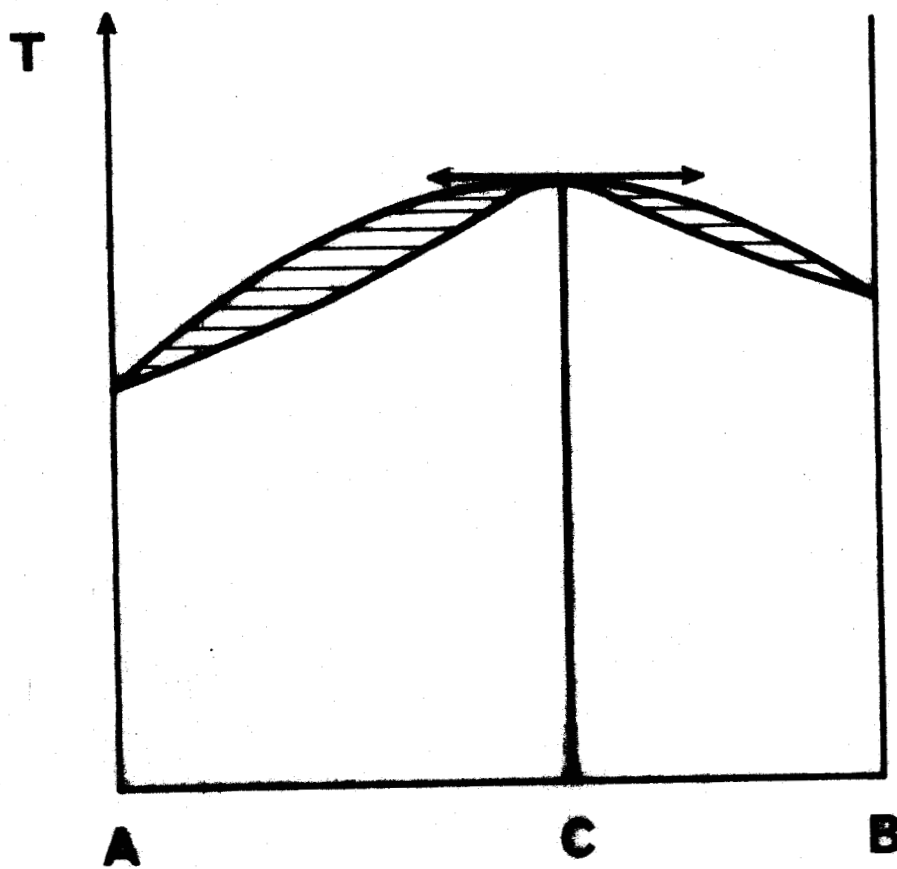


Figure - 13 - : Diagramme d'équilibre de deux corps qui fondent en se décomposant et en donnant les mêmes corps.





a



b



Figure - 14 - : a : Diagramme de phase d'un corps et d'un composé de ce corps, qui forment une solution solide,
 b : Diagramme de phase de deux corps qui forment une solution solide et un composé intermédiaire.

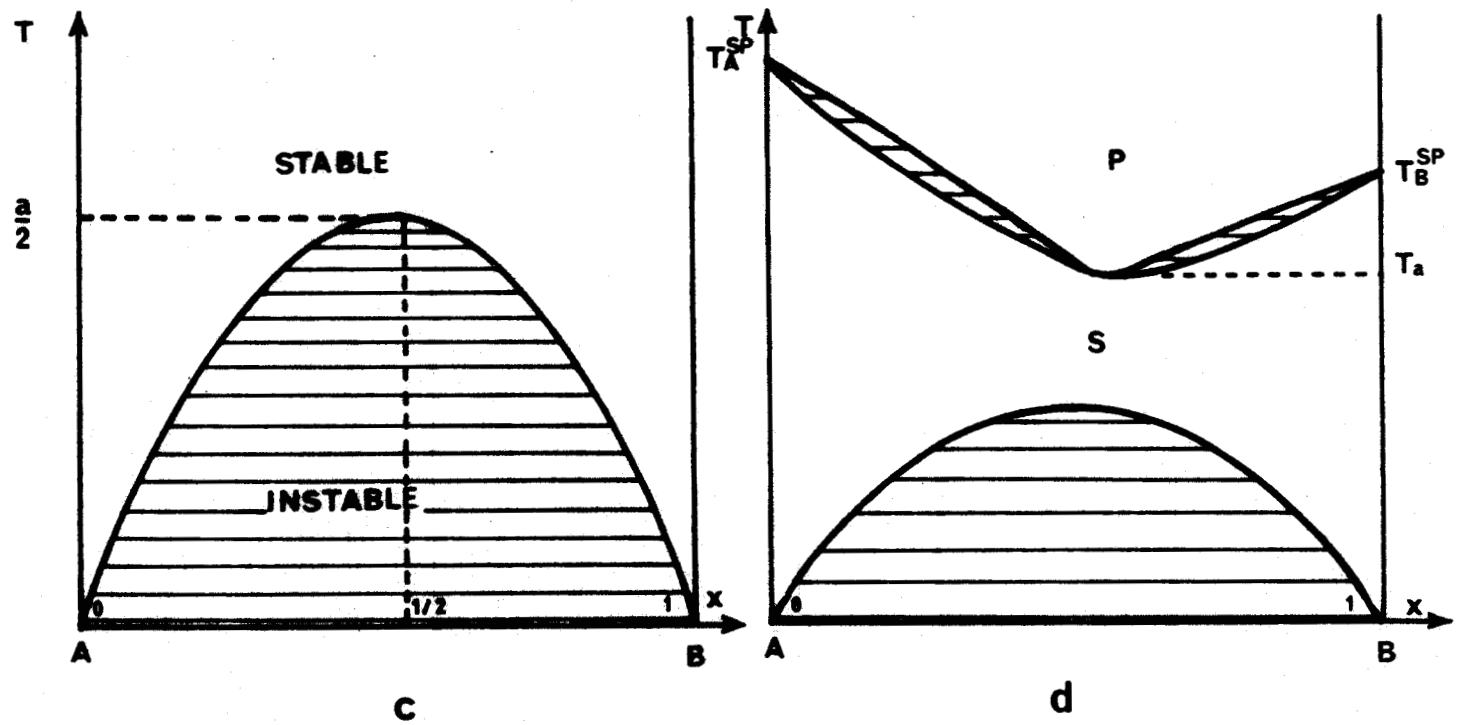
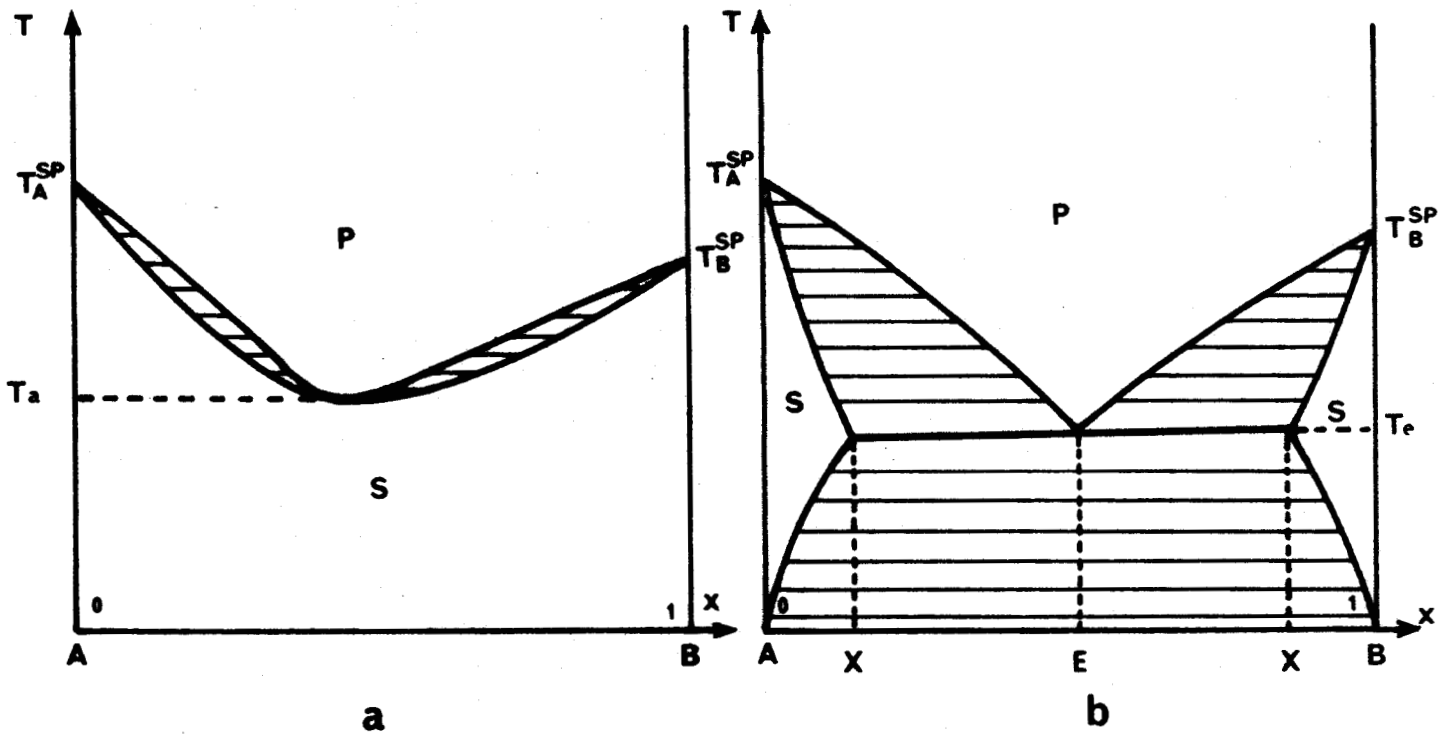


Figure - 15 - : a : Equilibre d'une solution binaire avec une solution parfaite,
 b : Diagramme expérimental, avec solutions solides limitées,
 c : Parabole de démixtion d'une solution binaire simple ($\alpha = \frac{a}{T}$),
 d : Cas impossible.

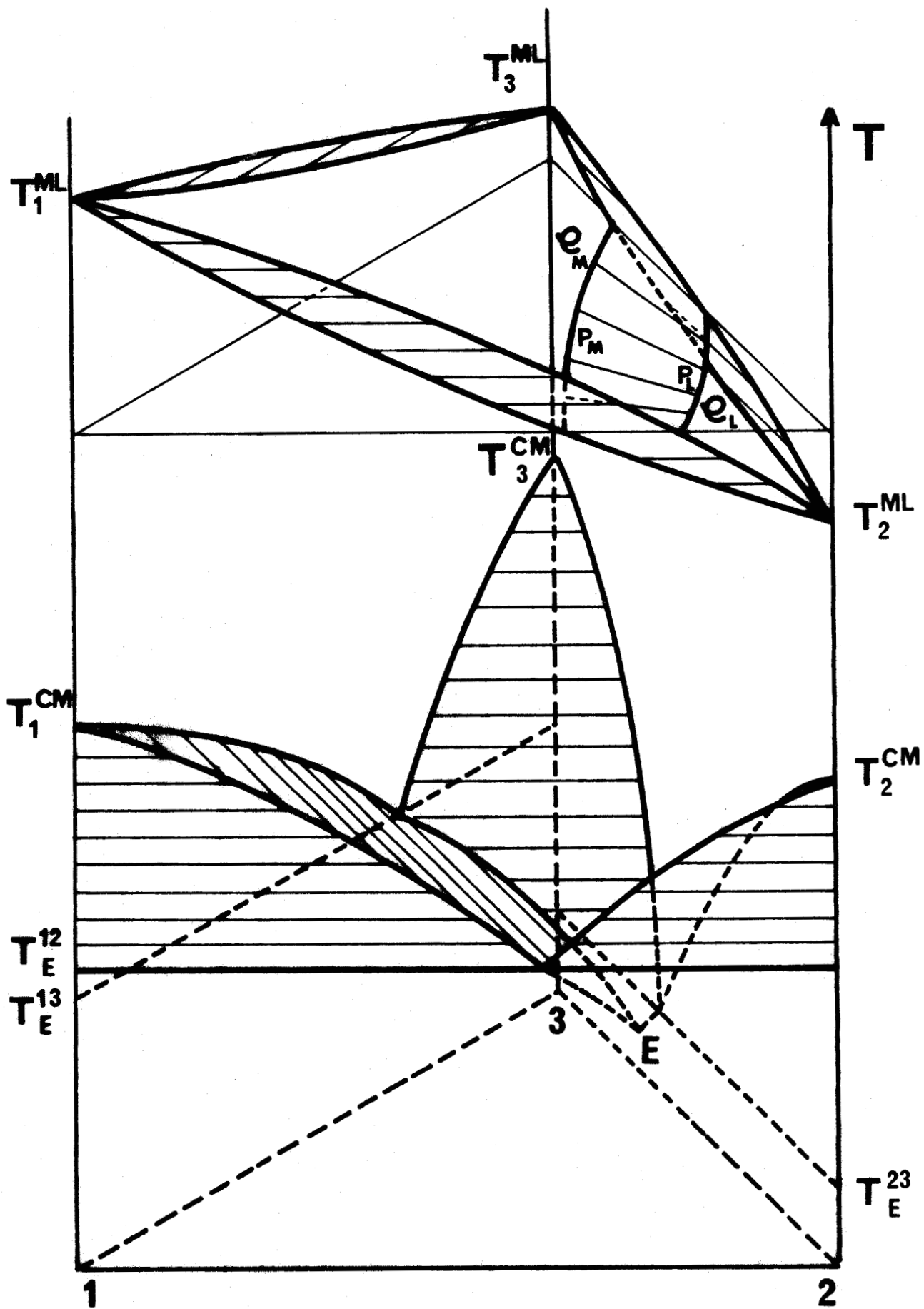
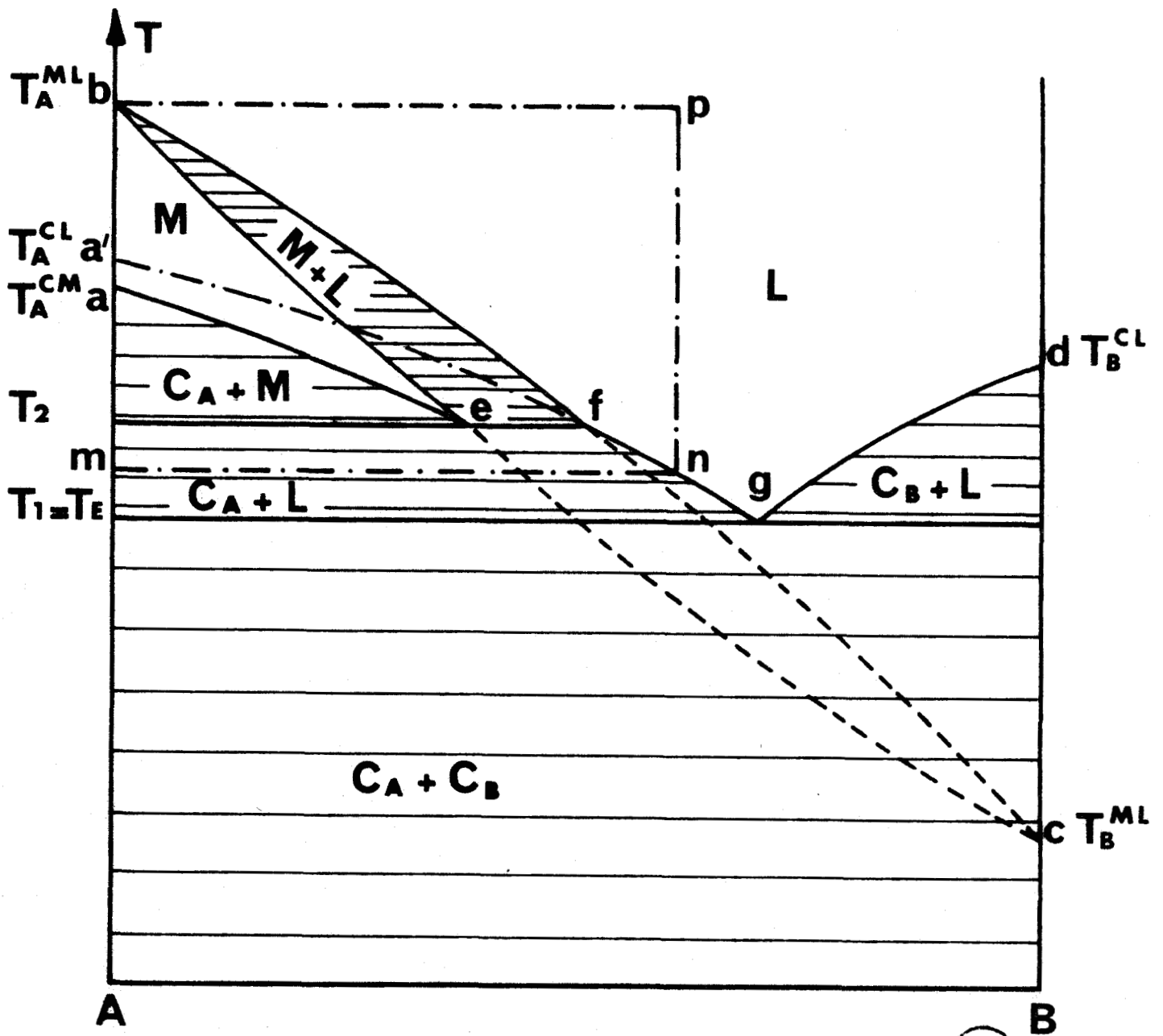


Figure - 16 - : Diagramme de phase de trois corps qui possèdent la même phase mésomorphe.



BUS
LILLE

Figure - 17 - : Diagramme hypomésomorphogène.

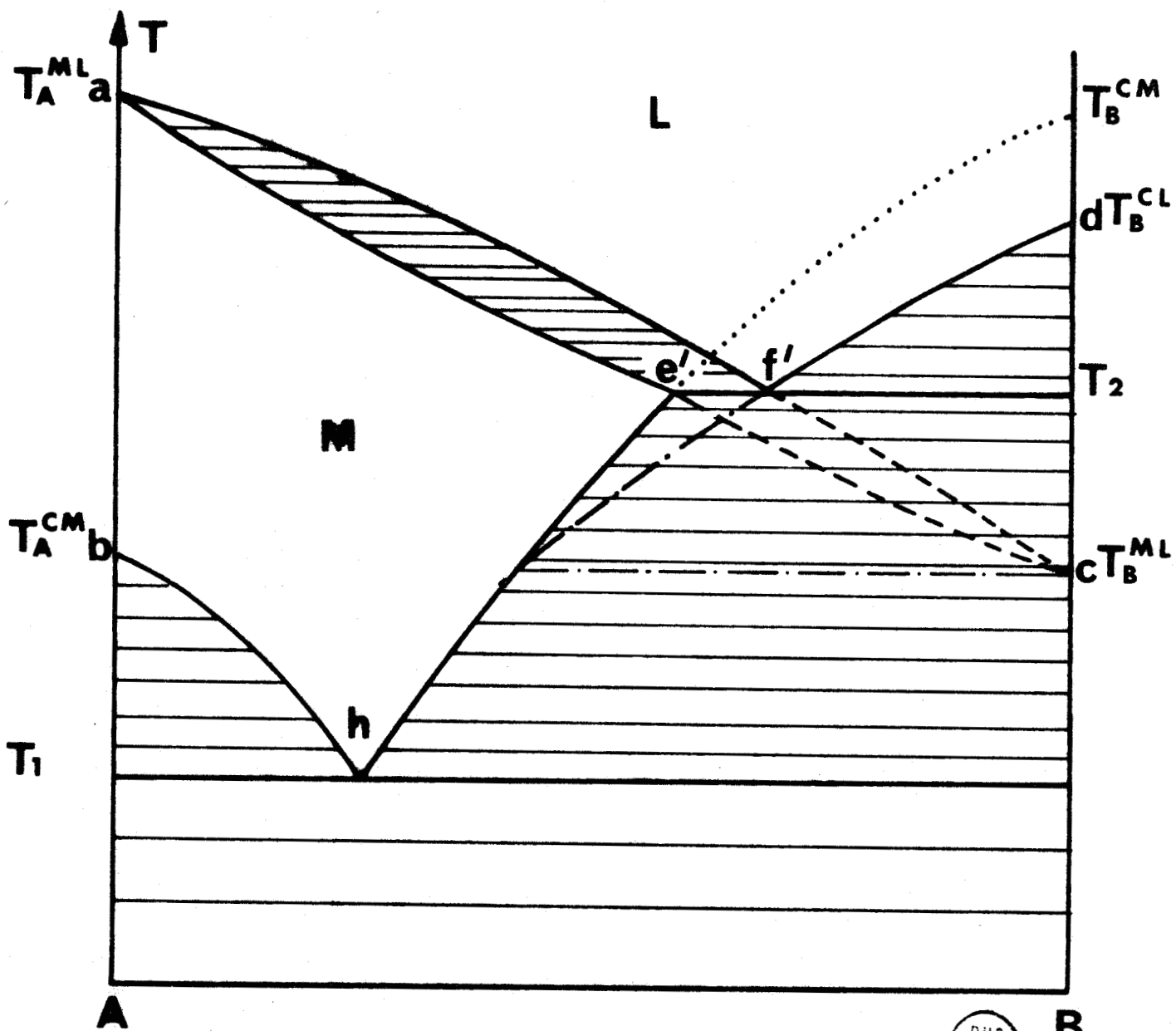


Figure - 18 - : Diagramme hypermésomorphogène, premier type ($T_A^{ML} > T_B^{ML}$).

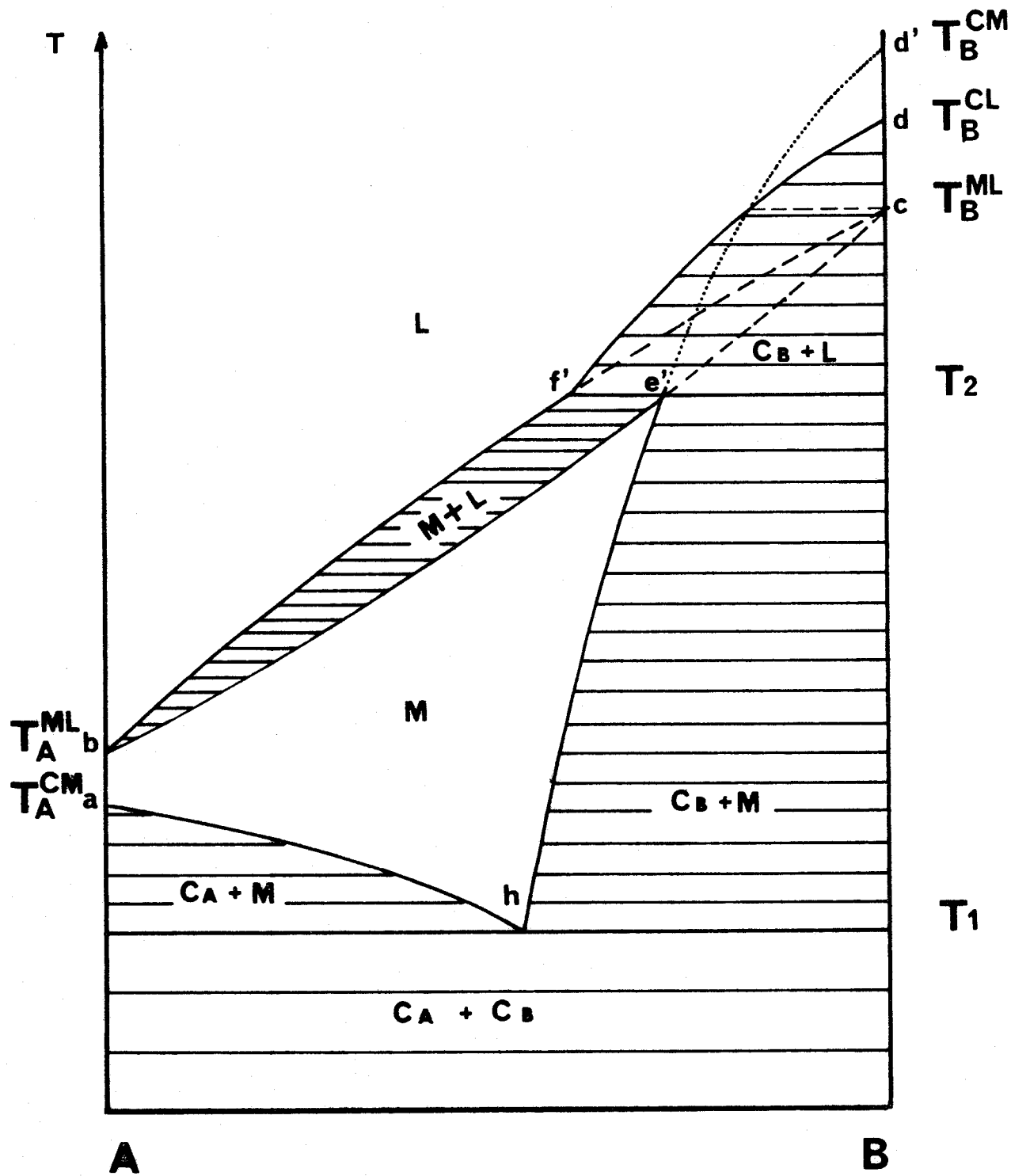
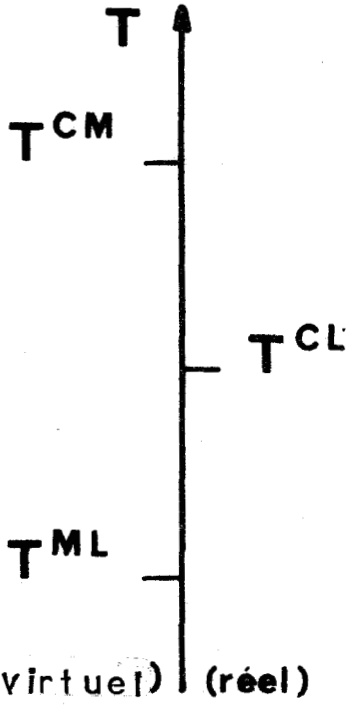
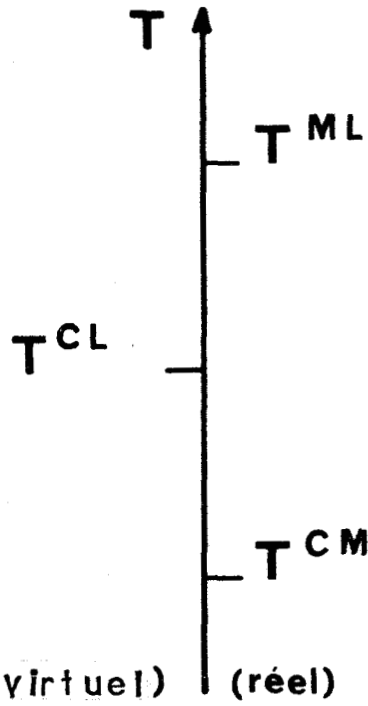


Figure - 19 - : Diagramme hypermésomorphogène, second type ($T_A^{ML} > T_B^{ML}$).





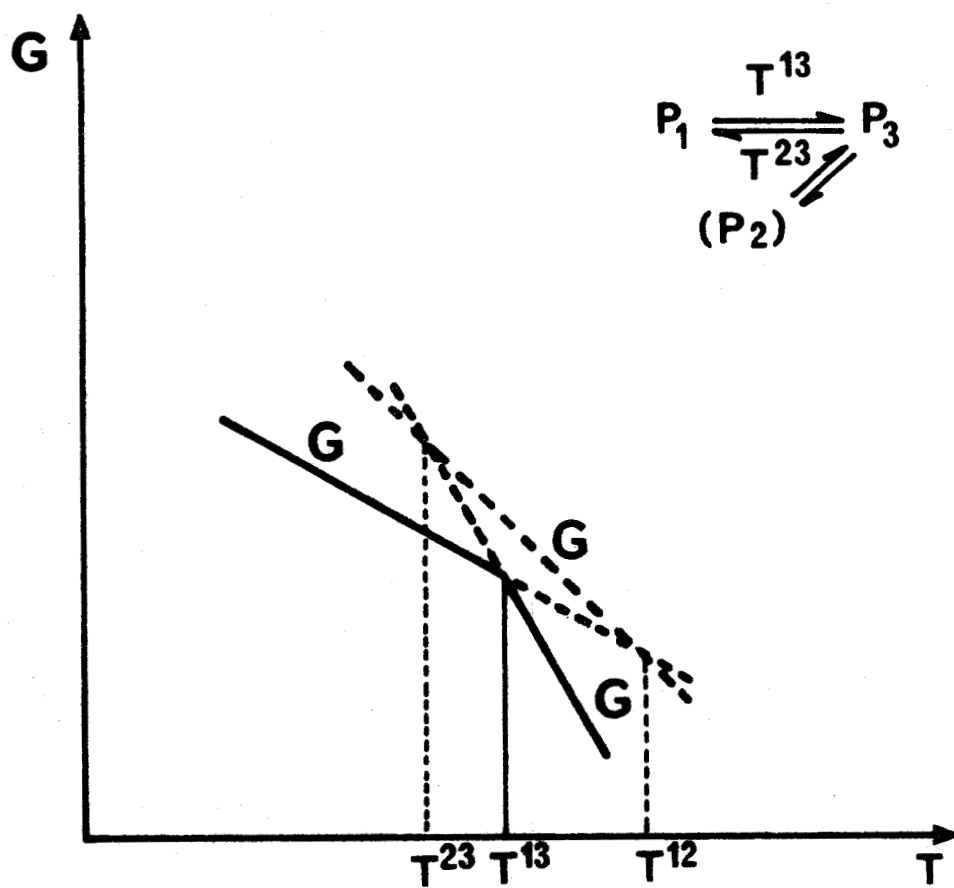
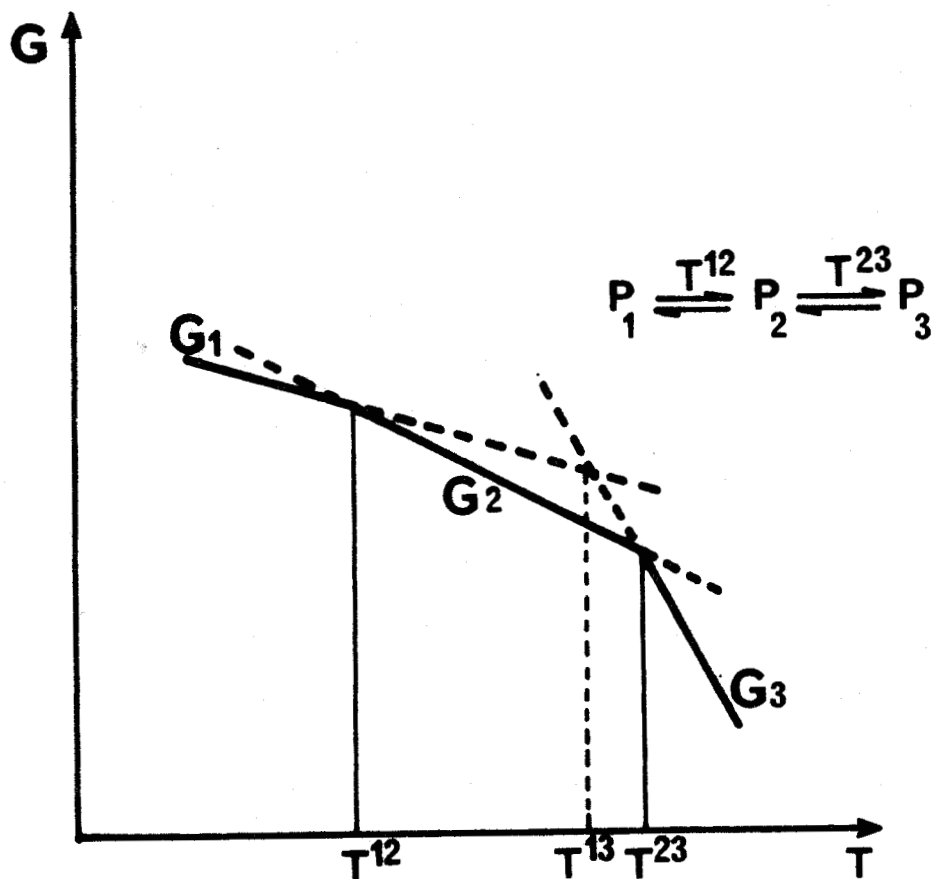
Corps sans phase M stable



Corps avec phase M stable

Figure - 20 - : Ordre des transitions, suivant leur nature.





BUS
LILLE

Figure - 21 - : Enthalpie libre des phases stables et métastables d'un corps pur.

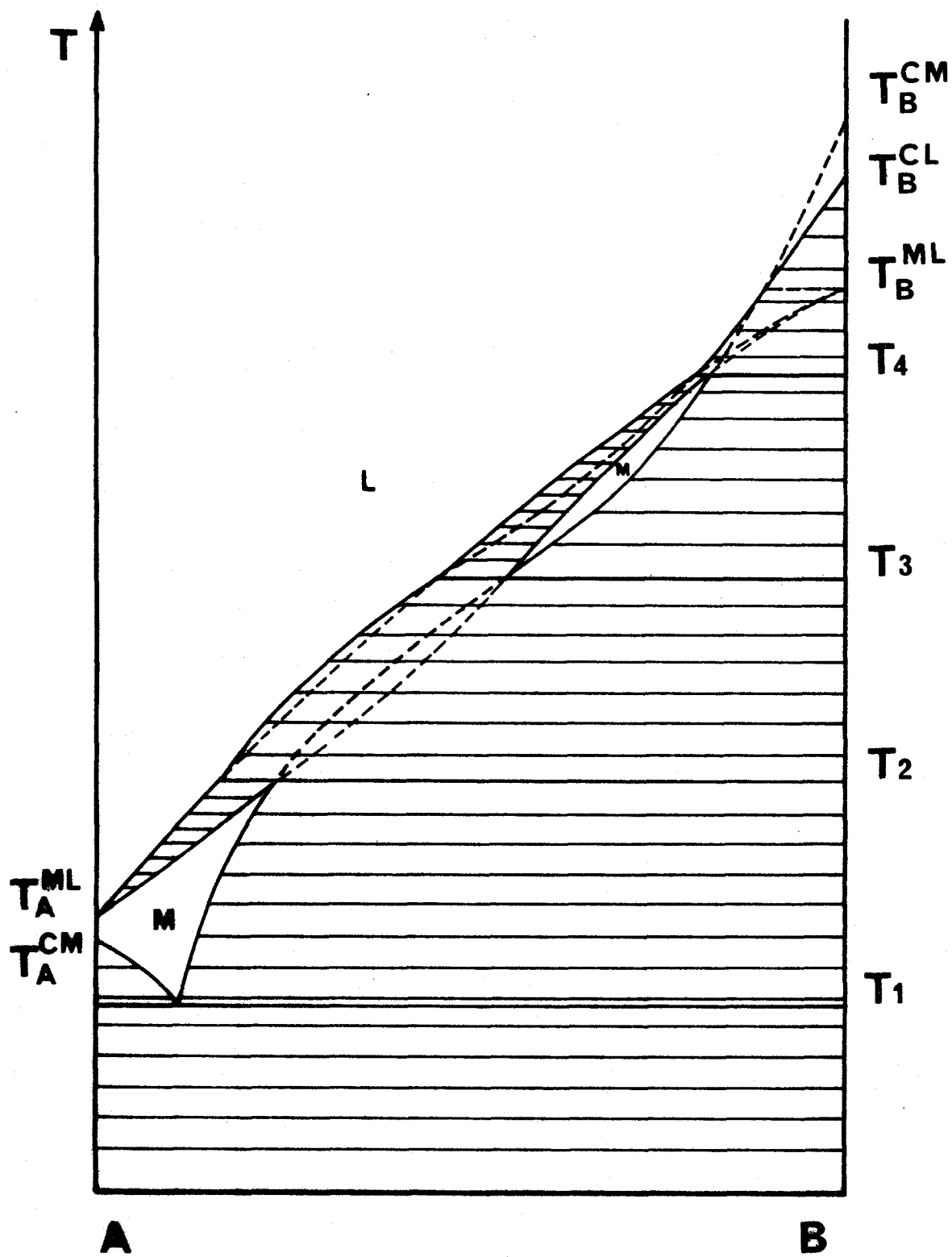


Figure - 22 - : Diagramme hypermésomorphogène à deux domaines de stabilité disjoints en concentration et en température.



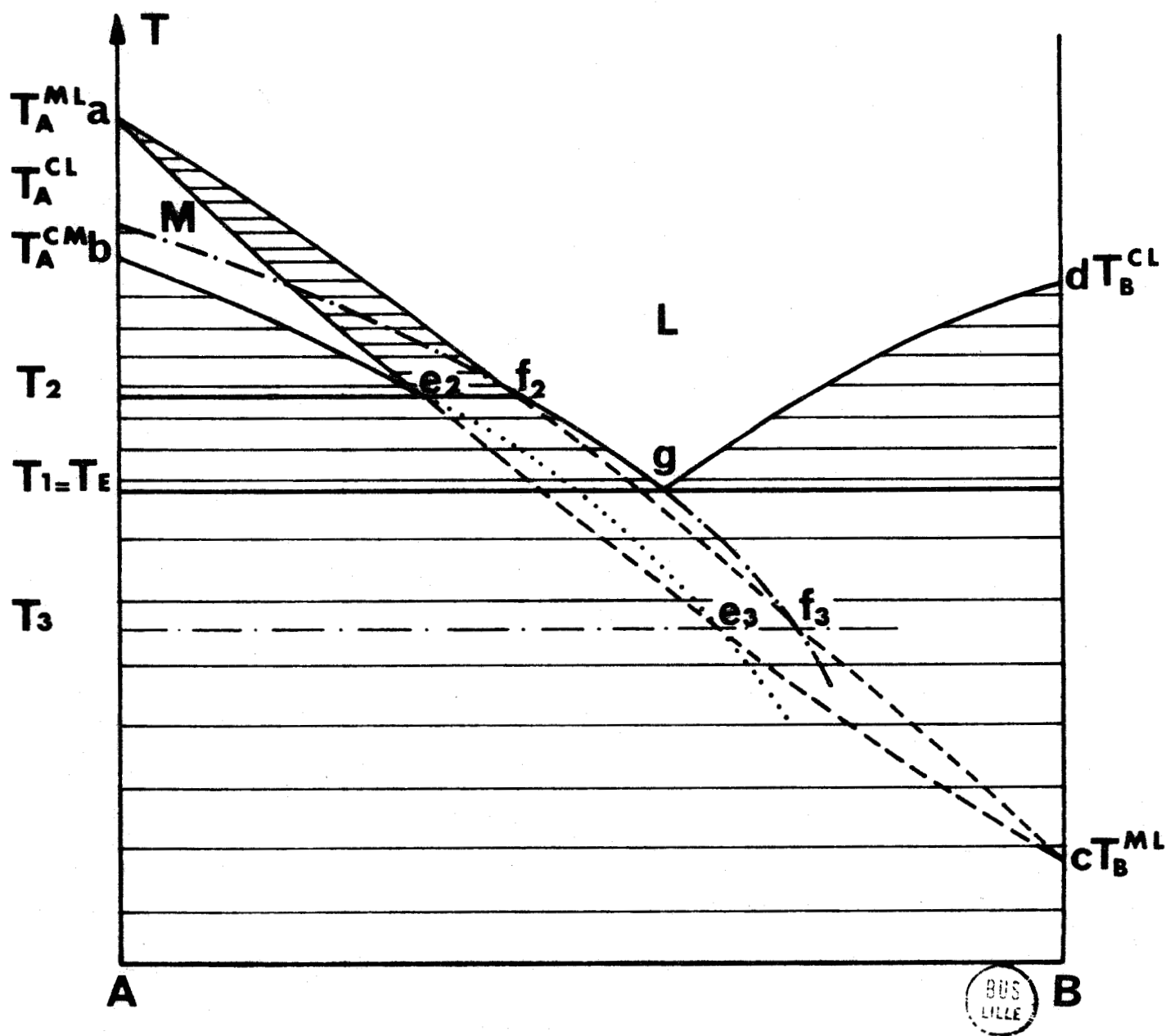


Figure - 23 - : Intersections du fuseau d'équilibre mésomorphe - liquide avec les courbes de solubilité des cristaux du corps A dans les phases mésomorphe et liquide.

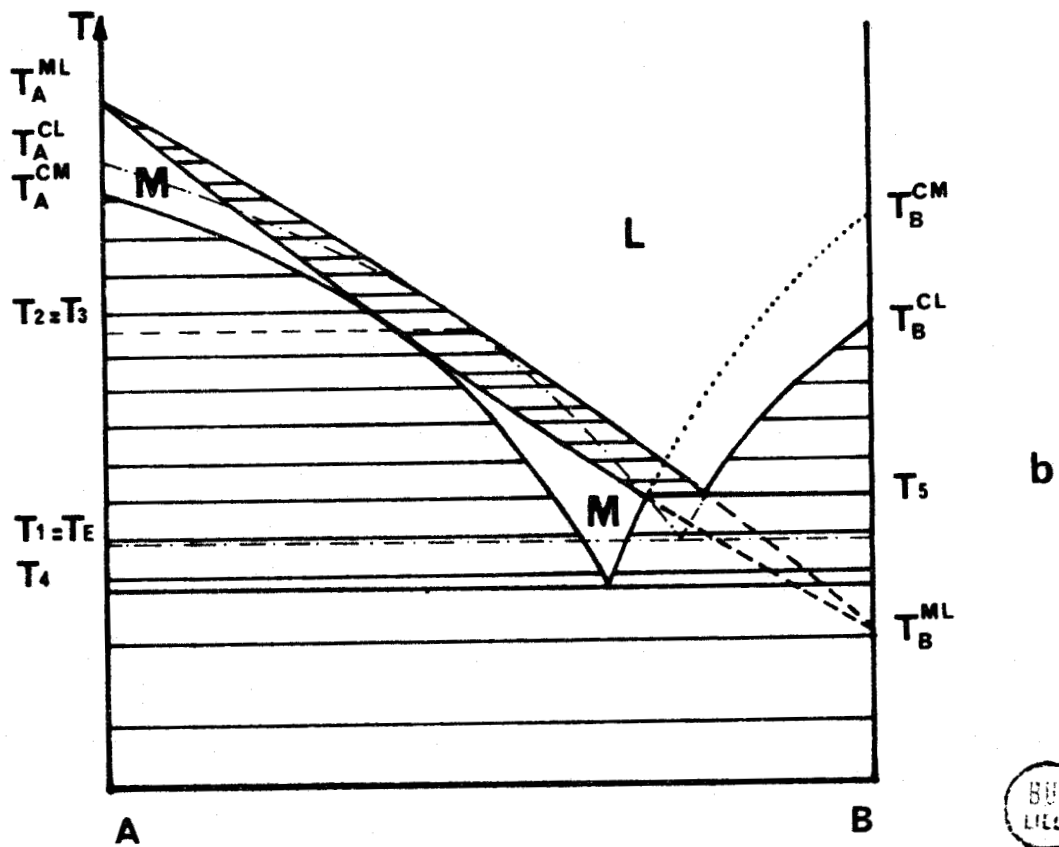
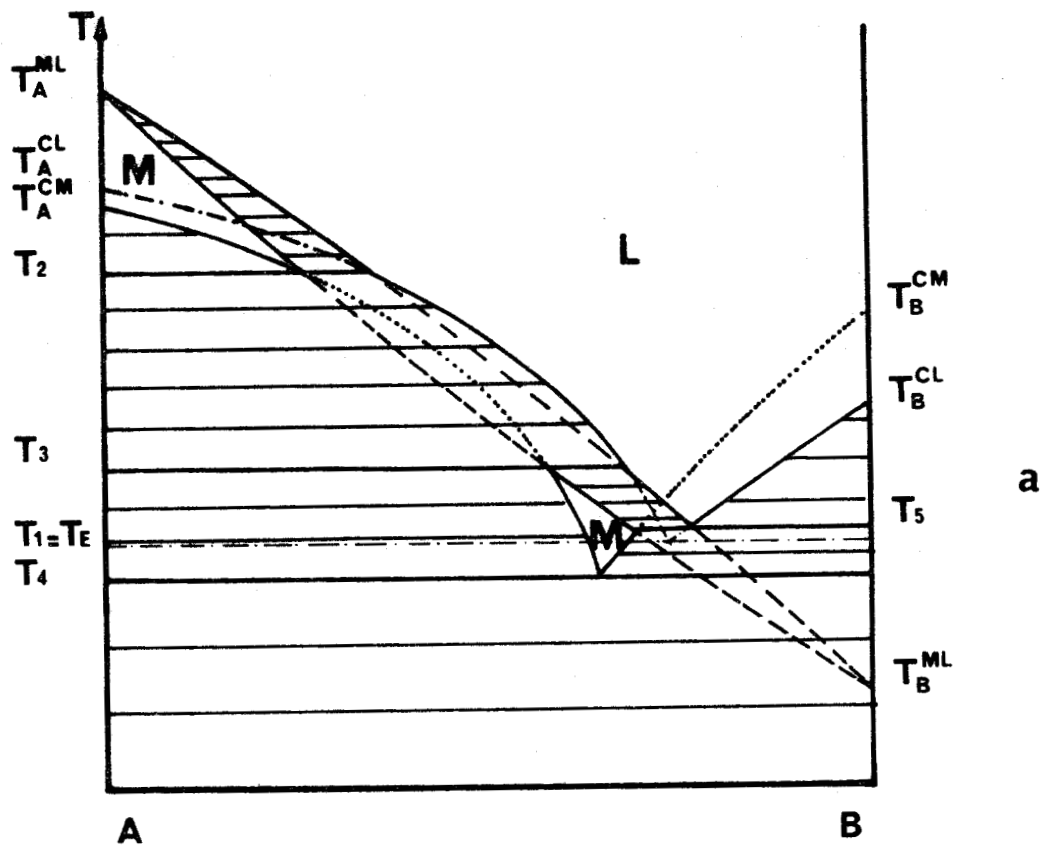
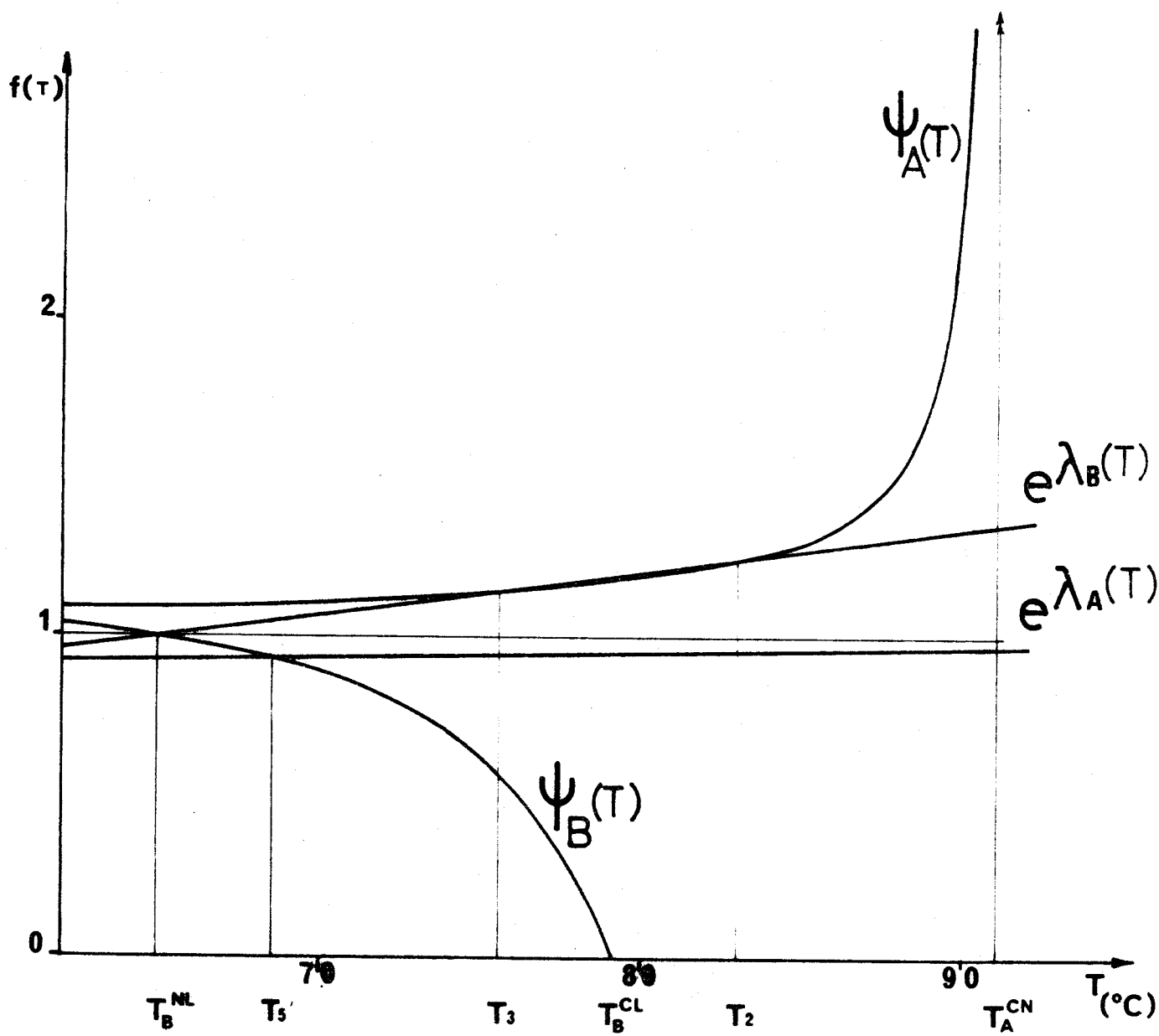


Figure - 24 - : a) Diagramme hypomésomorphogène à deux domaines disjoints,
b) Cas limite.





	CN	NL	CL	NL
T °C	91	113	79	65
ΔH kcal/mole	5,40	0,40	9,9	2,4
	A		B	

BUS
LILLE

Figure - 25a - : Détermination graphique des températures remarquables d'un diagramme hypomésomorphogène à deux domaines disjoints.

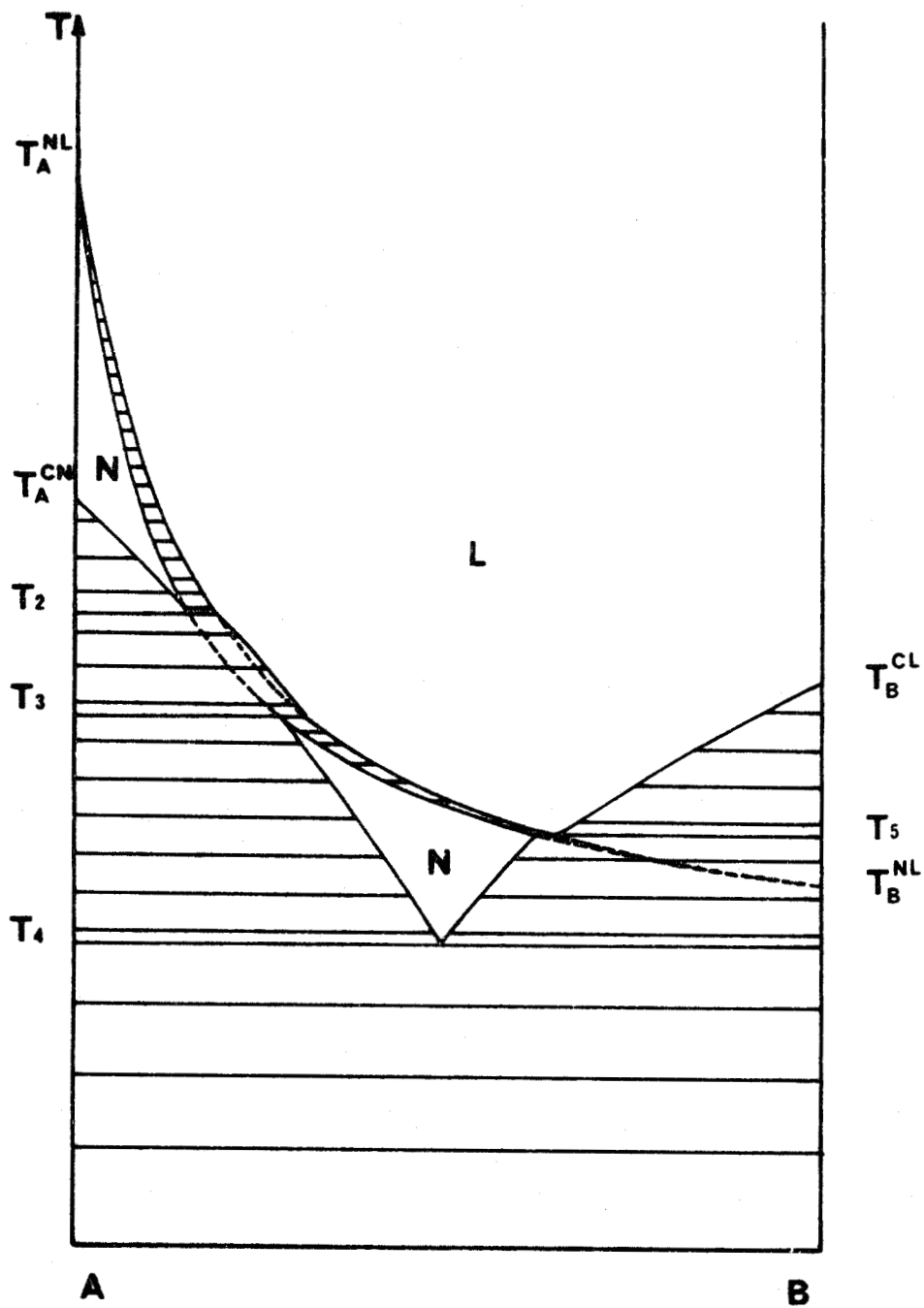


Figure - 25b - : Diagramme hypomésomorphogène à deux domaines disjoints correspondant aux données de la figure 25a.

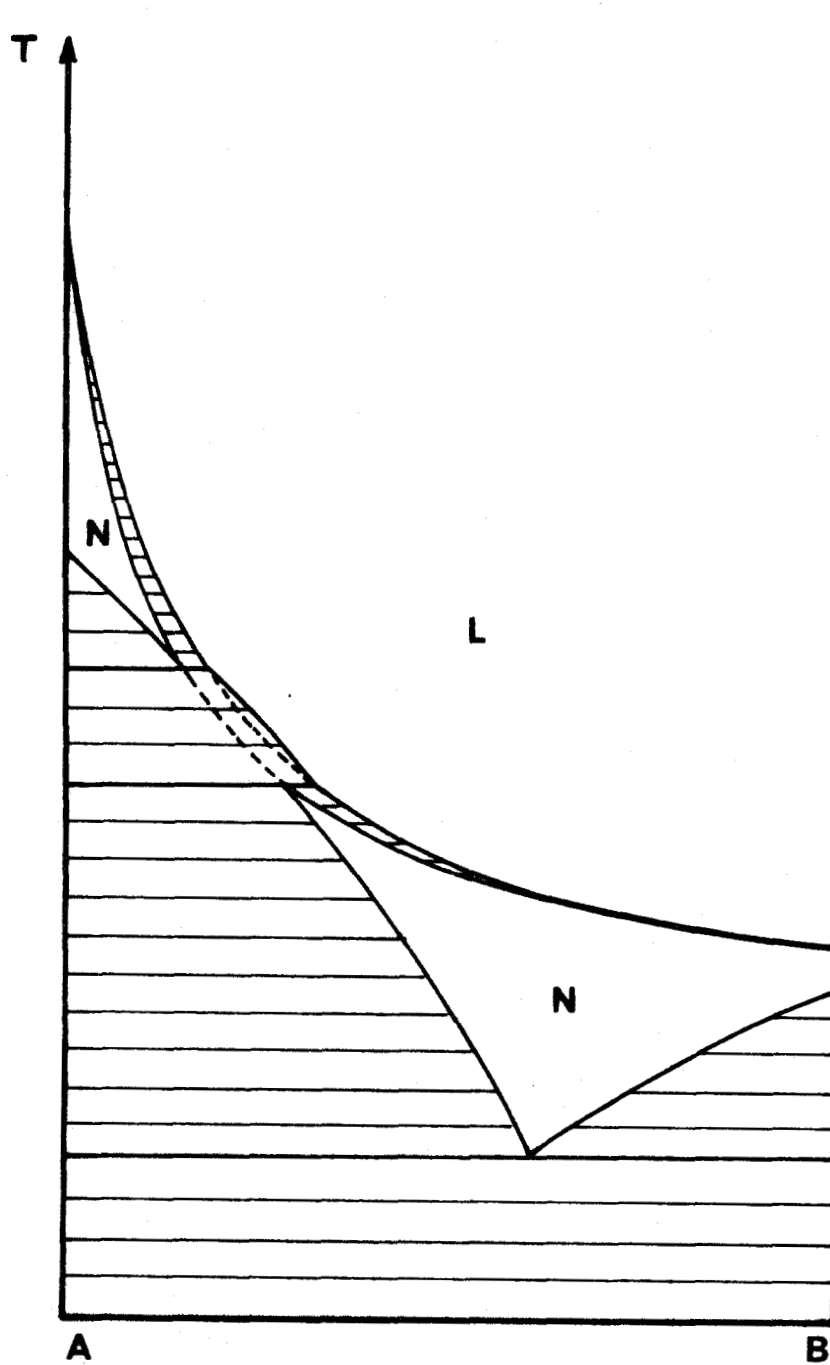
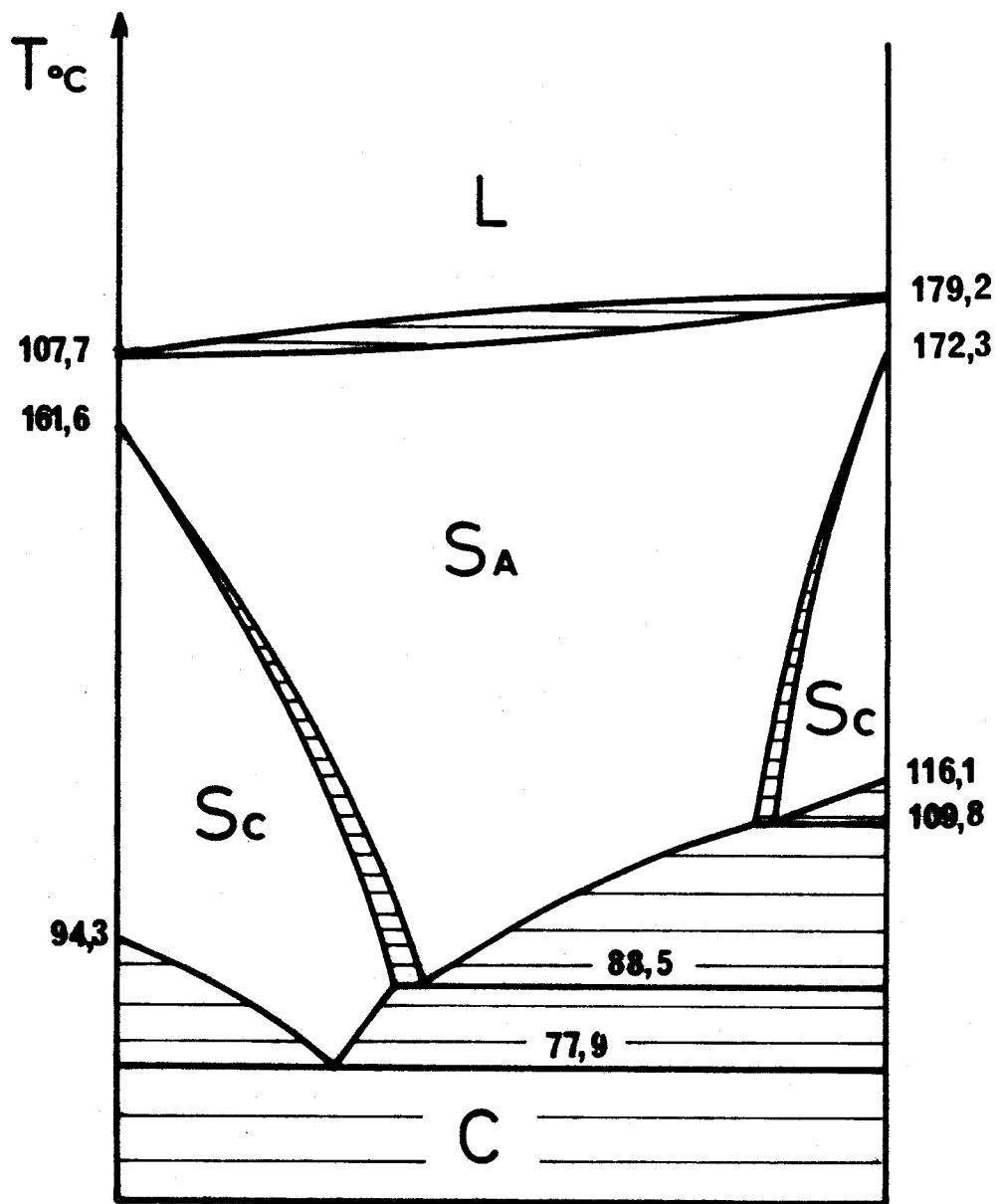


Figure - 26 - : Diagramme de phase de deux corps possédant la même phase mésomorphe, à deux domaines disjoints.



Di-n-nonyl 4,4'-azoxycinnamate

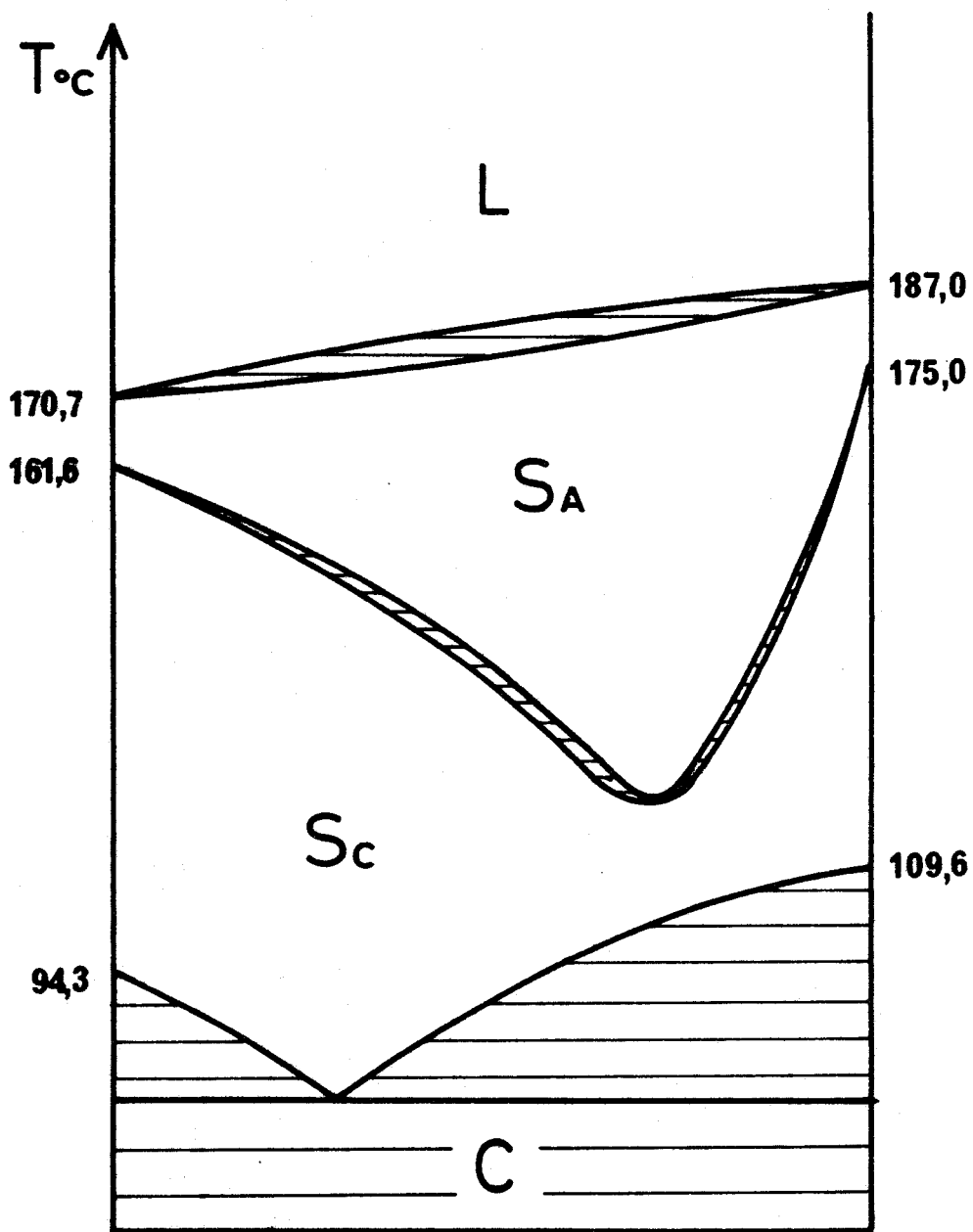
2,5-bis-(4-n-hexylphényl)-pyrazine

(d'après Sackmann et al.)

[51]

Figure - 27 - : Exemple de diagramme expérimental où la phase smectique S_C existe dans deux domaines disjoints.





Di-n-nonyl-4,4'-azoxycinnamate

2,5-bis-(4-n-heptylphényl)-pyrazine

(d'après Sackmann et al.) [51]



Figure - 27 bis - : Exemple de diagramme expérimental où l'équilibre smectique C \rightleftharpoons smectique A présente un écart à l'idéalité.

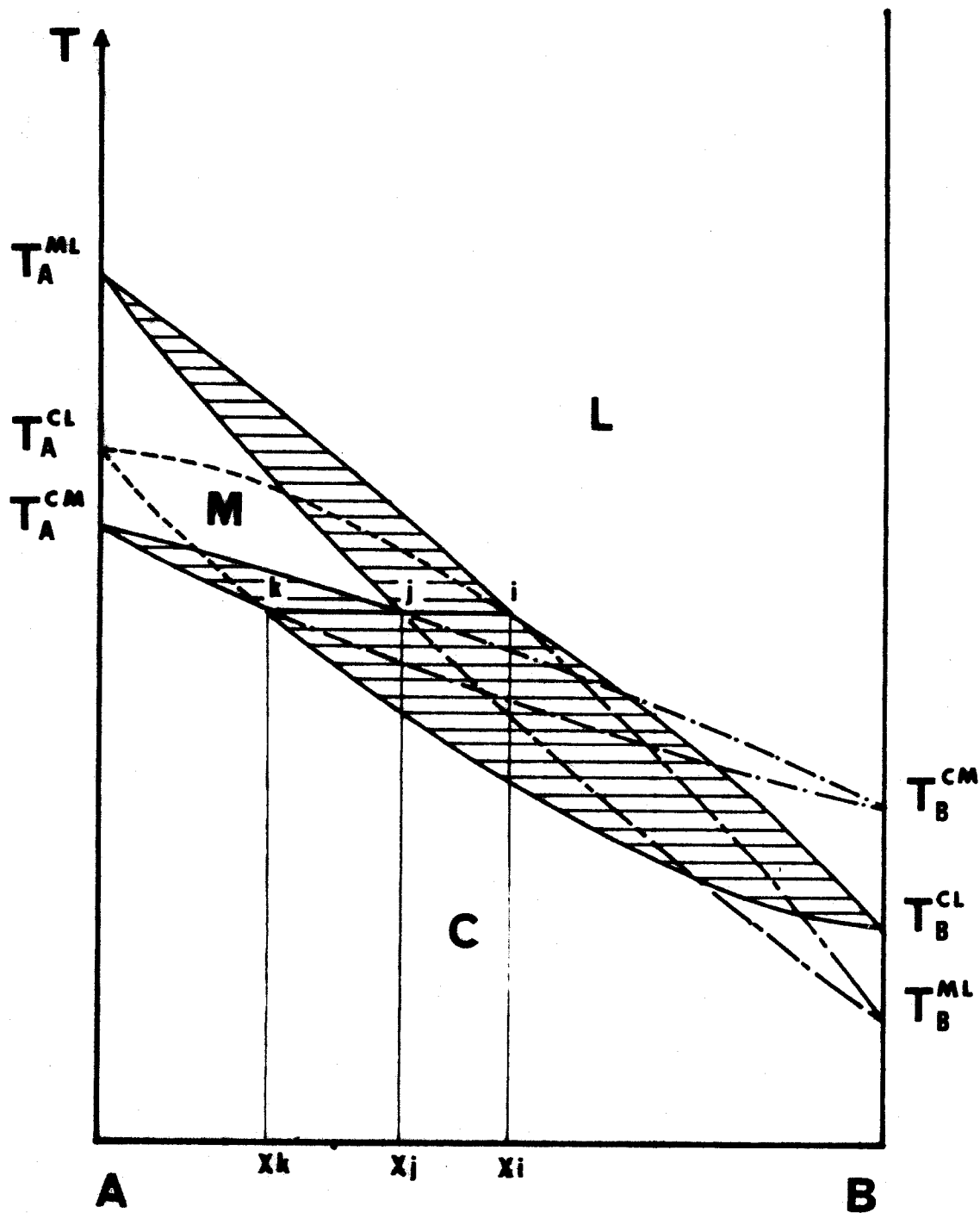
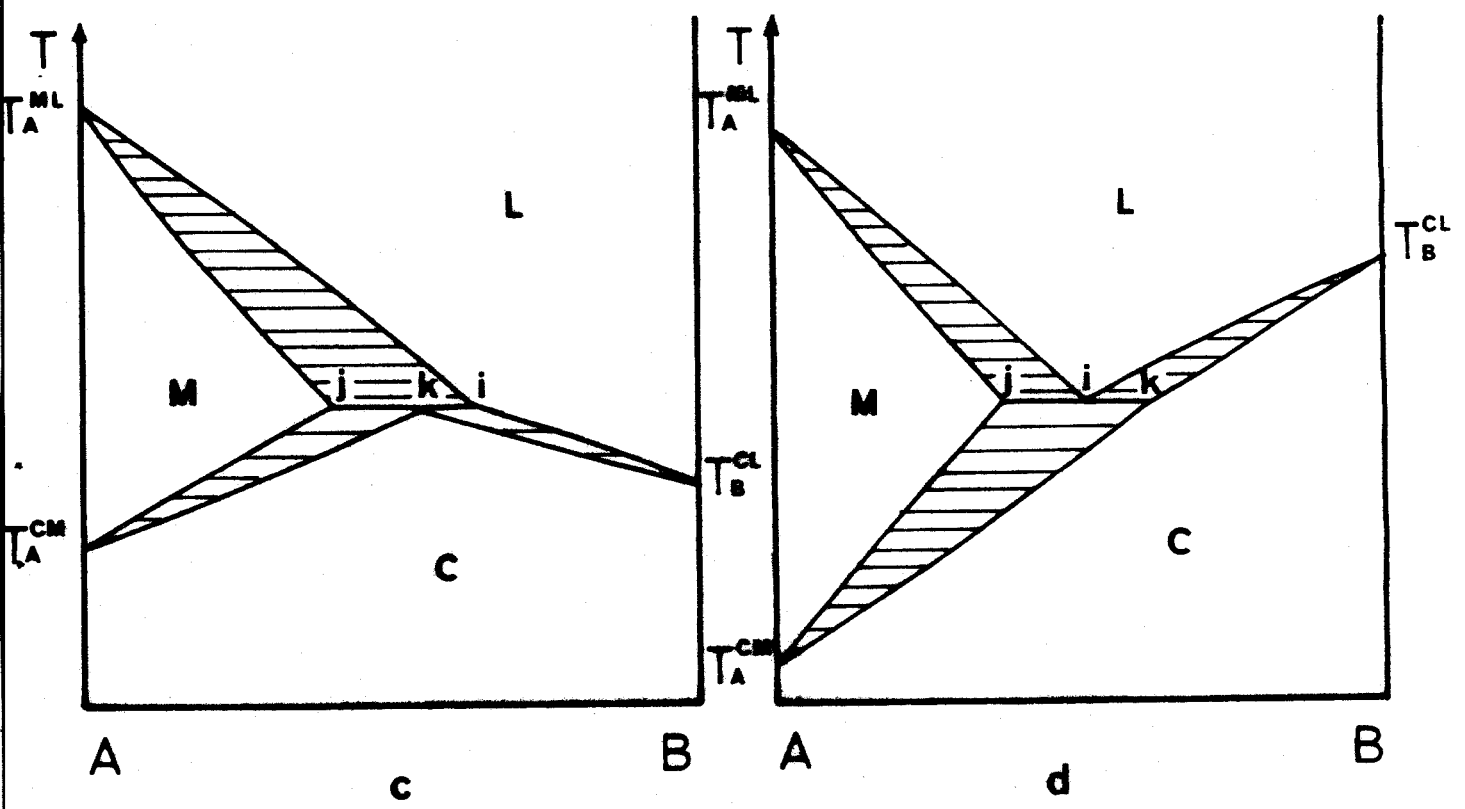
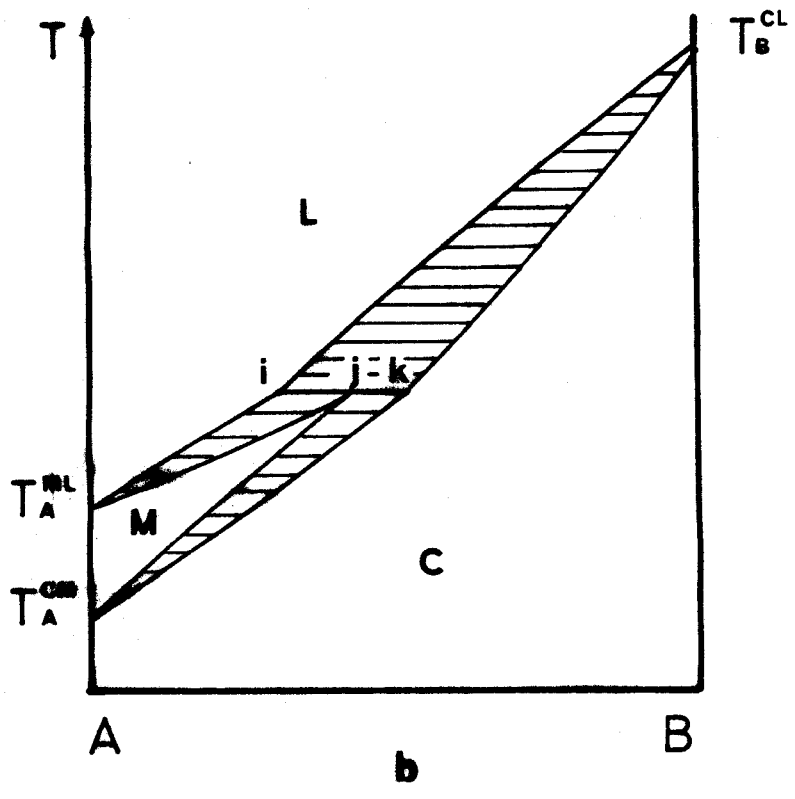


Figure - 28 a - : Equilibre de trois solutions parfaites ($T_A^{CM} > T_B^{CM}$).

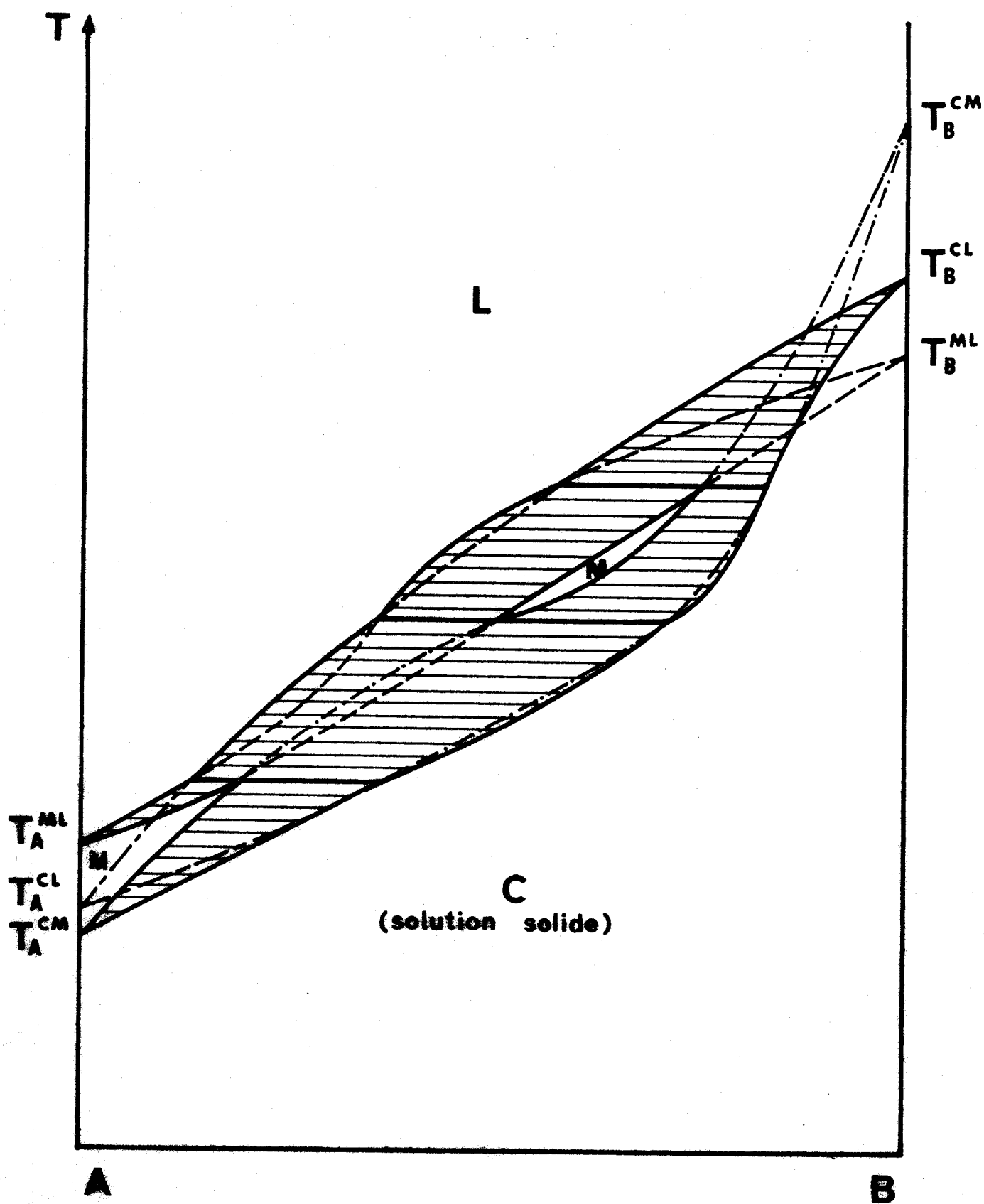




Figures - 28 b, c, d-: Equilibre de trois solutions parfaites :

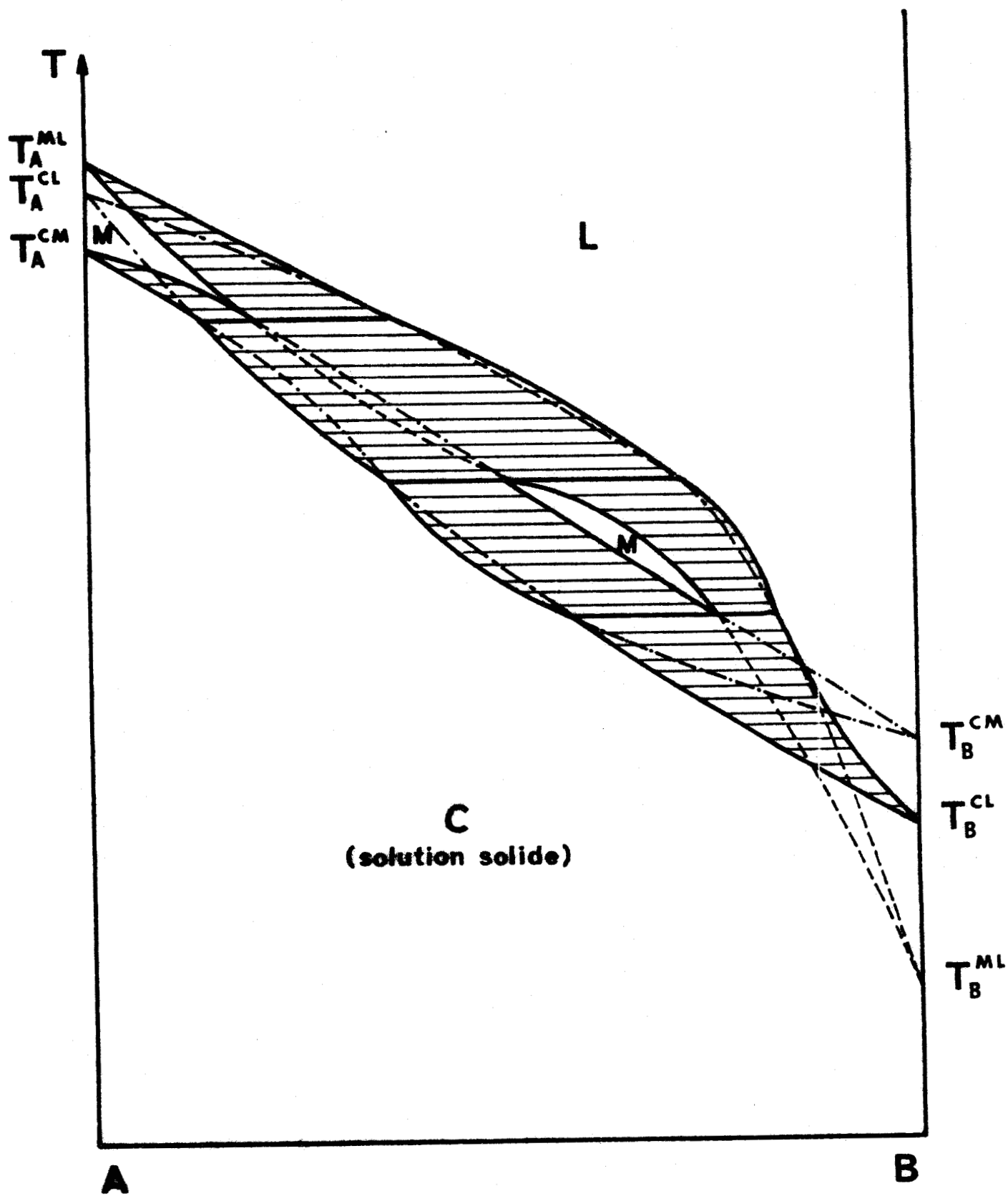
- b) $T_A^{ML} < T_B^{ML}$; c) $T_A^{ML} > T_B^{ML}$, $T_A^{CM} < T_B^{CM}$, $T_B^{CL} < T_A^{CL}$;
d) $T_A^{ML} > T_B^{ML}$, $T_A^{CM} < T_B^{CM}$, $T_B^{CL} > T_A^{CL}$.





BUS
LILLE

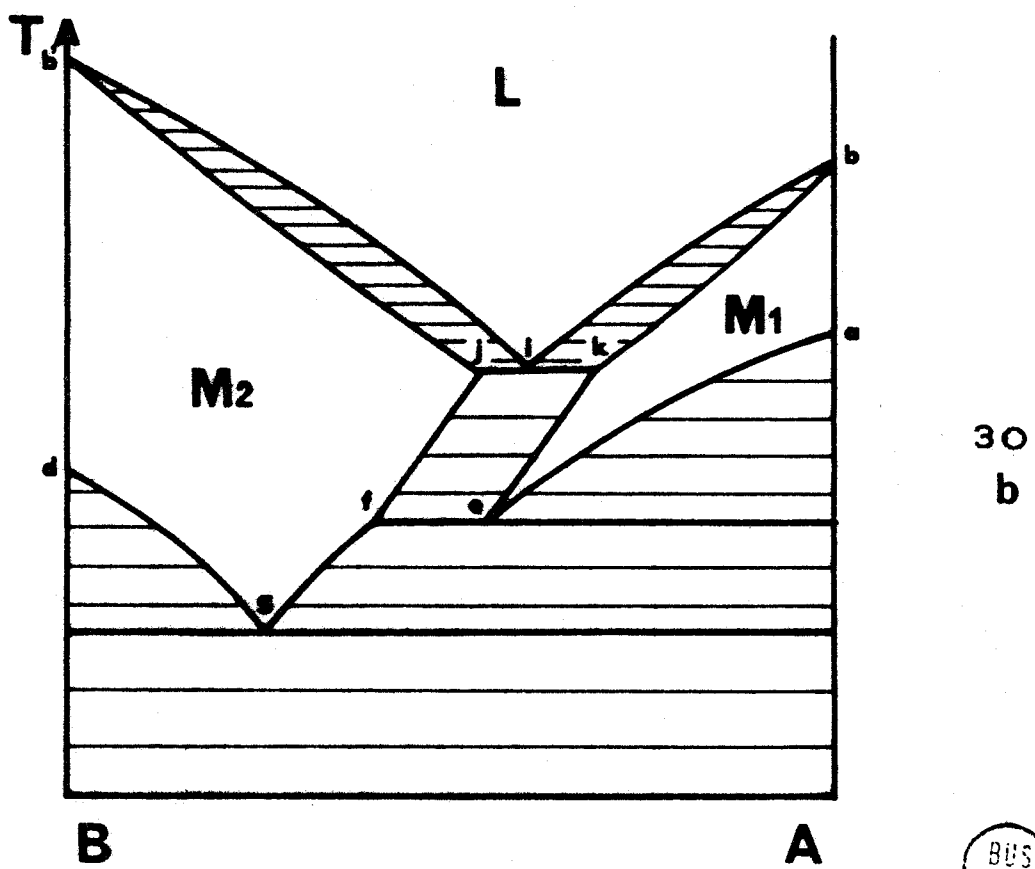
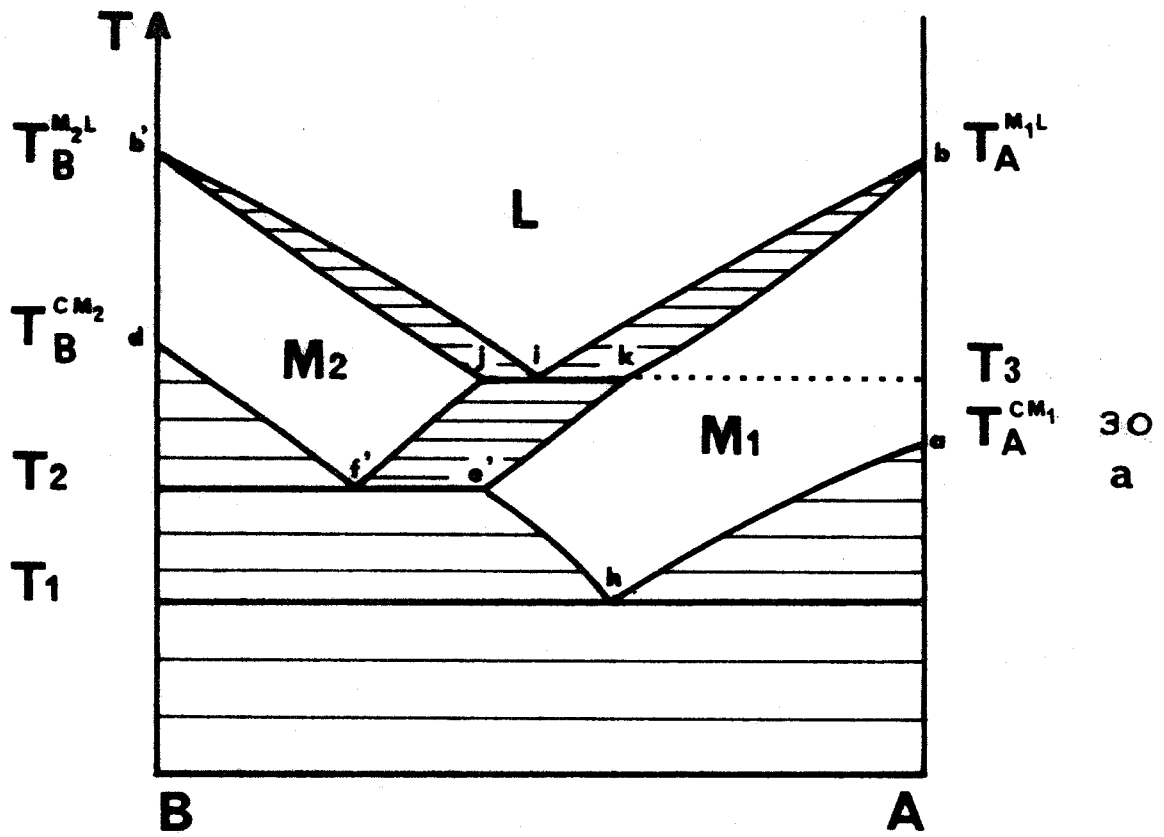
Figure - 29b - : Equilibre de trois solutions parfaites : diagramme à deux domaines disjoints,
pour $T_A^{ML} < T_B^{ML}$.



BUS
LILLE

Figure - 29a - : Equilibre de trois solutions parfaites ; diagramme à deux domaines disjoints,

pour $T_A^{CM} > T_B^{CM}$.



BUS LILLE

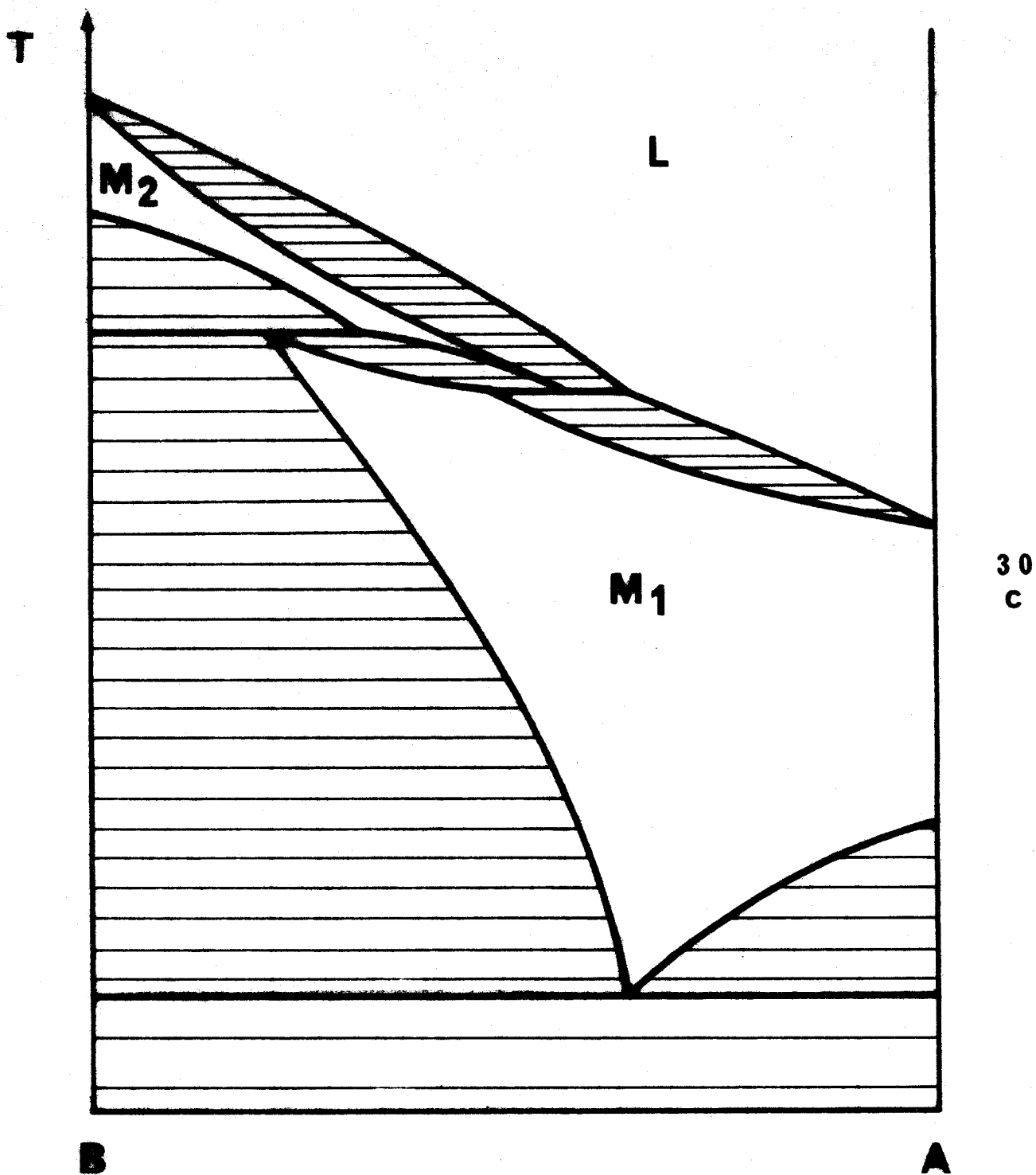
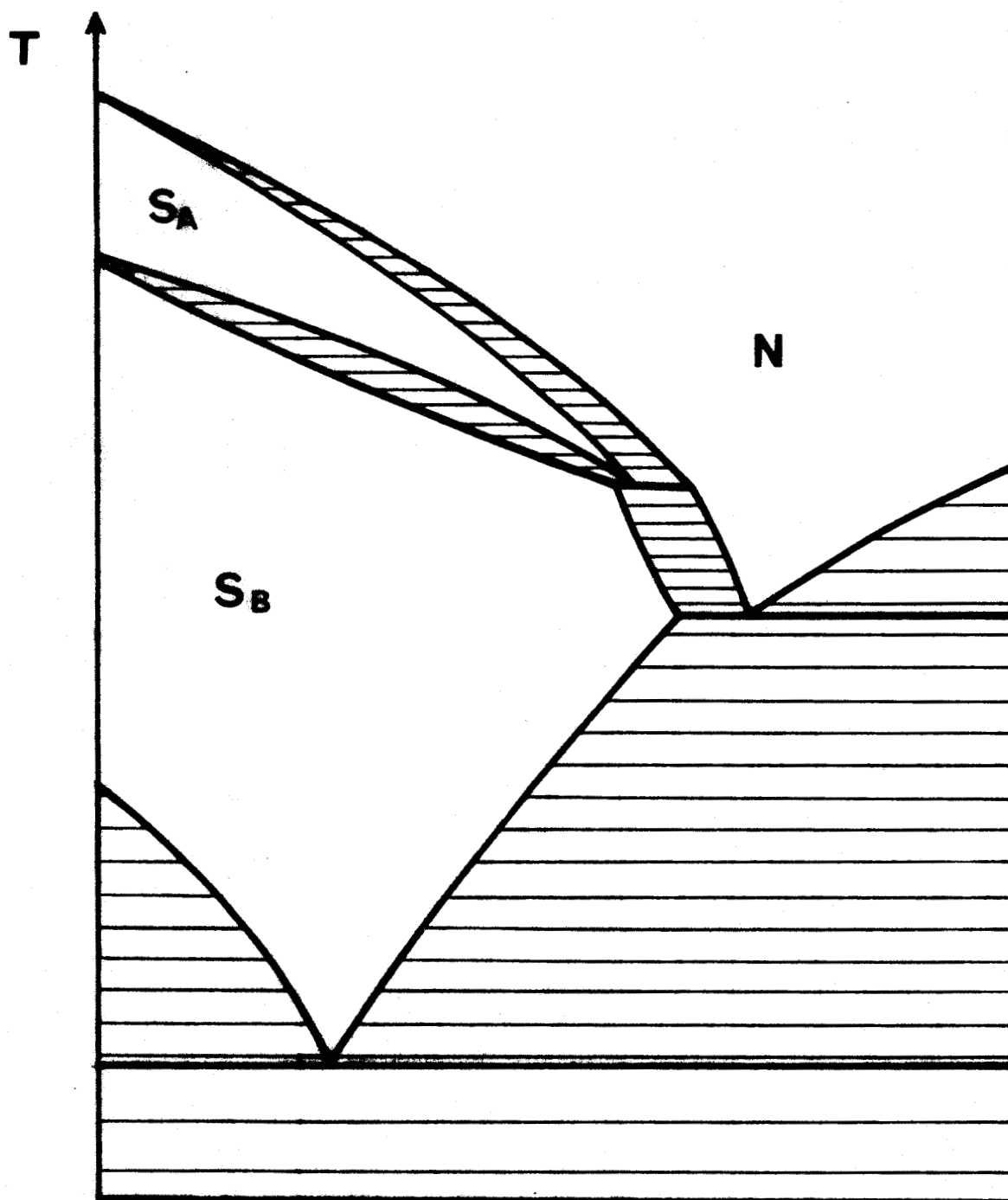


Figure - 30 - : Diagrammes de phase de deux corps possédant une phase mésomorphe différente, où l'équilibre entre les phases mésomorphes intervient :

- a) le diagramme est hypermésomorphogène (1^{er} type) pour M₁
- b) le diagramme est hypomésomorphogène pour M₁
- c) le diagramme est hypermésomorphogène (2^{ème} type) pour M₁ .





4-(4 ethoxy benzalamino)-
cinnamate d'éthyle

4-(4-n-propylmercapto -
benzalamino)- azobenzène

d'après Demus et al



Figure - 31 - : Exemple de diagramme de phase des mélanges d'un corps qui possède deux phases mésomorphes avec un corps qui ne les présente pas.

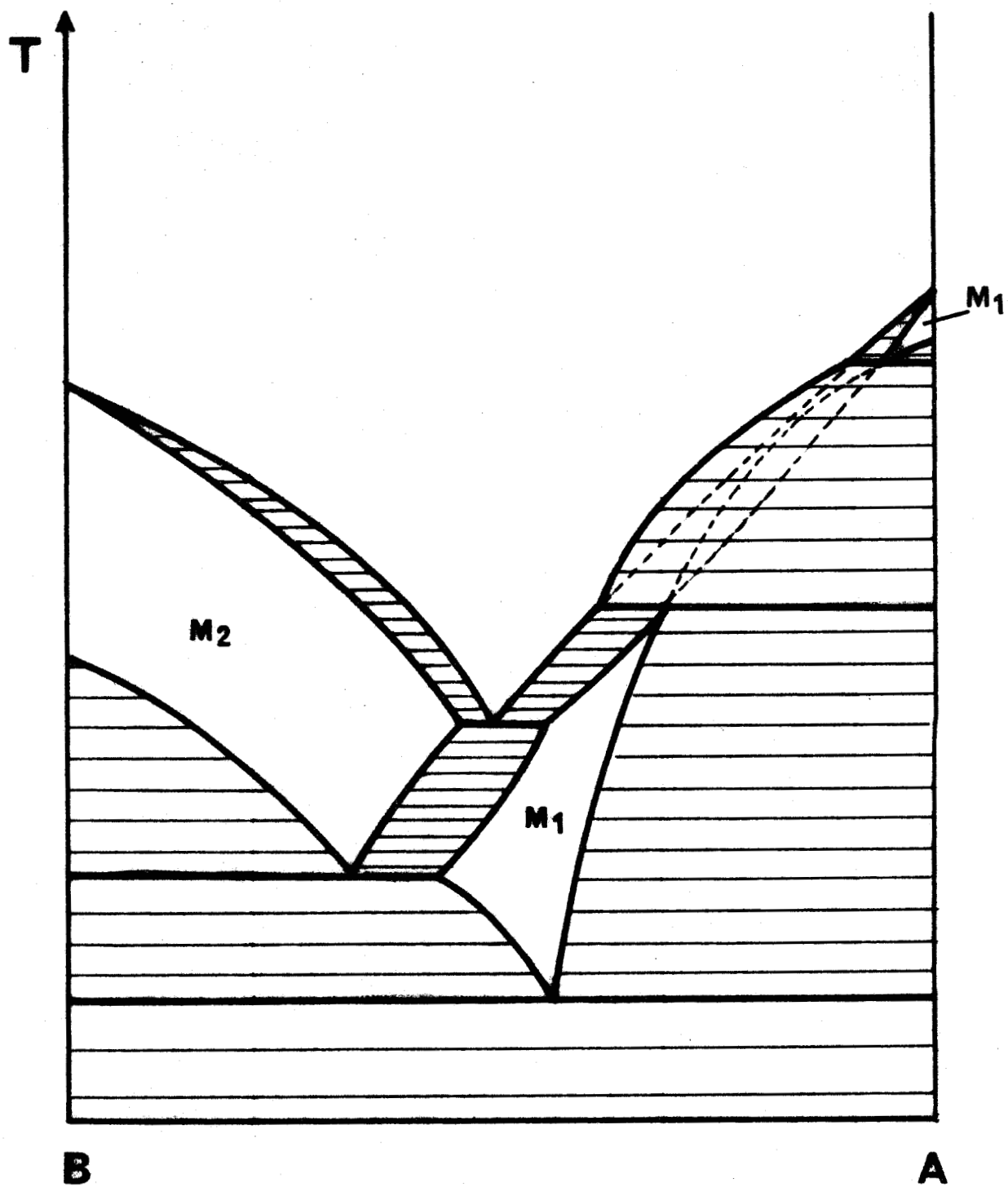


Figure - 32 - : Diagramme de phase de deux corps qui possèdent une phase mésomorphe différente, une de ces phases existant dans deux domaines disjoints.

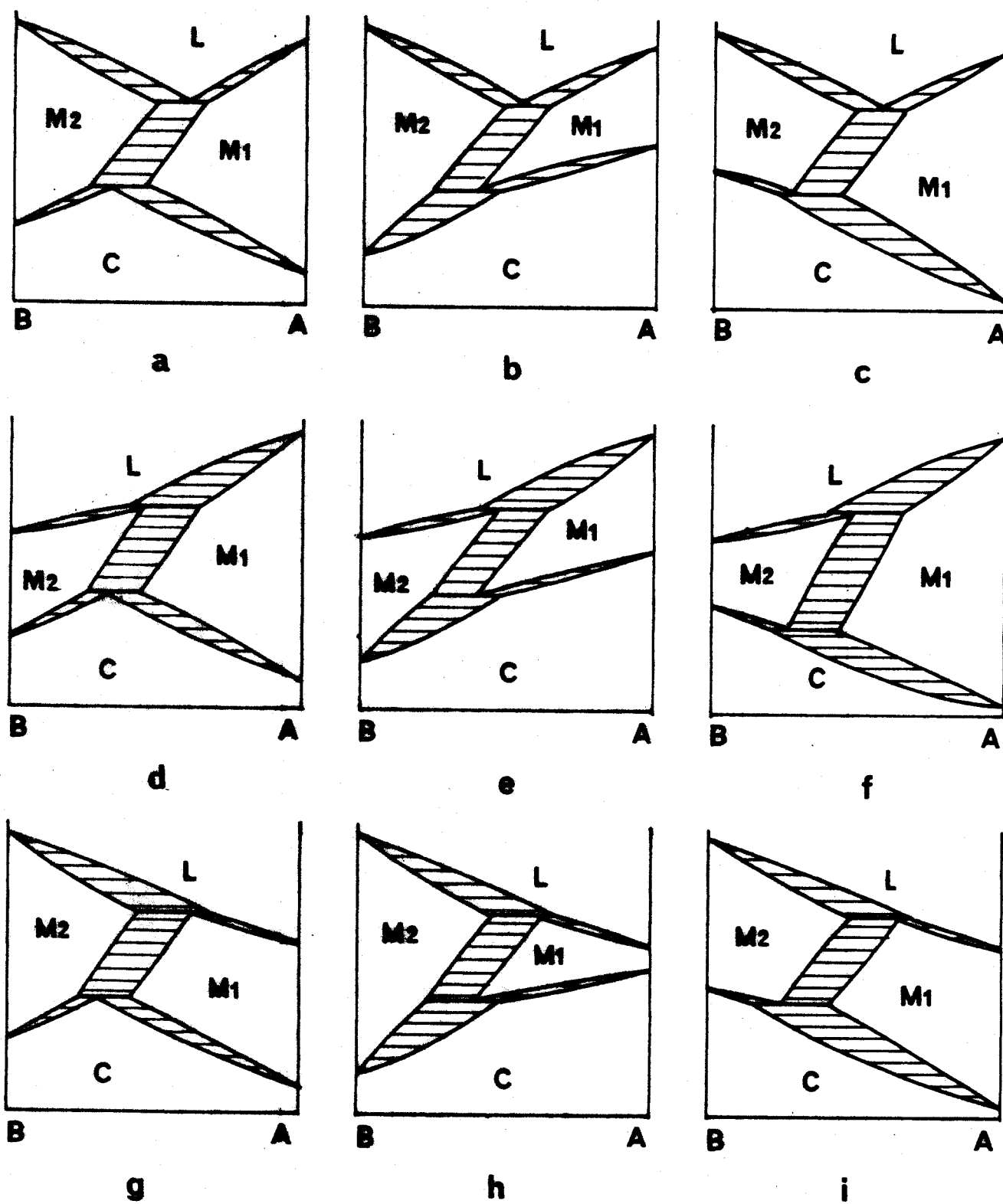
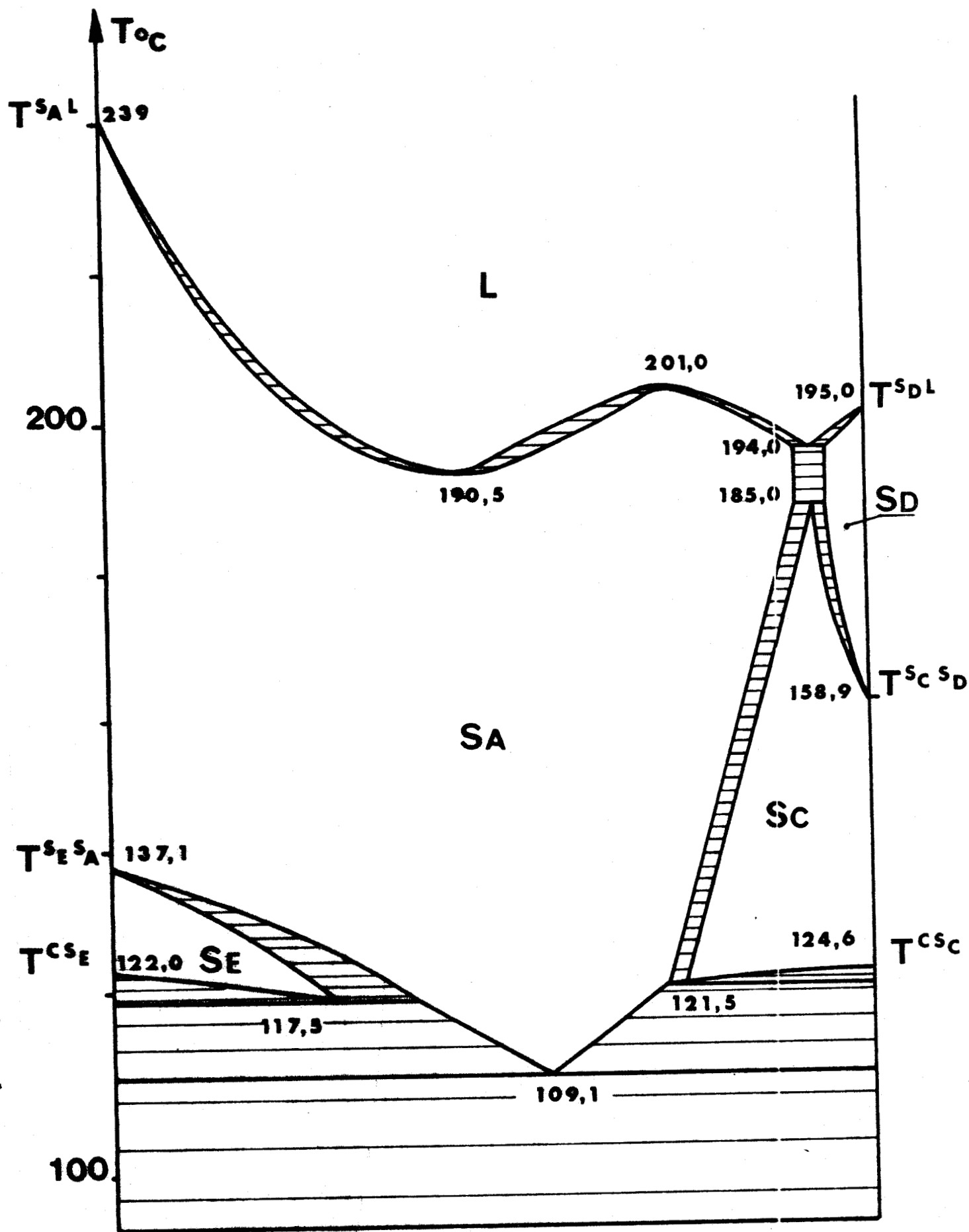


Figure - 33 - : Diagrammes de phase de deux corps qui possèdent une phase mésomorphe différente et forment une solution solide parfaite, quand l'équilibre entre les phases mésomorphes intervient.



p-terphényl-4,4' dicarbonate
de n-propyle

acide 4'-n-octadécyloxy-3-nitro-
diphényl 4-carbonique



Figure - 34 - : Exemple du cas 33g. avec écart à l'idéalité (D'après Demus et al. (43)).

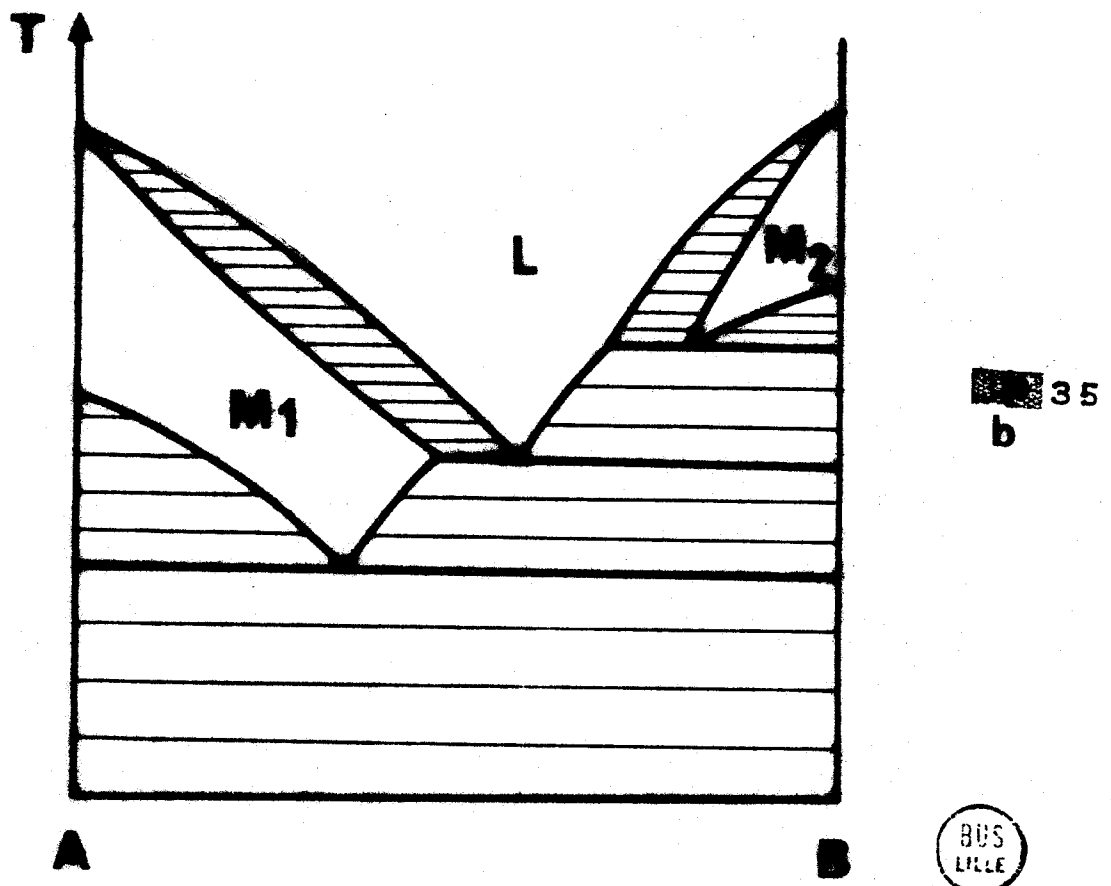
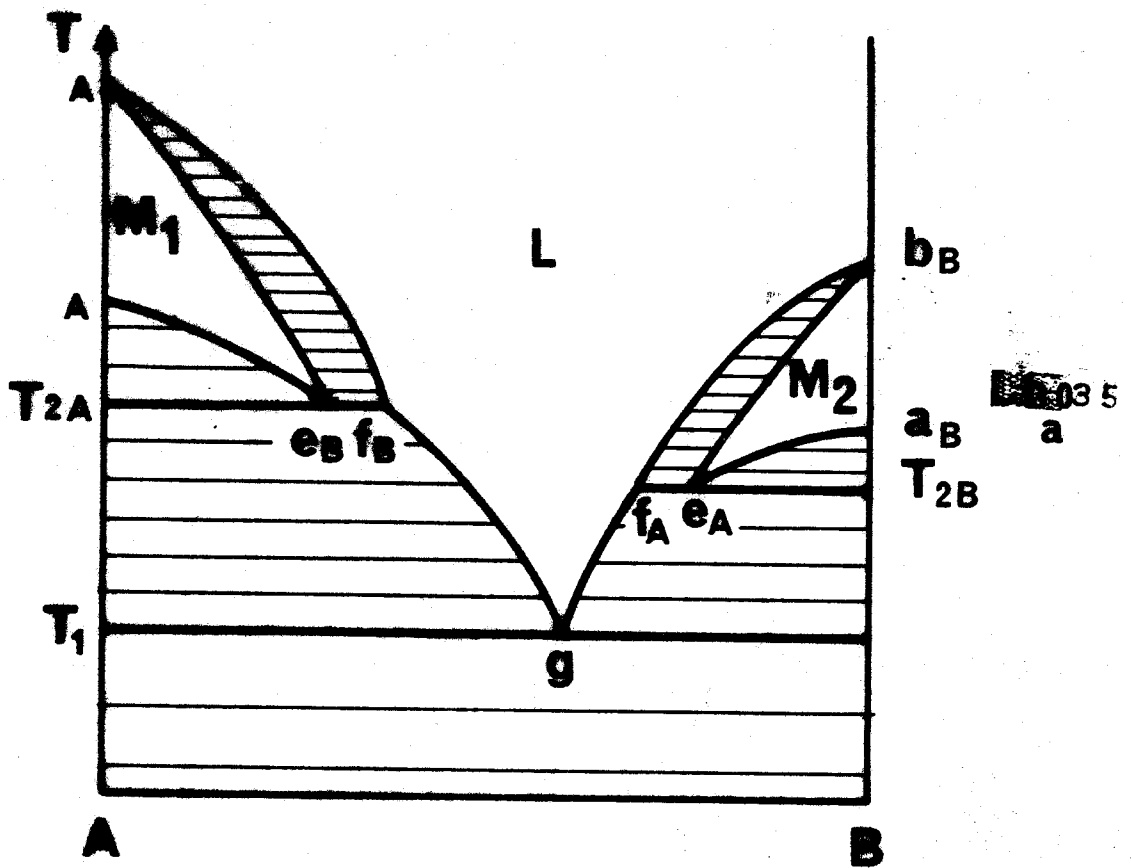


Figure - 35 - : Diagrammes de phase de deux corps qui possèdent une phase mésomorphe différente, quand l'équilibre entre ces phases n'intervient pas :

- a) les deux équilibres sont hypomésomorphogènes,
- b) l'un des deux est hypermésomorphogène.

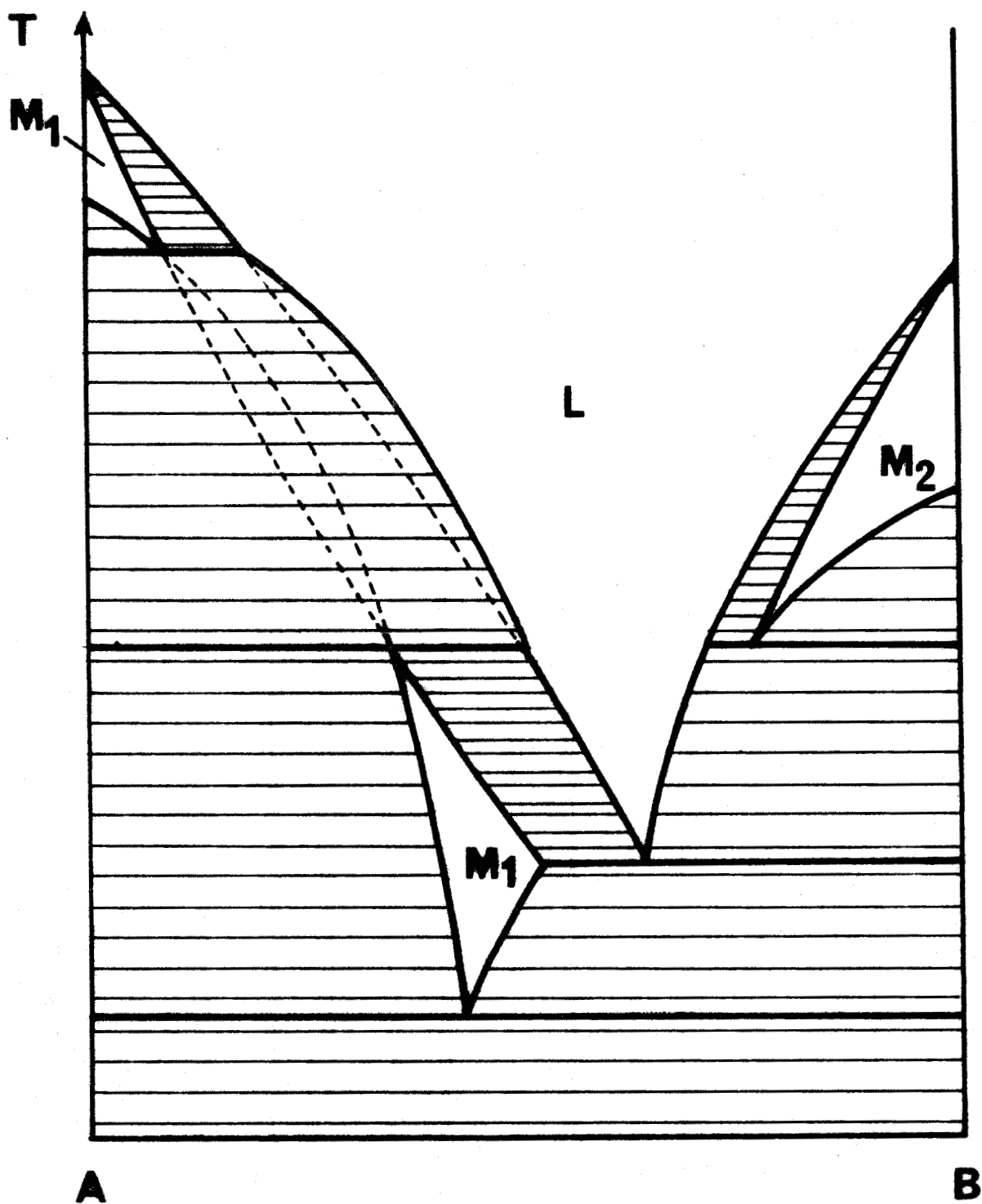


Figure - 36 - : Diagramme de phase de deux corps qui possèdent une phase mésomorphe différente, où l'équilibre entre les phases mésomorphes n'intervient pas, quand une des phases existe dans deux domaines disjoints.

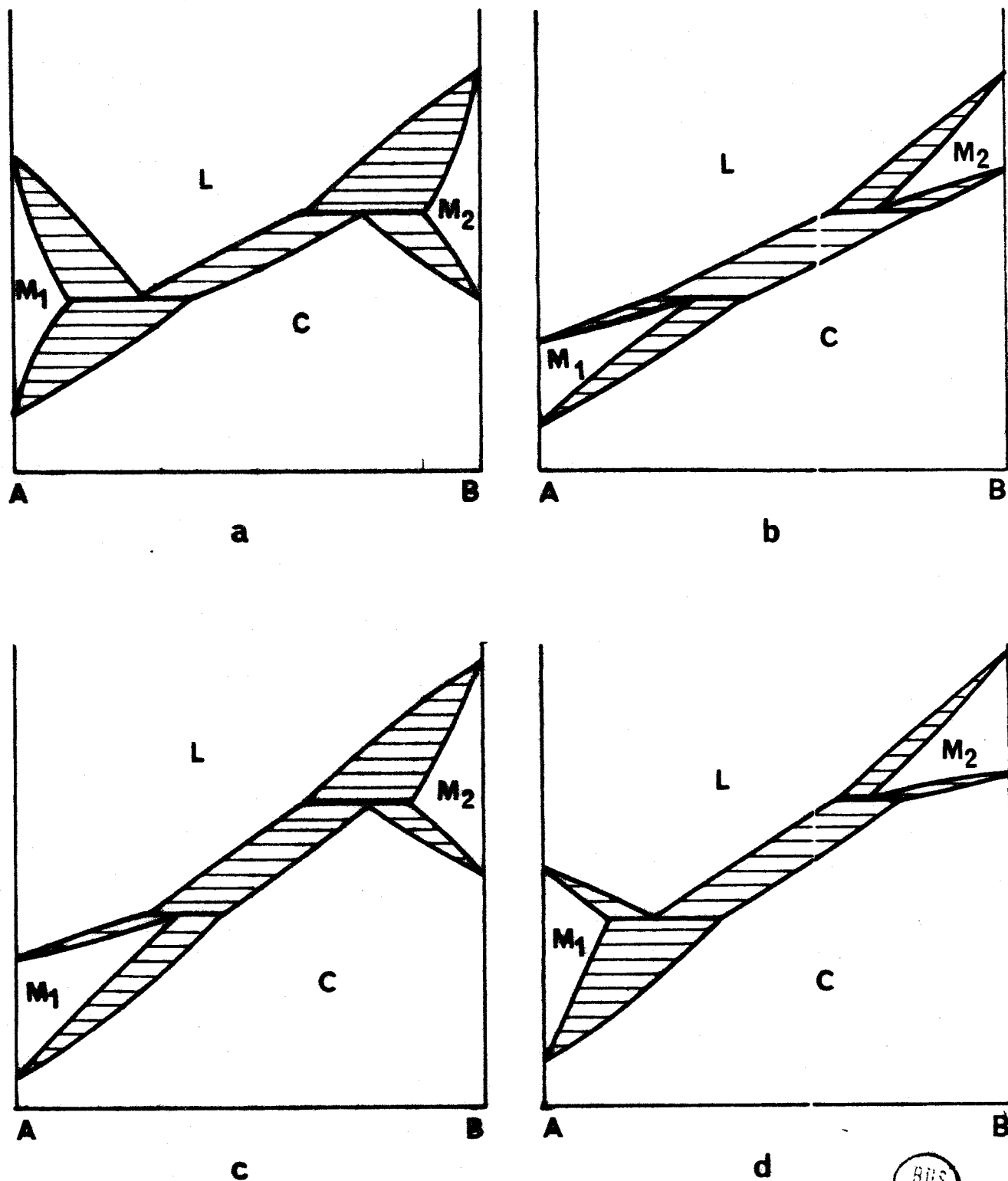
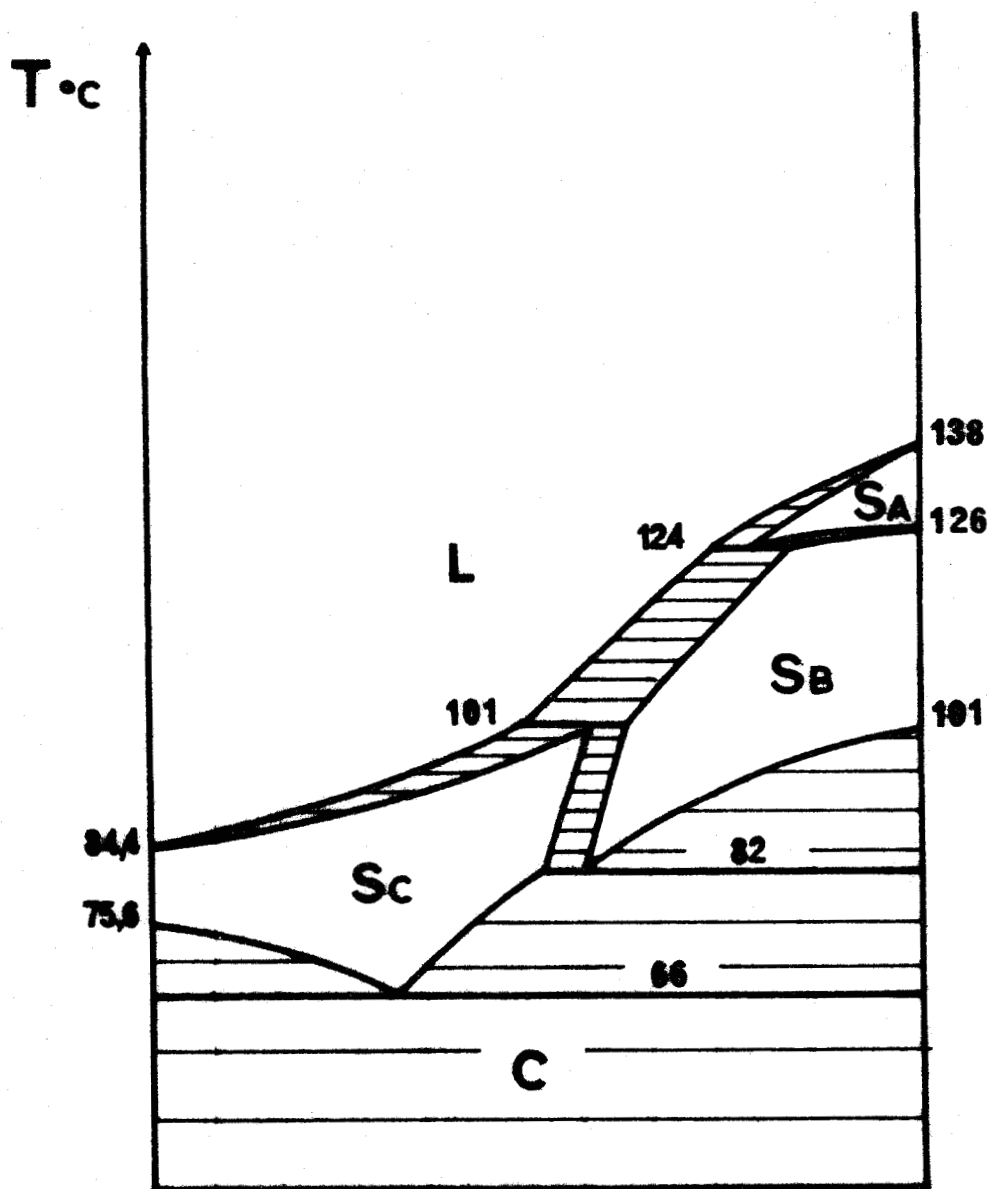


Figure - 37 - : Diagrammes de phase de deux corps qui possèdent une phase mésomorphe différente et forment une solution solide, quand l'équilibre entre phases mésomorphes n'intervient pas.



Di-n-hexadécyl-4,4'-azoxy-
et-méthyl-cinnamate.

Ethyl-4-éthylmercapto-
benzylidèneaminocinnamate

(d'après Sackmann et al.)

[51]

Figure - 38 - : Diagramme expérimental pouvant s'expliquer par juxtaposition d'un diagramme hypoméromorphogène et du cas 37 b.



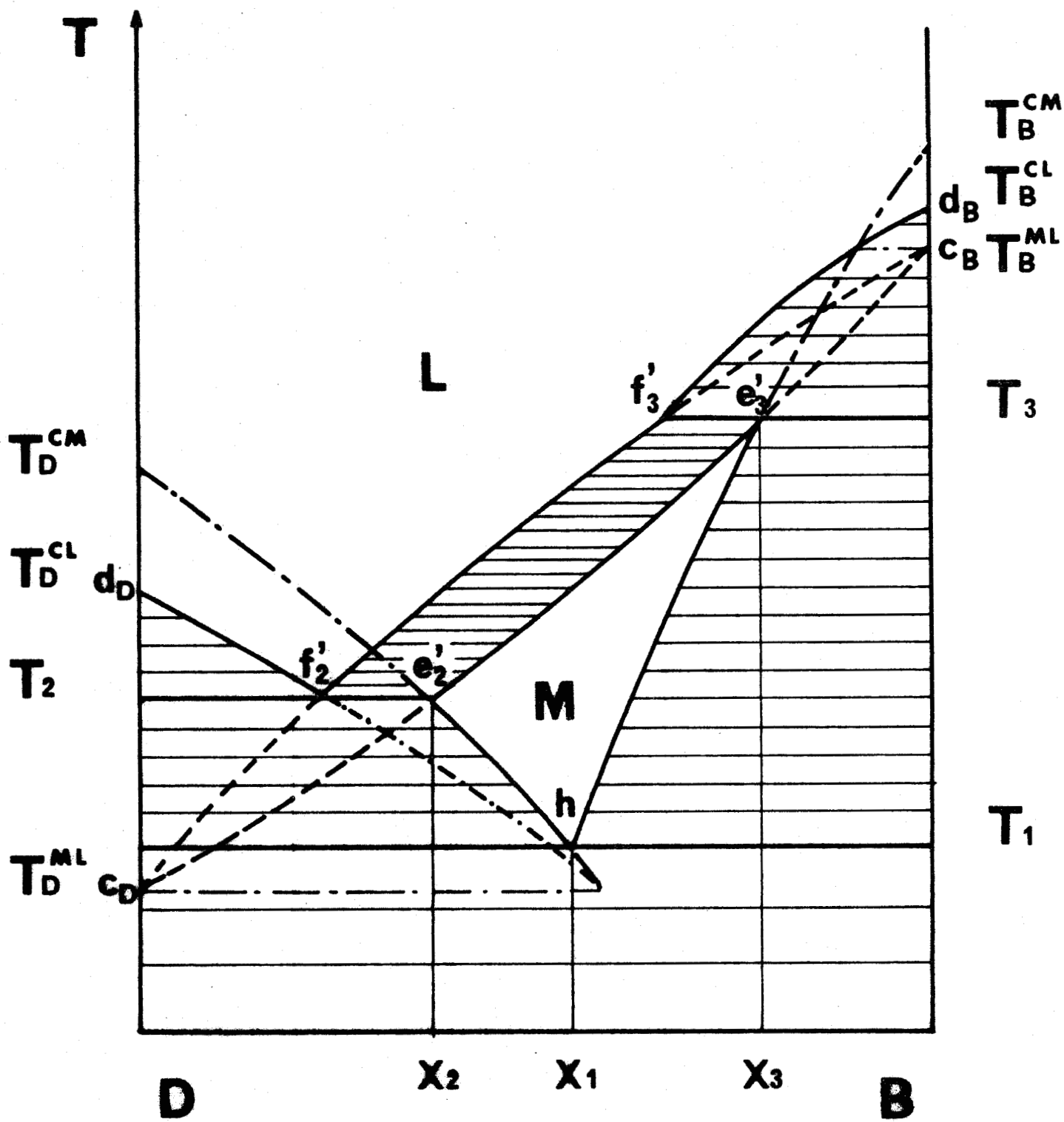


Figure - 39 - : Diagramme de phase de deux corps qui, à l'état pur, ne présentent pas de phase mésomorphe stable, et en présentent une dans leur mélange.



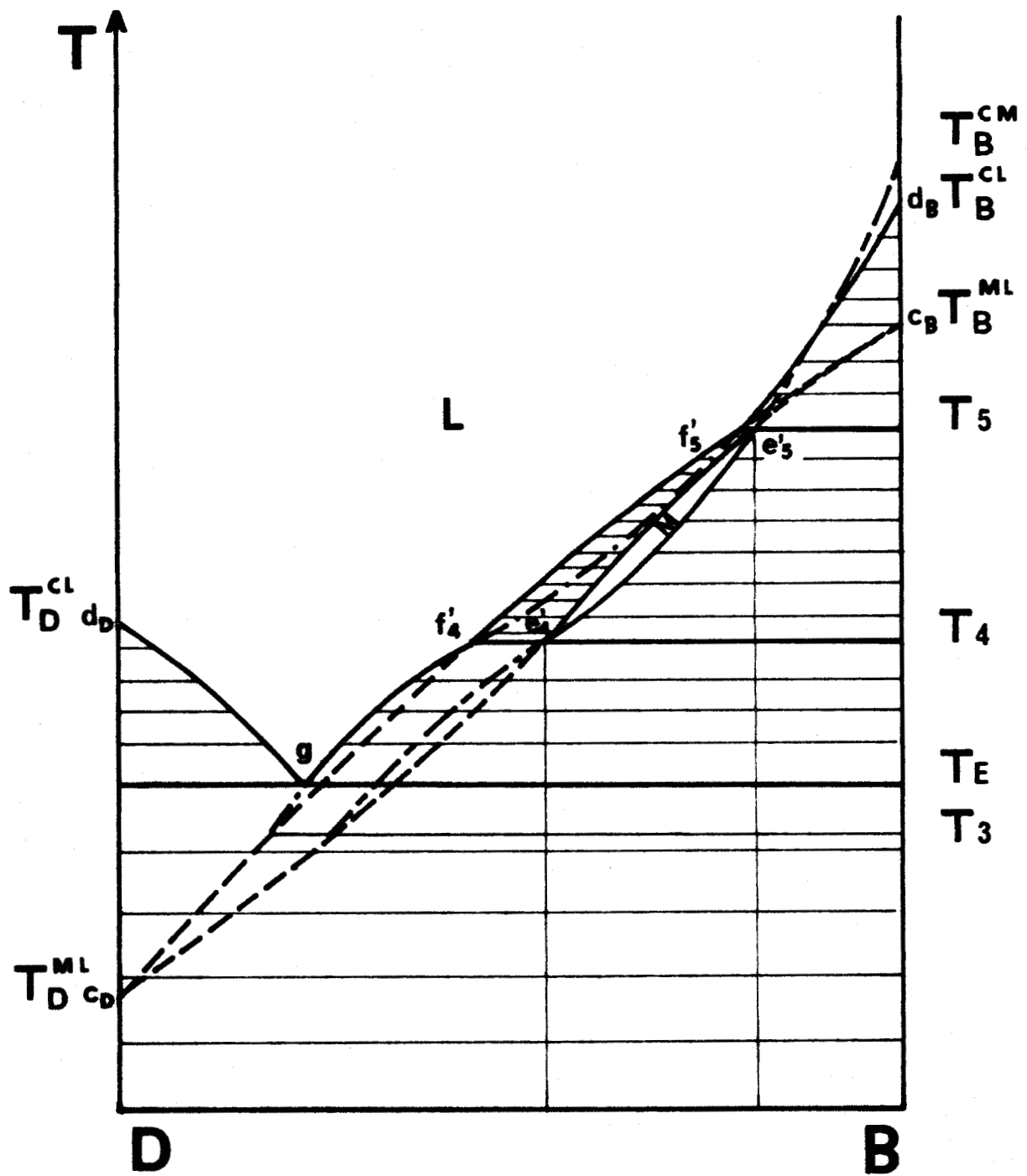
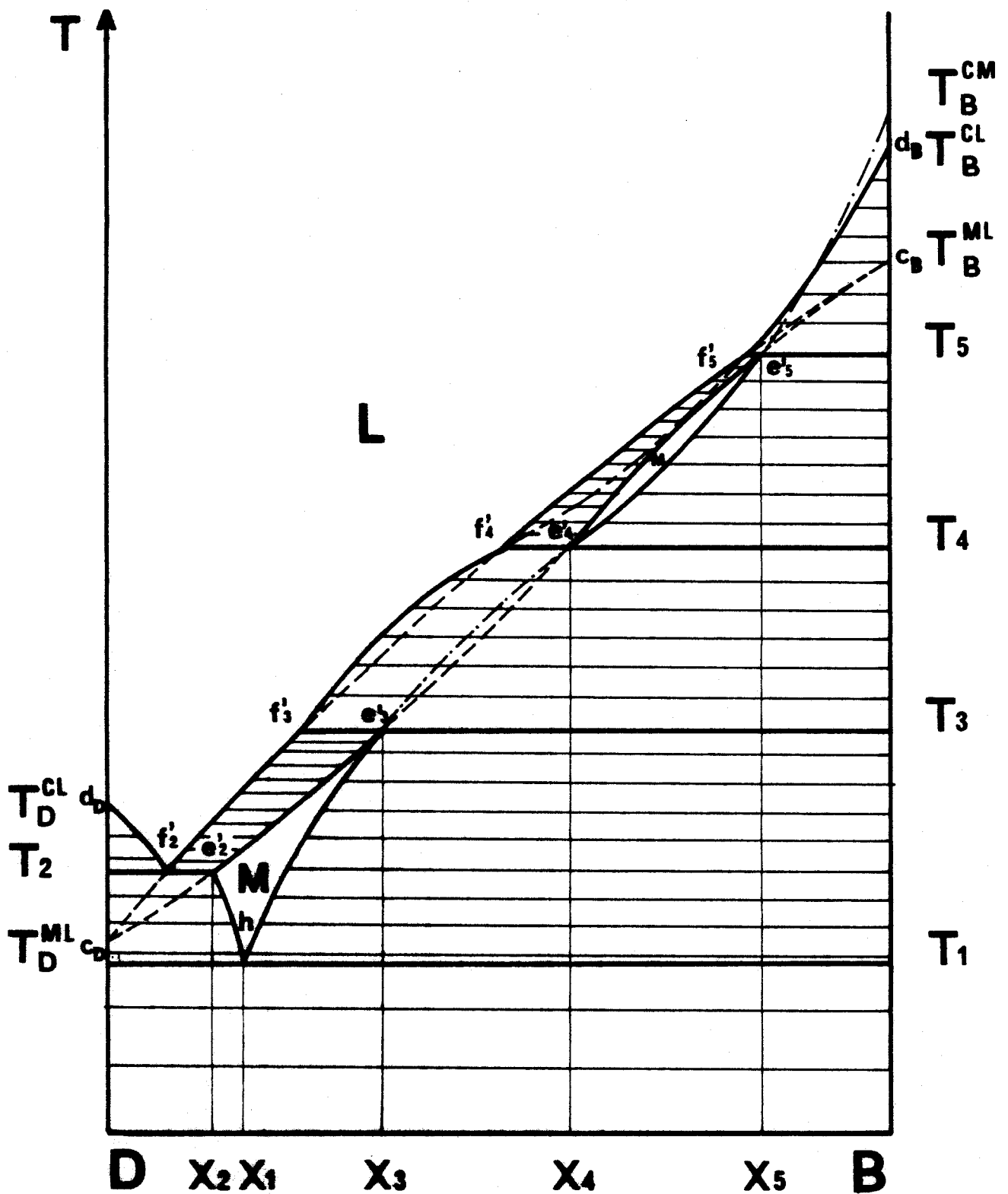


Figure - 40 - : Diagramme de phase de deux corps qui présentent une phase mésomorphe intermédiaire. Cas où le fuseau d'équilibre mésomorphe - liquide possède un point d'inflexion.



BIB
LILLE

Figure - 41 - : Diagramme de phase de deux corps qui présentent une phase mésomorphe intermédiaire dans deux domaines disjoints. (Le fuseau d'équilibre mésomorphe - liquide possède un point d'inflexion).

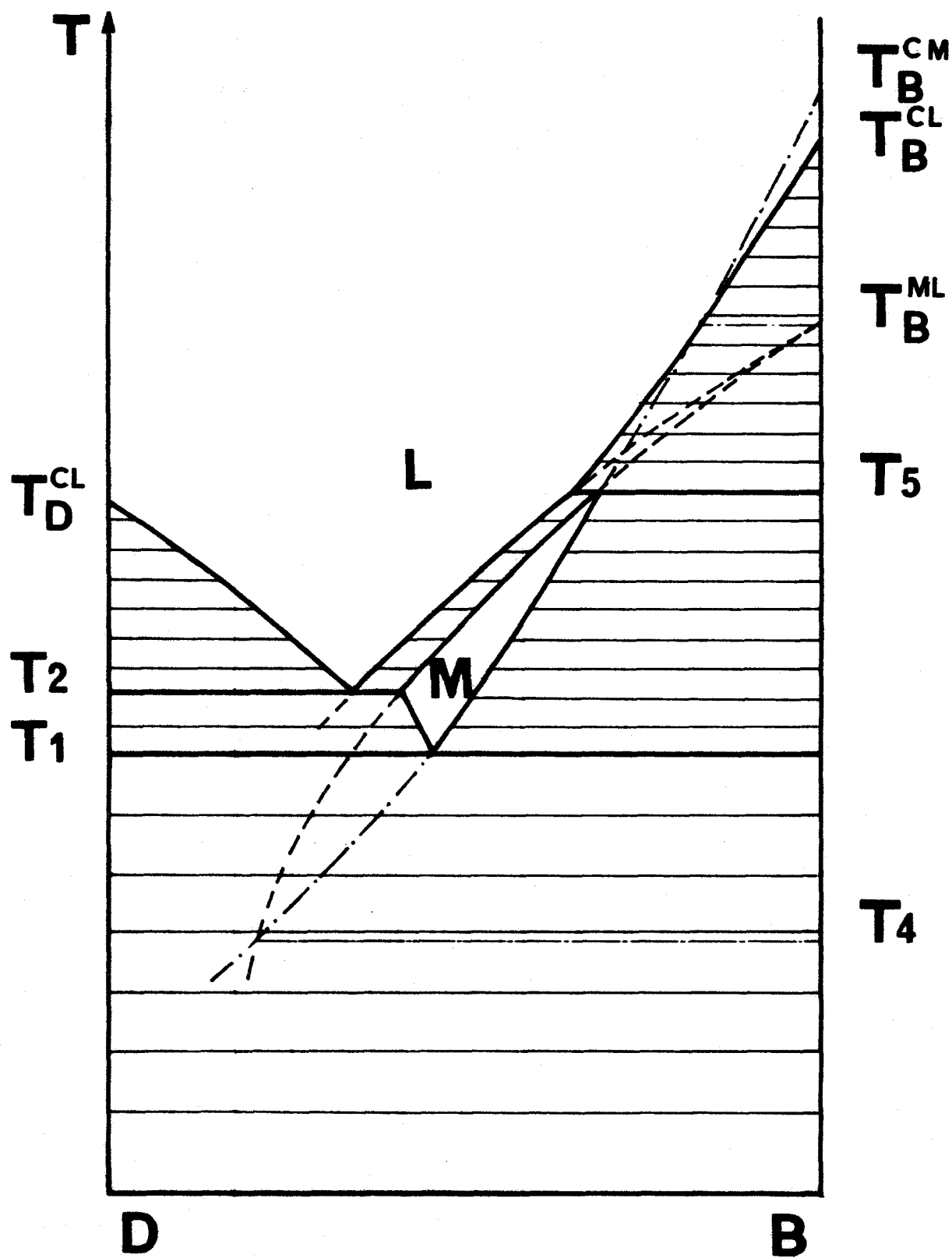


Figure - 42 - : Diagramme de phase de deux corps qui présentent une phase mésomorphe intermédiaire. Le fuseau d'équilibre mésomorphe - liquide possède un point d'inflexion, et son intersection T_2 avec la courbe de solubilité du corps D est située au-dessus de son intersection T_4 avec la courbe de solubilité du corps B.

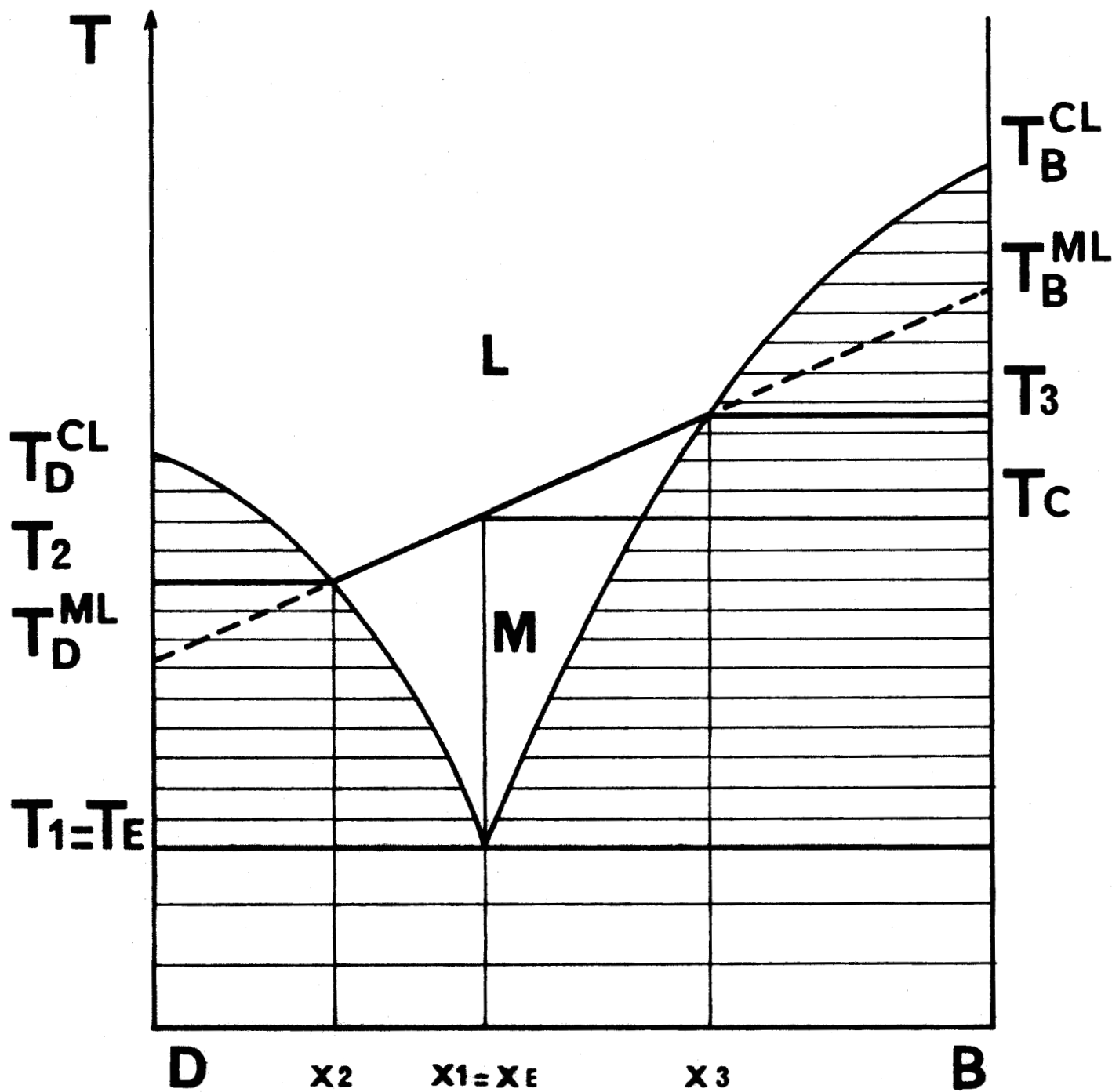
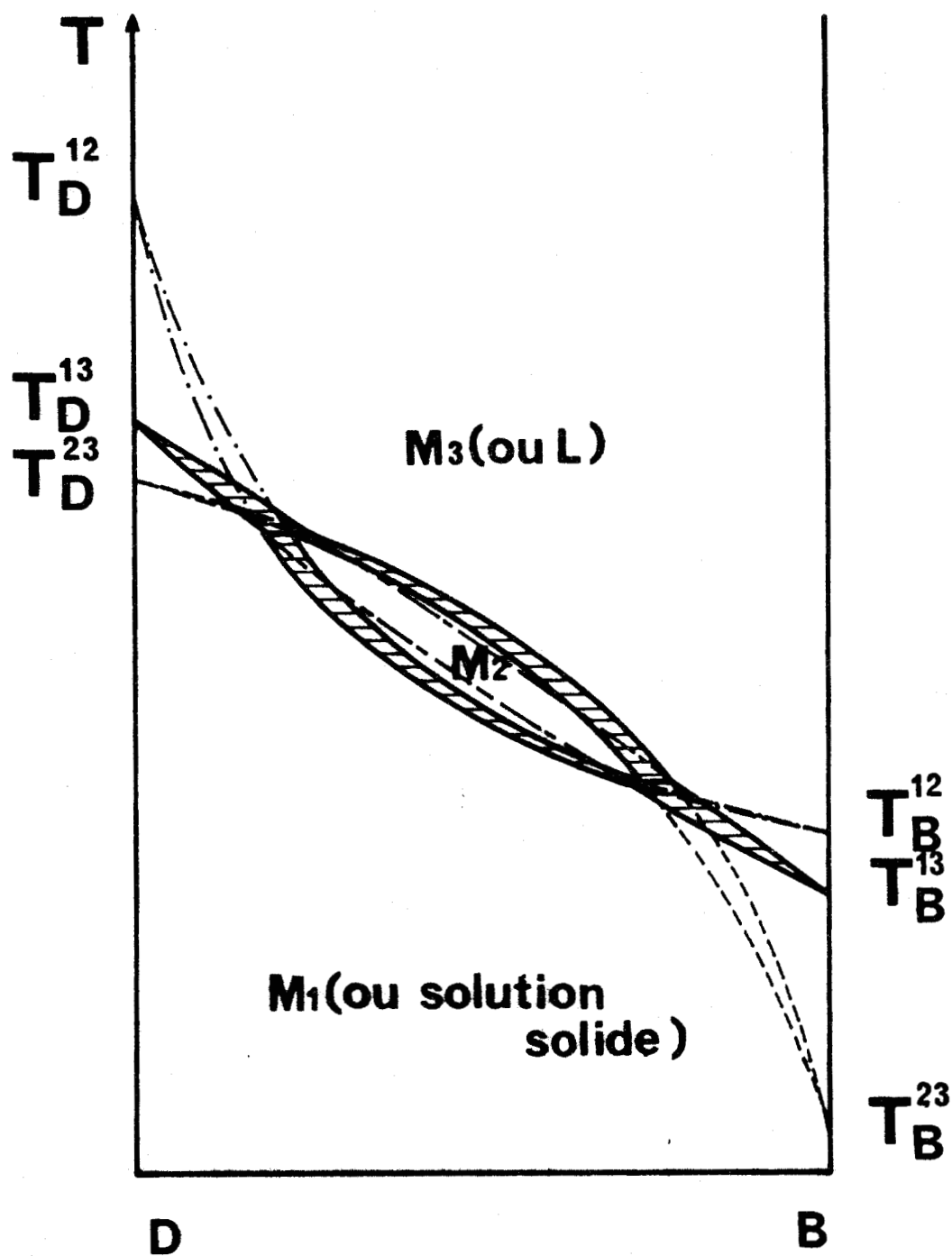


Figure - 43 - : Forme simplifiée du diagramme de la figure 39 .

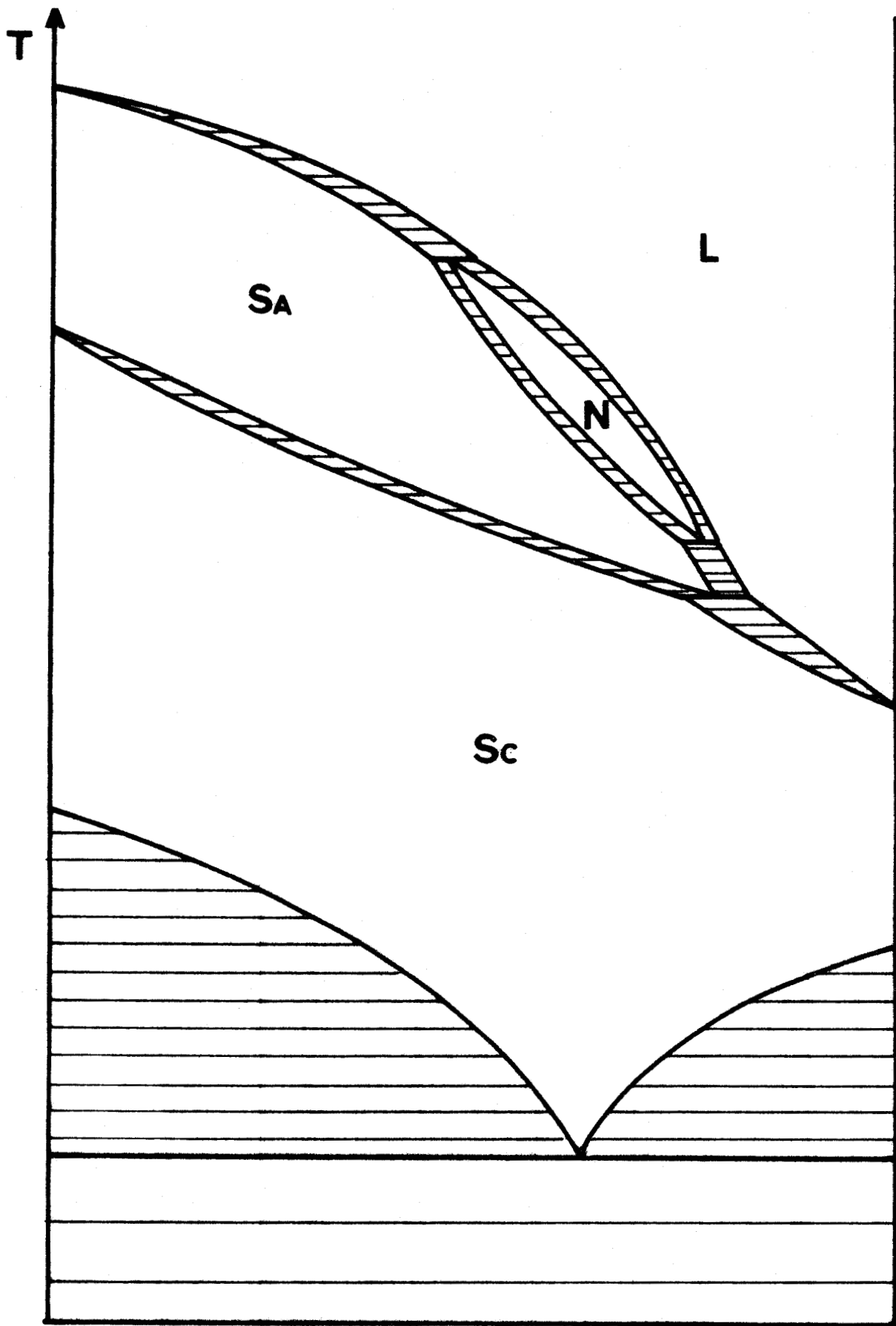




	D			B			
	1 2	1 3	2 3	1 2	1 3	2 3	
T	91,0	95,2	113,0	43,0	60,4	65,0	° C
ΔH	2,0	2,5	0,5	0,5	2,5	2,0	kcal/mole

BUS
LILLE

Figure - 44 - : Diagramme de phase de deux corps qui forment une solution solide et présentent une phase mésomorphe intermédiaire.



**2,5-bis-(4-n-hexylphényl)-
pyrazine**

**4,4'-di-n-dodécyloxy-
azoxybenzol**

BUS
LILLE

Figure - 45 - : Exemple de diagramme expérimental, où deux corps qui ne possèdent pas, à l'état pur, de phase nématique, en présentent une dans leur mélange (d'après Demus et al. [42]).

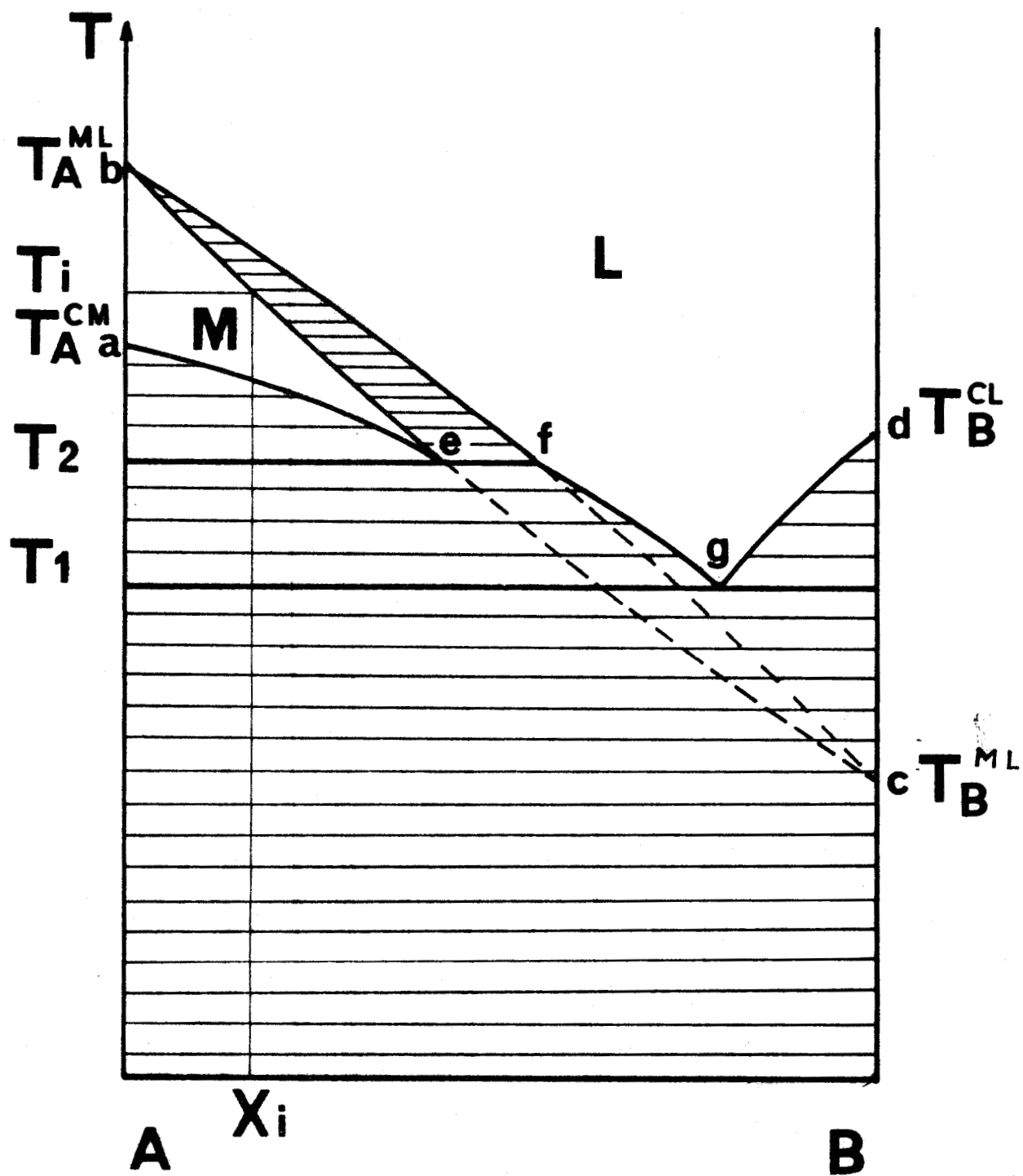


Figure - 46 - : Diagramme hypomésomorphogène : température de clarification commençante.

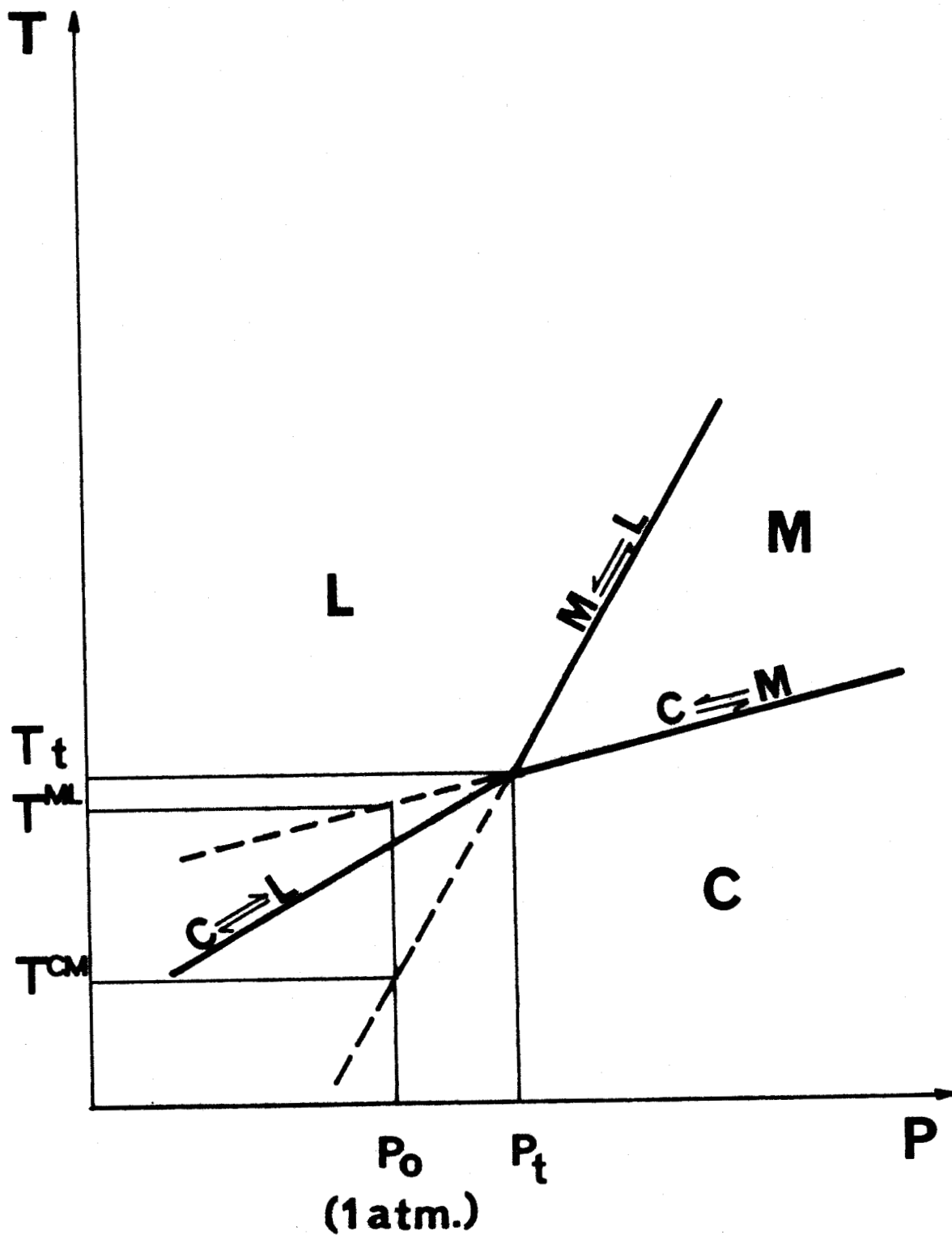


Figure - 47 - : Variation des températures de transition avec la pression. Existence d'un point triple.



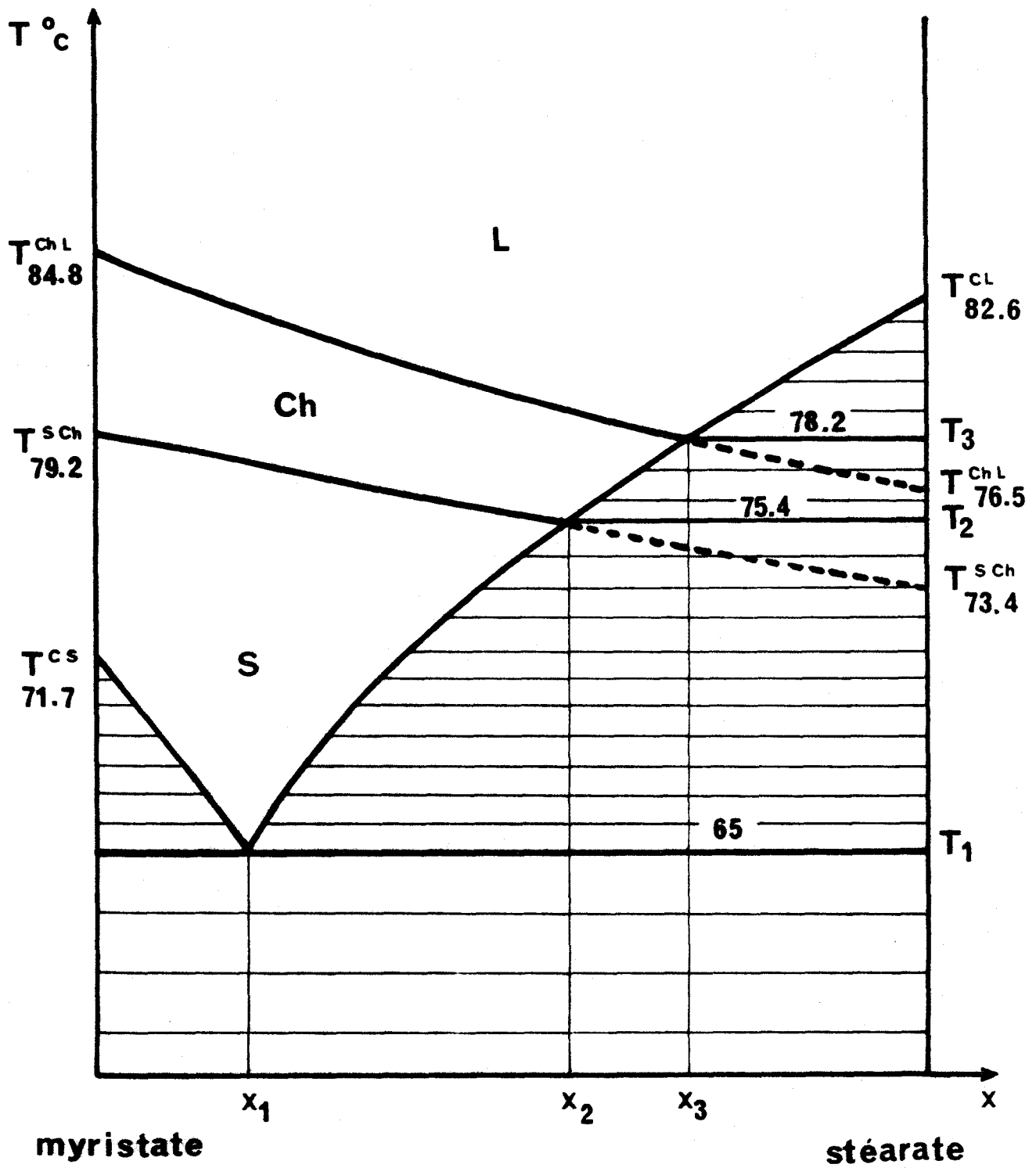


Figure - 48 - : Diagramme de phase (calculé) des mélanges du myristate de cholestéryle avec le stéarate de cholestéryle.



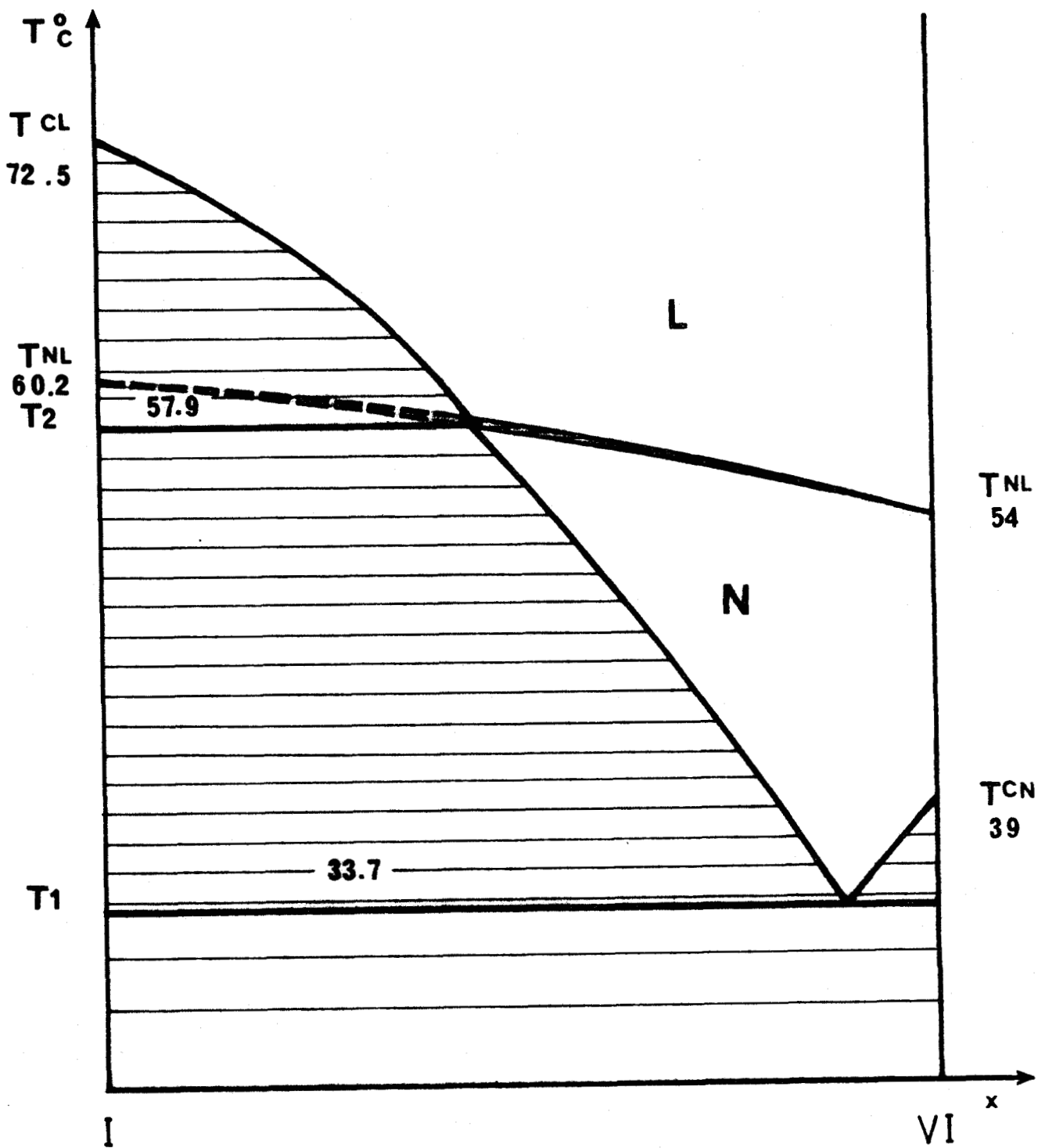


Figure - 49 - : Diagramme de phase (calculé) des mélanges du méthylonyloxytolane (I) avec le méthoxyheptytolane (VI).



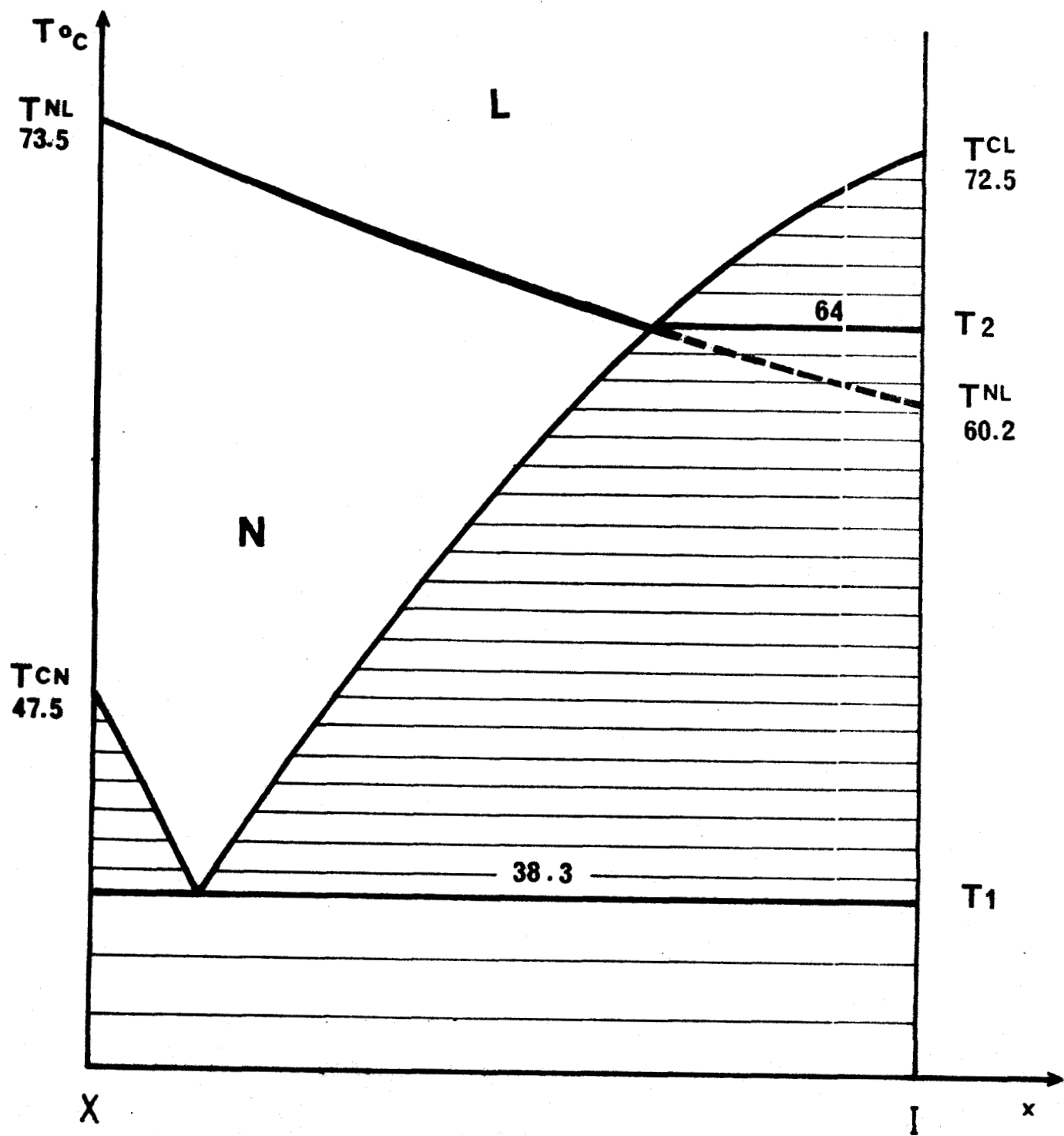


Figure - 50 - : Diagramme de phase (calculé) des mélanges du méthyl-nonyloxytolane (I) avec l'octyl-éthoxytolane (X).



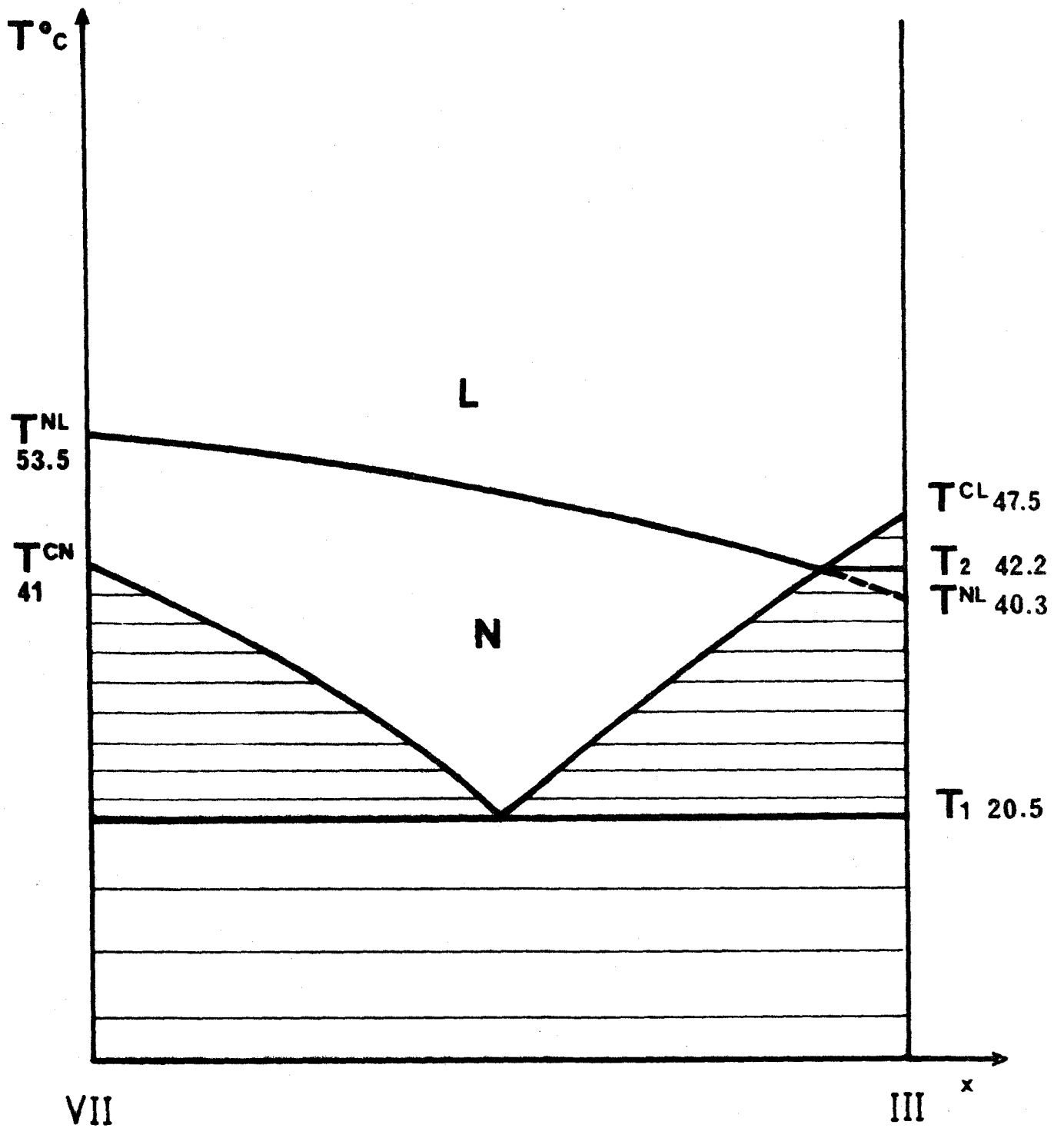


Figure - 51 - : Diagramme de phase (calculé) des mélanges du butylméthoxytolane (III) avec le méthoxynonyltolane (VII).



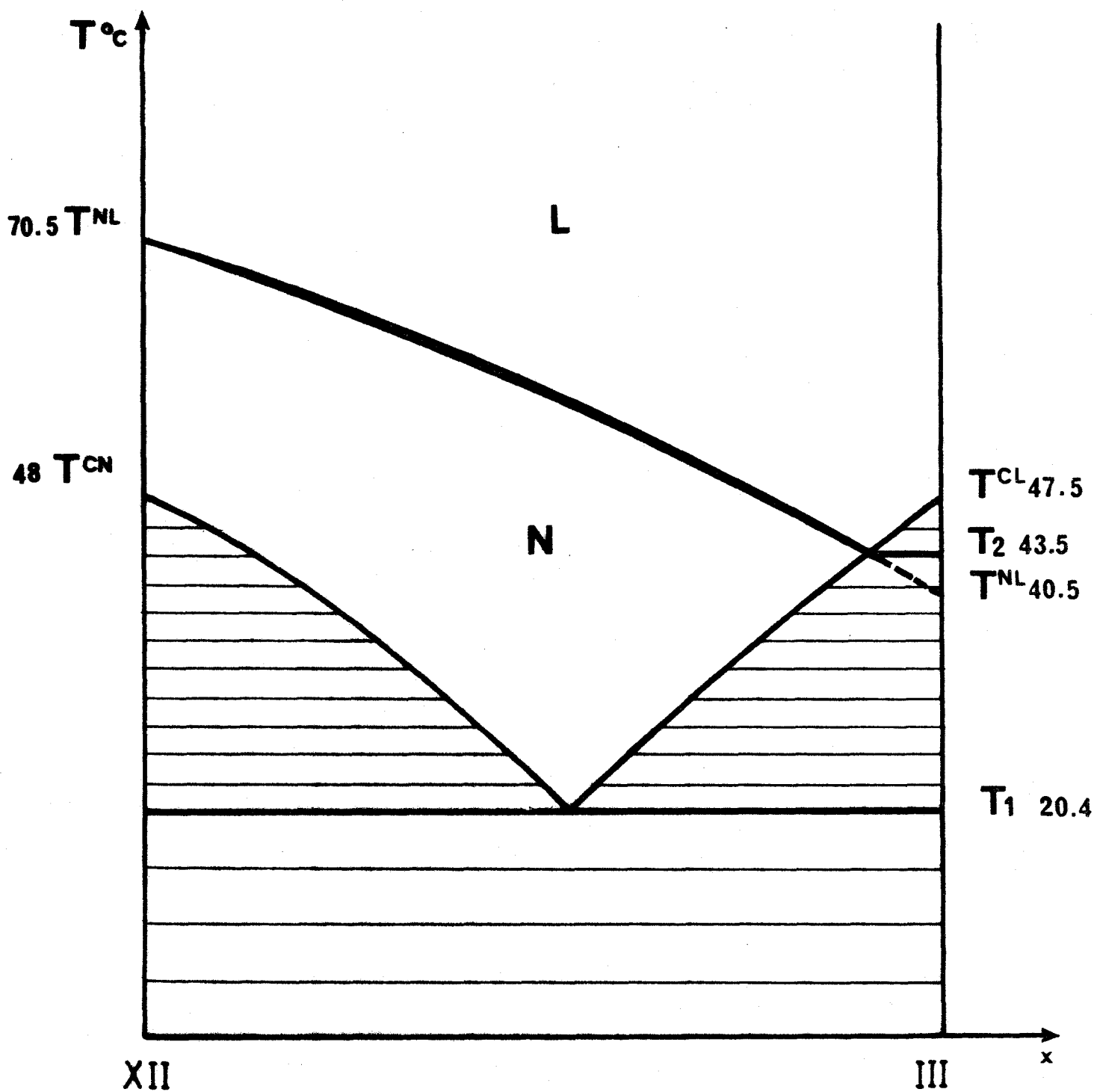


Figure - 52 - : Diagramme de phase (calculé) des mélanges du butylméthoxytolane (III) avec le propylheptyloxytolane (XII).



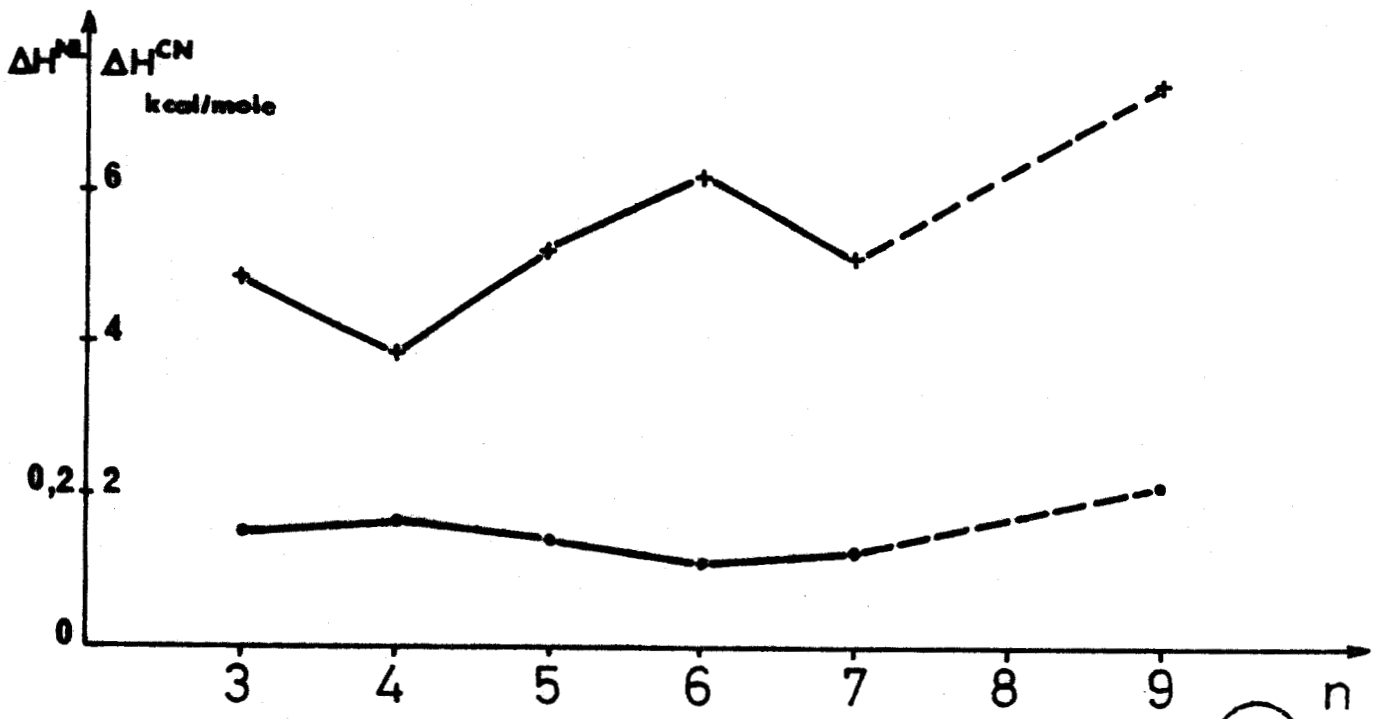
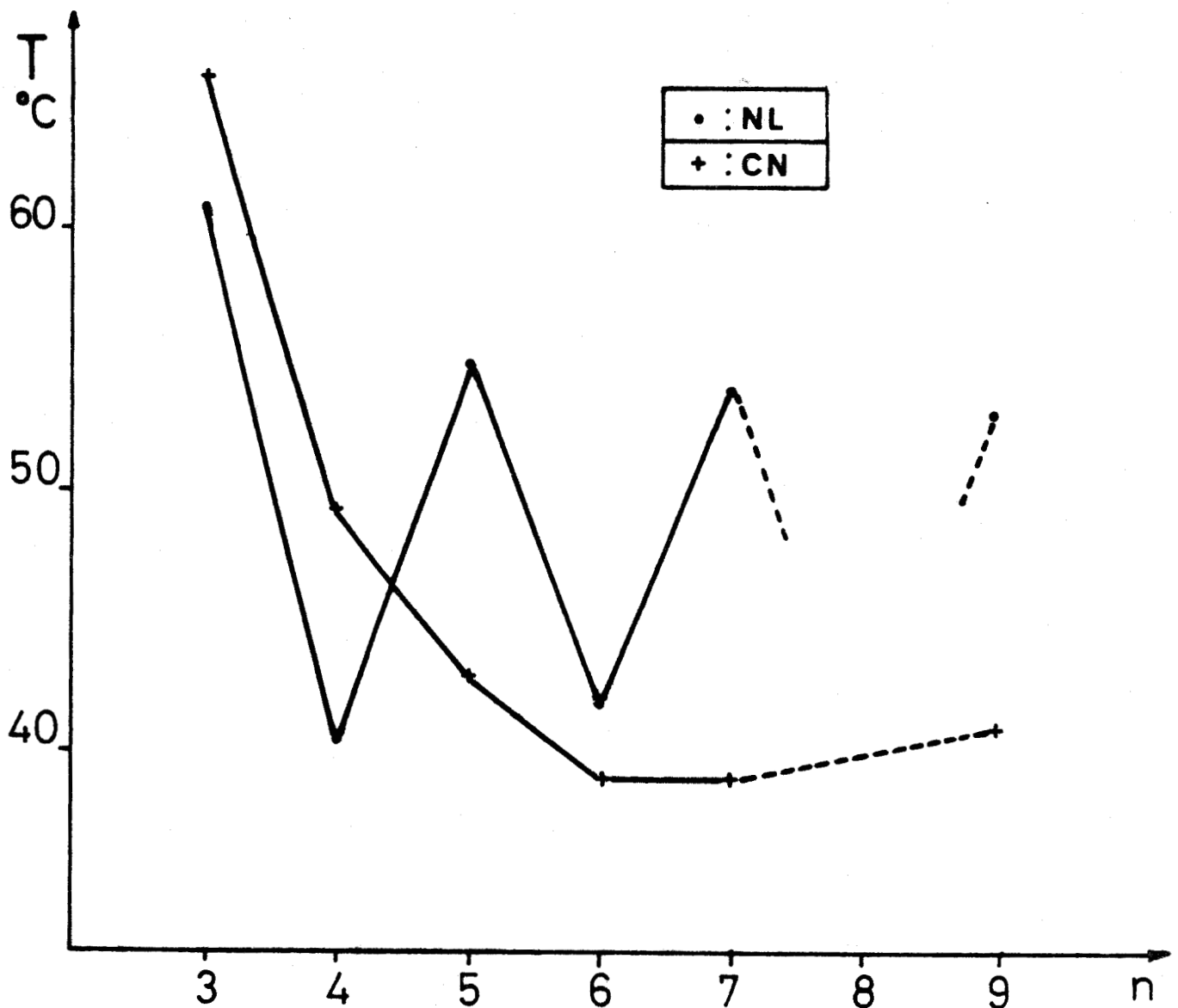
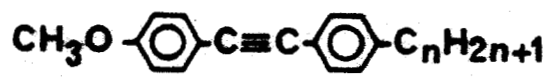


Fig. 53 : Transitions des p-méthoxy-p'-alcoyle-tolanes



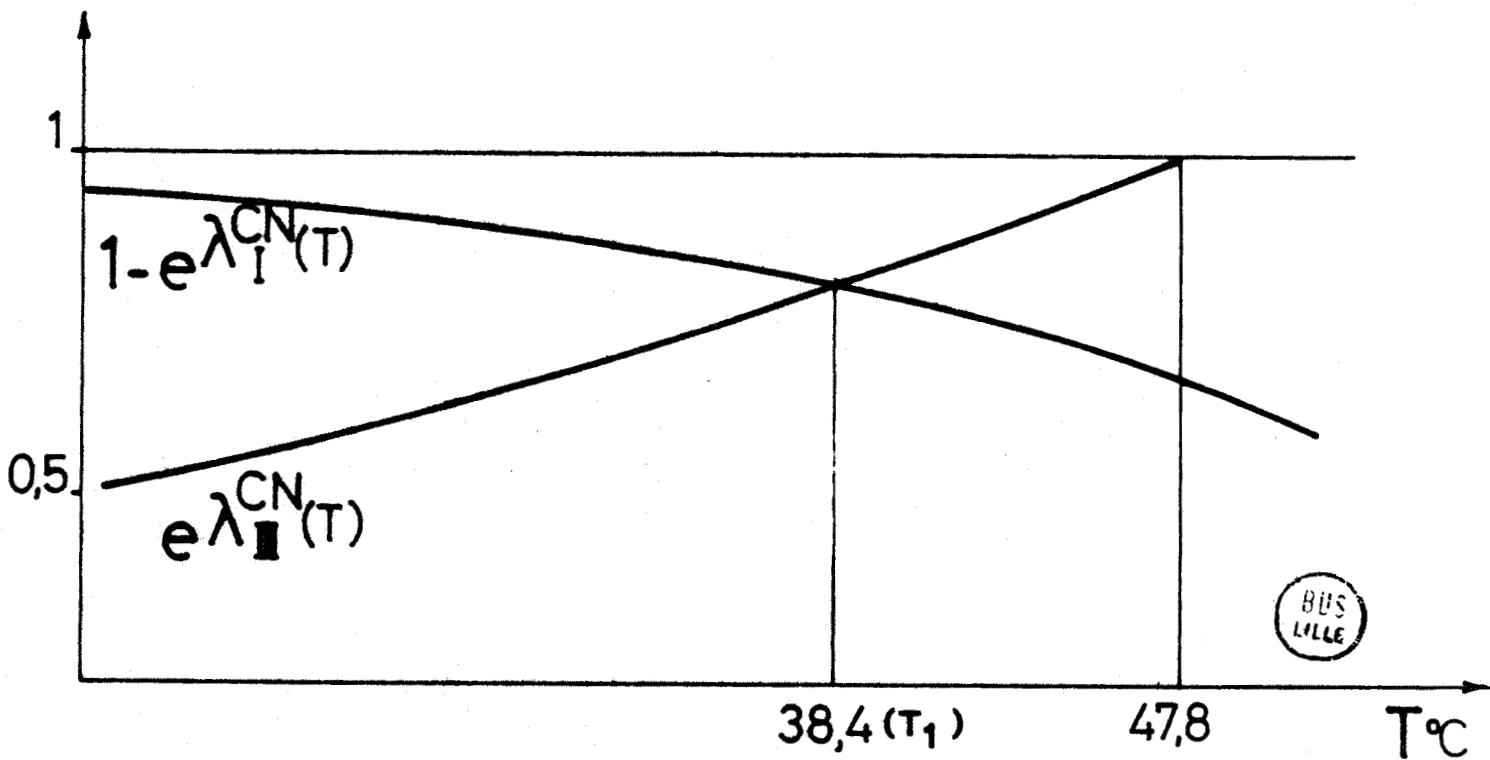
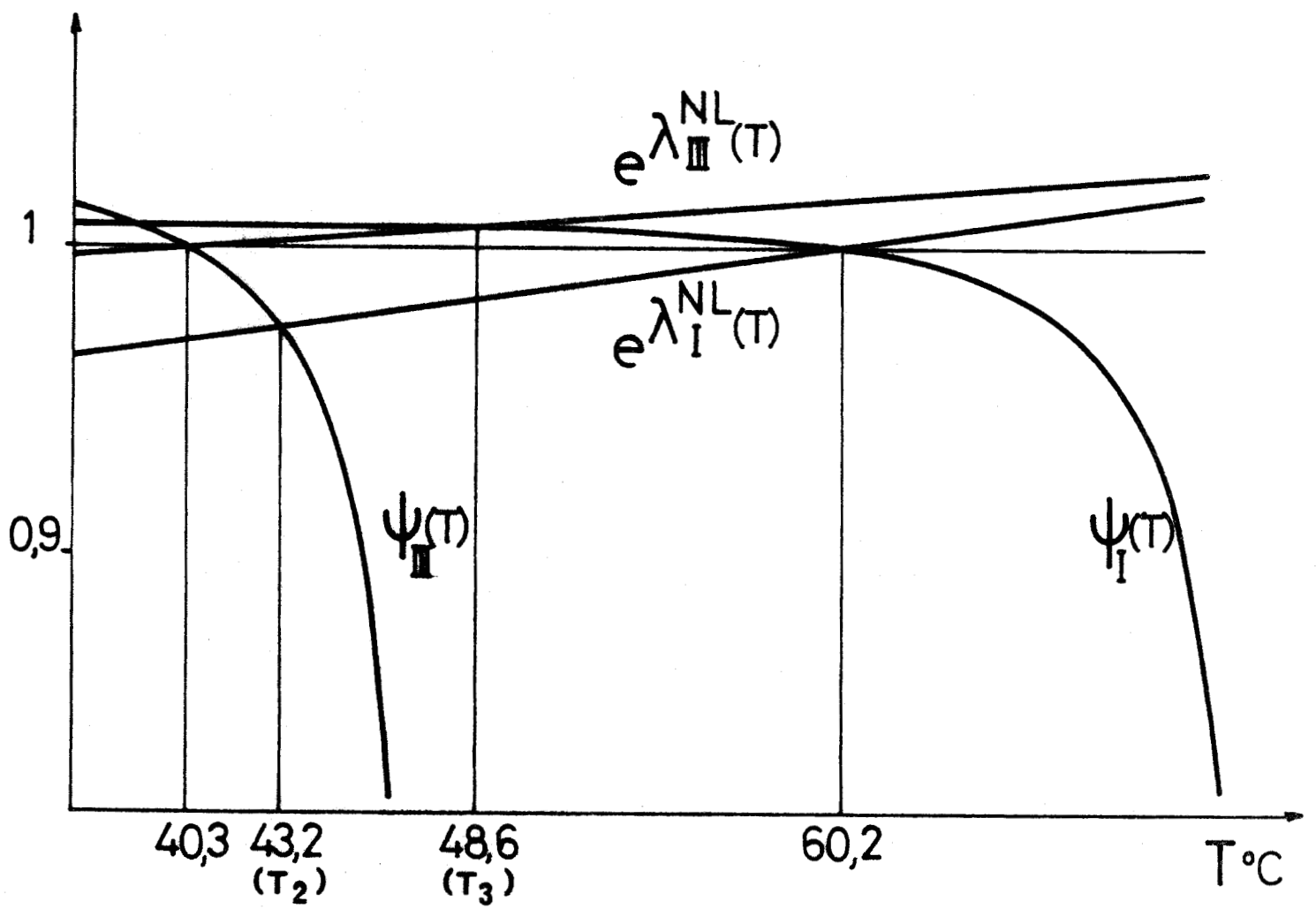


Figure - 54 - : Températures remarquables du diagramme de phase des mélanges du méthyl-nonyloxytolane (I) avec le butylméthoxytolane (III), prévues par la méthode graphique.

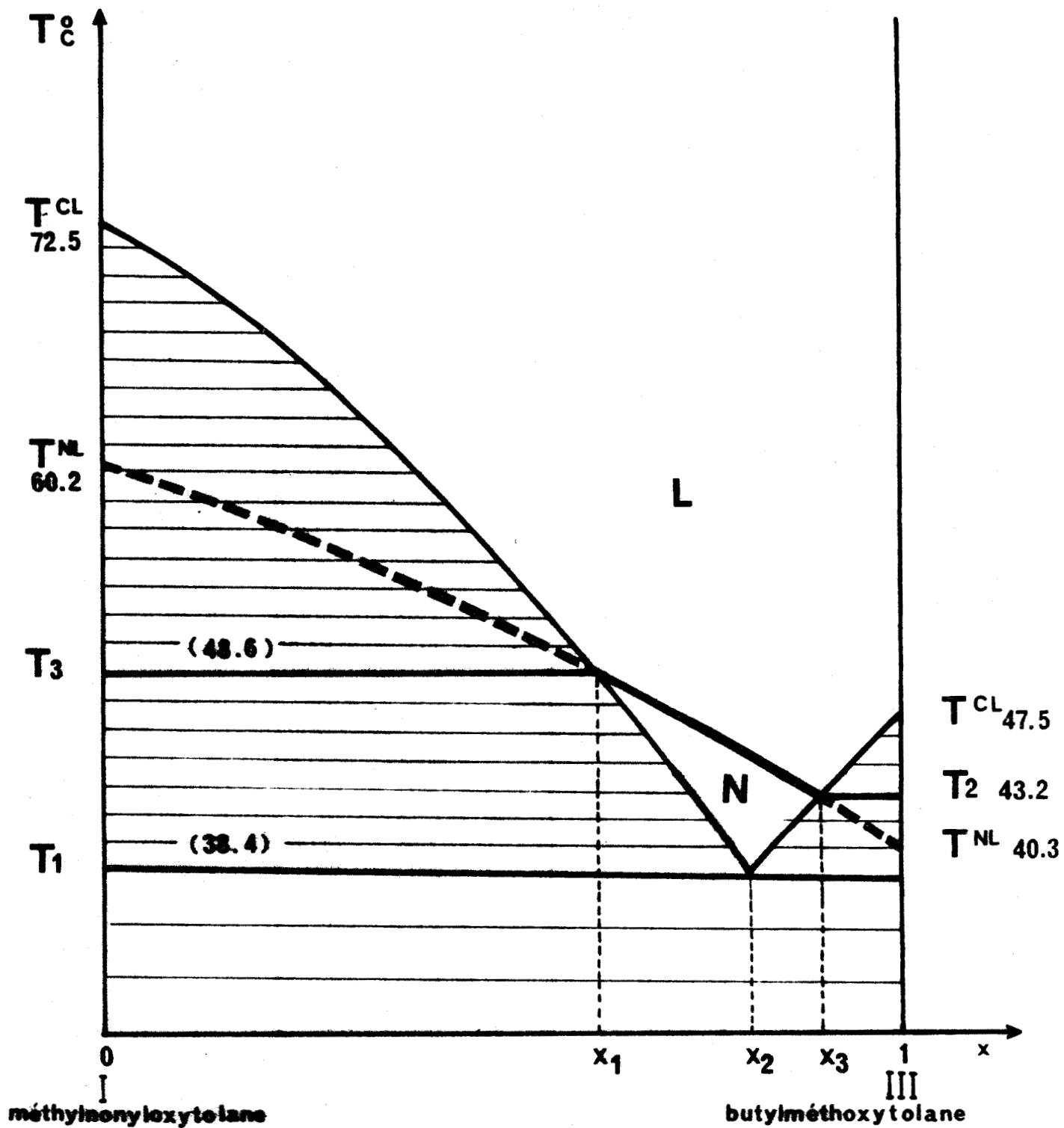
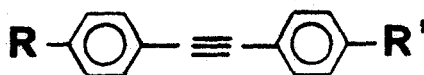


Figure - 55 - : Diagramme de phase (calculé) des mélanges du méthylnonyloxytolane (I) avec le butylméthoxytolane (III).
Existence d'une phase nématique intermédiaire stable.



n°	R	R'	T ^{CN} ou T ^{CL} °C	ΔH ^{CN} ou ΔH ^{CL} k-cal mol	T ^{NL} °C	ΔH ^{NL} k-cal mol
I	C H ₃	n C ₉ H ₁₉ O	72,5	11,2		
II	C H ₃ O	n C ₃ H ₇	66	5,0	[61]	[0,15]
III	C H ₃ O	n C ₄ H ₉	47,5	4,10		
IV	C H ₃ O	n C ₅ H ₁₁	43	4,2	55	0,14
V	C H ₃ O	n C ₆ H ₁₃	39	6,2	42	0,11
VI	C H ₃ O	n C ₇ H ₁₅	39	5,1	54	0,12
VII	C H ₃ O	n C ₉ H ₁₉	41	7,45	53,5	0,21
VIII	C ₂ H ₅	n C ₈ H ₁₇ O	76	9,9	[65]	[0,16]
IX	C ₂ H ₅ O	n C ₃ H ₇	90	4,9	98,5	0,27
X	C ₂ H ₅ O	n C ₈ H ₁₇	47,5	4,1	73,5	0,22
XI	n C ₃ H ₇	n C ₆ H ₁₈ O	59,5	5,6	75,5	0,25
XII	n C ₃ H ₇	n C ₇ H ₁₅ O	48	5,6	70,5	0,22
XIII	n C ₃ H ₇ O	n C ₇ H ₁₅	41	5,4	63	0,22
XIV	n C ₄ H ₉ O	n C ₆ H ₁₃	46,5	3,7	69,5	0,18
XV	n C ₅ H ₁₁	n C ₅ H ₁₁ O	48,5	3,8	68,5	0,19
XVI	n C ₅ H ₁₁	iso C ₅ H ₁₁ O	58,5	5,3	[49]	[0,18]

TABLEAU I : Transitions des p-alcoyle-p'-alcoxy-tolanes de formule :



(d'après Malthète et al. [18])

(Les transitions conduisant à une phase métastable sont indiquées entre crochets).



Tolane non nématique	Tolane nématique	T ₁ °C	ΔT ₁ °C	T ₂ °C	ΔT ₂ °C
I	VI	33,7	1	57,9	0,6
	X	38,3	0,6	64	0,2
III	VII	20,5	0,5	42,2	0,2
	XII	20,4	1	43,5	0,6

a) Mesures (Méthode de Kofler)

Préparation	ΔH ^{NL}		ΔH ^{CN}		T ^{NL}		T ^{CN}	
		k cal mole		k cal mole		°C		°C
I + VI	0,31	+1,8	10,89	+0,01	59,5	+0,8	72,9	+3,3
		-0,01		-1,8		-2,0		-0,1
I + X	0,34	+0,7	10,86	+0,01	60,9	+2,4	72,9	+0,7
		-0,01		-0,7		-0,1		-0,1
III + VII	0,17	+0,4	3,93	+0,01	40,7	+1	47,8	+0,4
		-0,01		-0,4		-0,1		-0,1
III + XII	0,16	+0,3	3,94	+0,01	40	+1,6	47,8	+0,6
		-0,01		-0,3		-0,1		-0,1

b) Caractéristiques des transitions virtuelles

TABLEAU II : Détermination des caractéristiques des transitions virtuelles du méthylonyloxytolane (I) et du butylméthoxytolane (III).



ANNEXE I

---.---.---.---

ETUDE DES COURBES DE SOLUBILITE :

---.---.---.---.---.---.---.---.---.---.---

Les variations de la solubilité du corps I pur à l'état α dans une phase β parfaite, en fonction de la température, sont représentées par $\exp (\lambda_{I}^{\alpha\beta} (T))$, avec :

$$\lambda_{I}^{\alpha\beta} (T) = \frac{\Delta H_{I}^{\alpha\beta}}{R} \left(\frac{1}{T_{I}^{\alpha\beta}} - \frac{1}{T} \right)$$

où :

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

R : constante des gaz parfaits

$T_{I}^{\alpha\beta}$: température de transition de l'état α à l'état β du corps I pur.

La fonction $\exp (\lambda_{I}^{\alpha\beta} (T))$ est une fonction monotone croissante de T dans l'intervalle $|0, +\infty|$. Elle est bornée inférieurement par 0, supérieurement par $\lambda = \exp (\Delta H_{I}^{\alpha\beta} / RT_{I}^{\alpha\beta}) > 1$, et présente un point d'inflexion pour $T = \Delta H_{I}^{\alpha\beta} / 2R$, (figure A.I.1). Son allure est donnée pour $T_{I}^{\alpha\beta} = 350^{\circ} K$ et pour différentes valeurs de $\Delta H_{I}^{\alpha\beta}$ (figure A.I.2).

	X prévu	T prévue	T mesure
1	0,17	38,4° C	38,3° C
2	0,09	43,2° C	43° C
3	0,31	48,6° C	45,3° C

(X = fraction molaire de butylméthoxytolane)

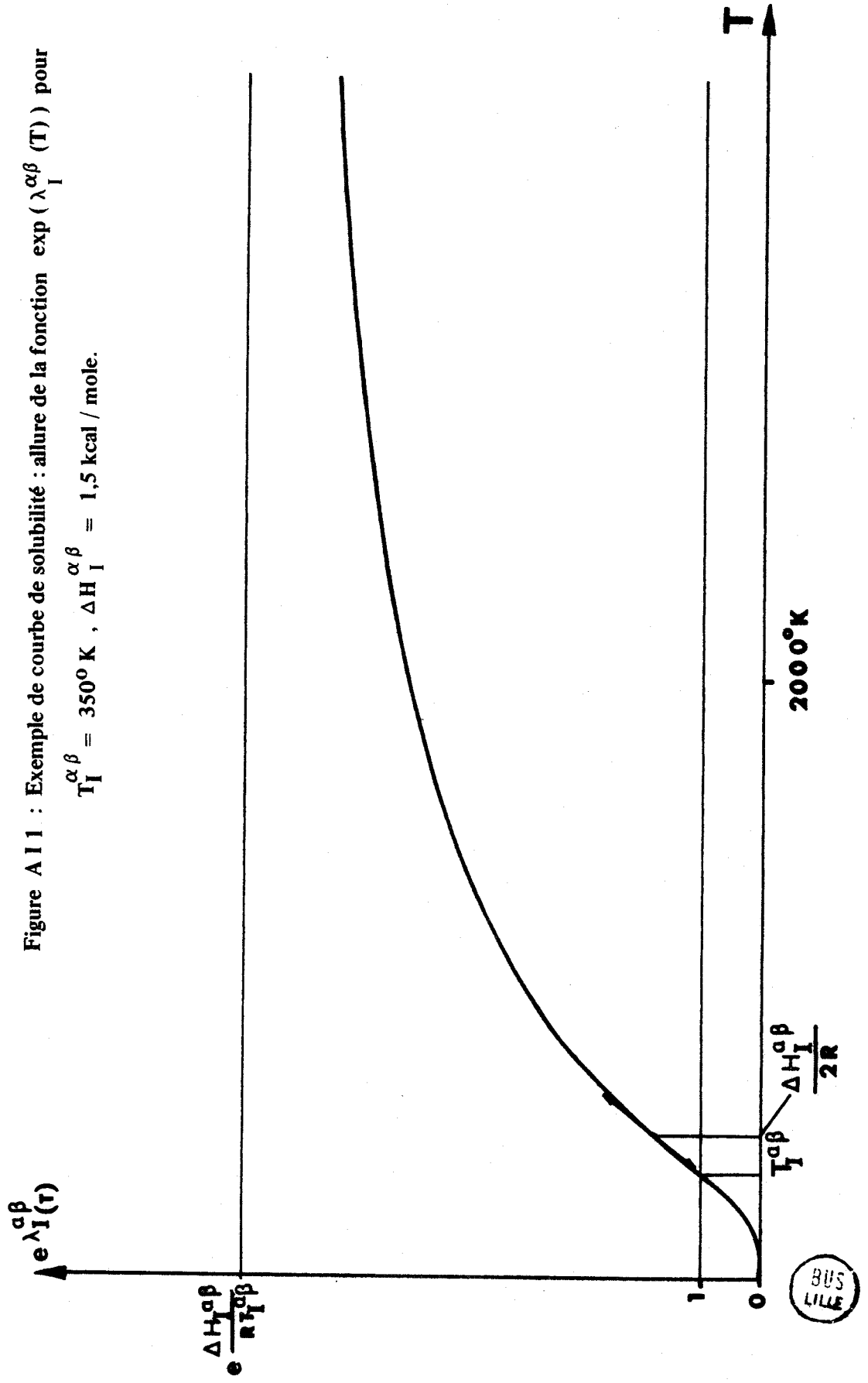
TABLEAU III : limites d'existence de la phase mésomorphe dans le mélange butylméthoxytolane-méthylonyloxytolane (cf figure - 55 -)

Tolane non nématique	Tolane nématique	T ₁ (°C)		T ₂ (°C)	
		prévue	mesurée	prévue	mesurée
III	IV	14,3	22	41,6	41,9
I	VII	34,7	35,5	57,6	54,3
III	X	16,0	16,8	43,0	43,2
I	XII	40,3	37,8	65,6	64,3
I	XIII	33,5	33,0	61,5	62,2
III	XIII	12,6	16 ± 5	43,4	42,7

TABLEAU IV : Vérification de la validité de la méthode de prévision, dans le cas des diagrammes hypermésomorphogènes.



Figure A11 : Exemple de courbe de solubilité : allure de la fonction $\exp(\lambda_I^{\alpha\beta}(T))$ pour $T_I^{\alpha\beta} = 350^\circ\text{K}$, $\Delta H_I^{\alpha\beta} = 1,5 \text{ kcal / mole}$.



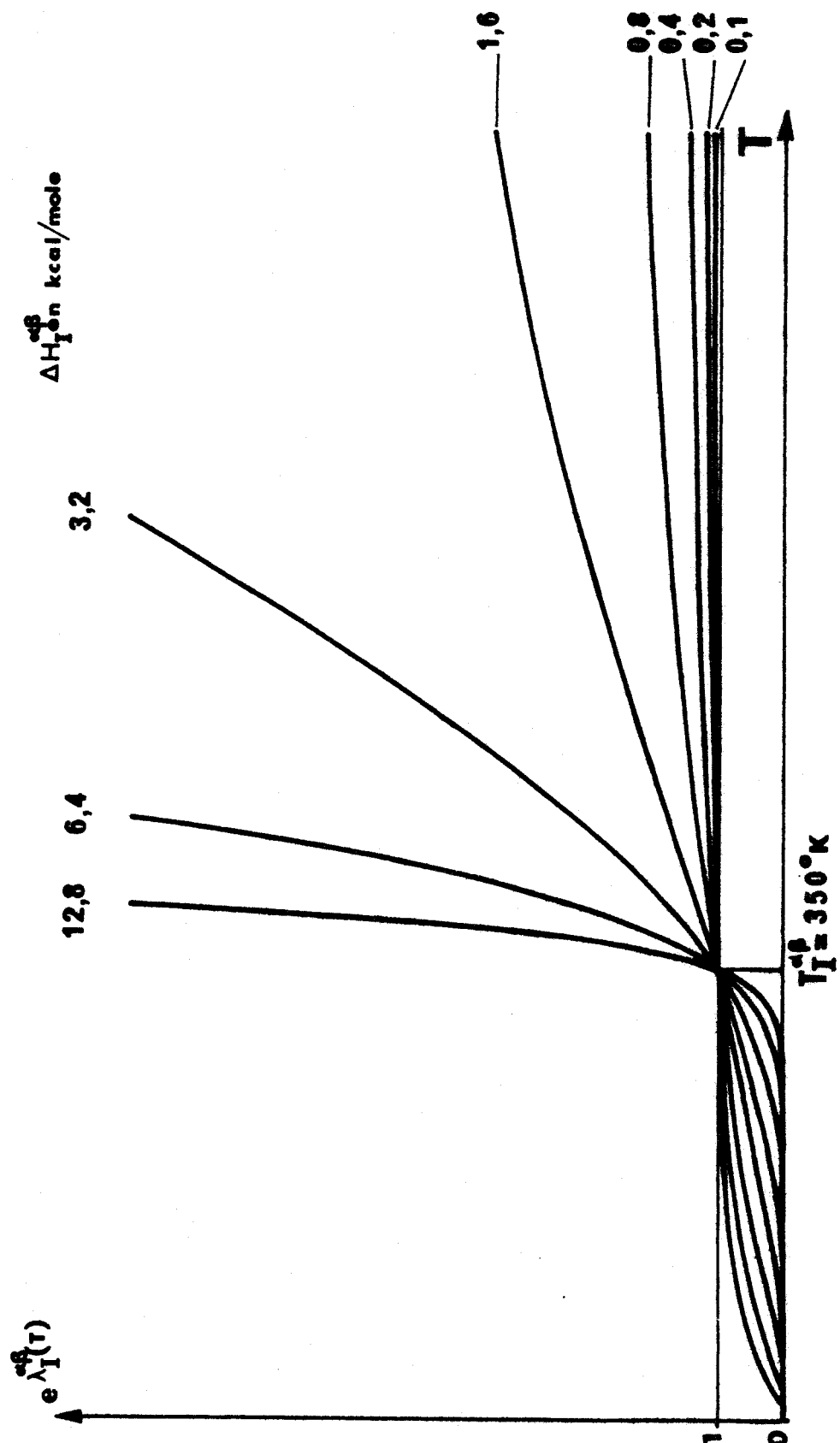


Figure A I 2 : Variation de la courbe de solubilité avec l'enthalpie de transition $\Delta H_I^{\alpha\beta}$



ANNEXE II

.....

ETUDE DES COURBES DE SOLUBILITE RELATIVE

.....

A la température T, la solubilité relative du corps I à l'état α dans des solutions γ et β parfaites est donnée par la quantité :

$$\psi_I^{\alpha\beta\gamma}(T) = \frac{1 - \exp(\lambda_I^{\alpha\gamma}(T))}{1 - \exp(\lambda_I^{\alpha\beta}(T))}$$

1°) : $T_I^{\alpha\gamma} > T_I^{\alpha\beta}$

Tableau de variations :

T	0	$T_I^{\alpha\beta}$	$T_I^{\alpha\gamma}$	$T_I^{\beta\gamma}$	$+\infty$
$\psi_I^{\alpha\beta\gamma}(T)$	1	+	+	$-\infty$	- 0 + 1 + L

La courbe correspondante est donnée sur les figures (A.II.1a) a pour $0^\circ \text{ K} < T < 1000^\circ \text{ K}$, et (A.II.1b) pour $270^\circ \text{ K} < T < 470^\circ \text{ K}$. Dans les deux cas, les valeurs utilisées pour le tracé sont : $T_I^{\alpha\beta} = 375^\circ \text{ K}$, $\Delta H^{\alpha\beta} = 5,97 \text{ kcal/mole}$; $T_I^{\beta\gamma} = 385^\circ \text{ K}$, $\Delta H_I^{\beta\gamma} = 0,41 \text{ kcal/mole}$. Elles correspondent aux transitions $C \rightleftharpoons N$ et $N \rightleftharpoons L$ du 4-n-butoxy-4'-n-hexyloxytolane, qui présente une phase nématique stable à l'état pur.

2°) : $T_I^{\alpha\gamma} < T_I^{\alpha\beta}$

Tableau de variations :

T	0	$T_I^{\beta\gamma}$	$T_I^{\alpha\gamma}$	$T_I^{\alpha\beta}$	$+\infty$
$\psi_I^{\alpha\beta\gamma}(T)$	1	+	1 +	0 - - ∞	+ ∞ + L

D'après le théorème de ROLLE, il existe un extremum entre $T = 0$ et $T = T_I^{\beta\gamma}$. Une étude mathématique rigoureuse, non reproduite ici, montre qu'il s'agit d'un maximum dont la valeur est inférieure à $(\Delta H_I^{\alpha\gamma}/\Delta H_I^{\alpha\beta})$, et qu'il existe, pour $T > T_I^{\alpha\beta}$, un minimum dont la valeur est supérieure à $(\Delta H_I^{\alpha\gamma}/\Delta H_I^{\alpha\beta})$. La courbe $\psi_I^{\alpha\beta\gamma}(T)$ a l'allure des figures (A.II.2a) ($0^\circ \text{ K} < T < 1000^\circ \text{ K}$) et (A.II.2b) ($313^\circ \text{ K} < T < 393^\circ \text{ K}$). Les valeurs utilisées pour le tracé sont : $T_I^{\alpha\gamma} = 364^\circ \text{ K}$, $\Delta H_I^{\alpha\gamma} = 13,3$ kcal/mole ; $T_I^{\beta\gamma} = 358^\circ \text{ K}$, $\Delta H_I^{\beta\gamma} = 0,87$ kcal/mole. Elles correspondent aux transitions $C \rightleftharpoons L$ et $N \rightleftharpoons L$ du 4-méthoxy-4'-undécyloxy-tolane, qui présente une phase nématique métastable à l'état pur.

Dans les deux cas qui viennent d'être étudiés, la valeur limite L de $\psi_I^{\alpha\beta\gamma}(T)$ est :

$$1 < L = \frac{1 - \exp(\Delta H_I^{\alpha\gamma}/RT_I^{\alpha\gamma})}{1 - \exp(\Delta H_I^{\alpha\beta}/RT_I^{\alpha\beta})} < \frac{\Delta H_I^{\alpha\gamma}}{\Delta H_I^{\alpha\beta}} \times \frac{T_I^{\alpha\beta}}{T_I^{\alpha\gamma}}$$

Sur les figures (A.II.2a et b), la valeur correspondante est hors des limites de l'épure.

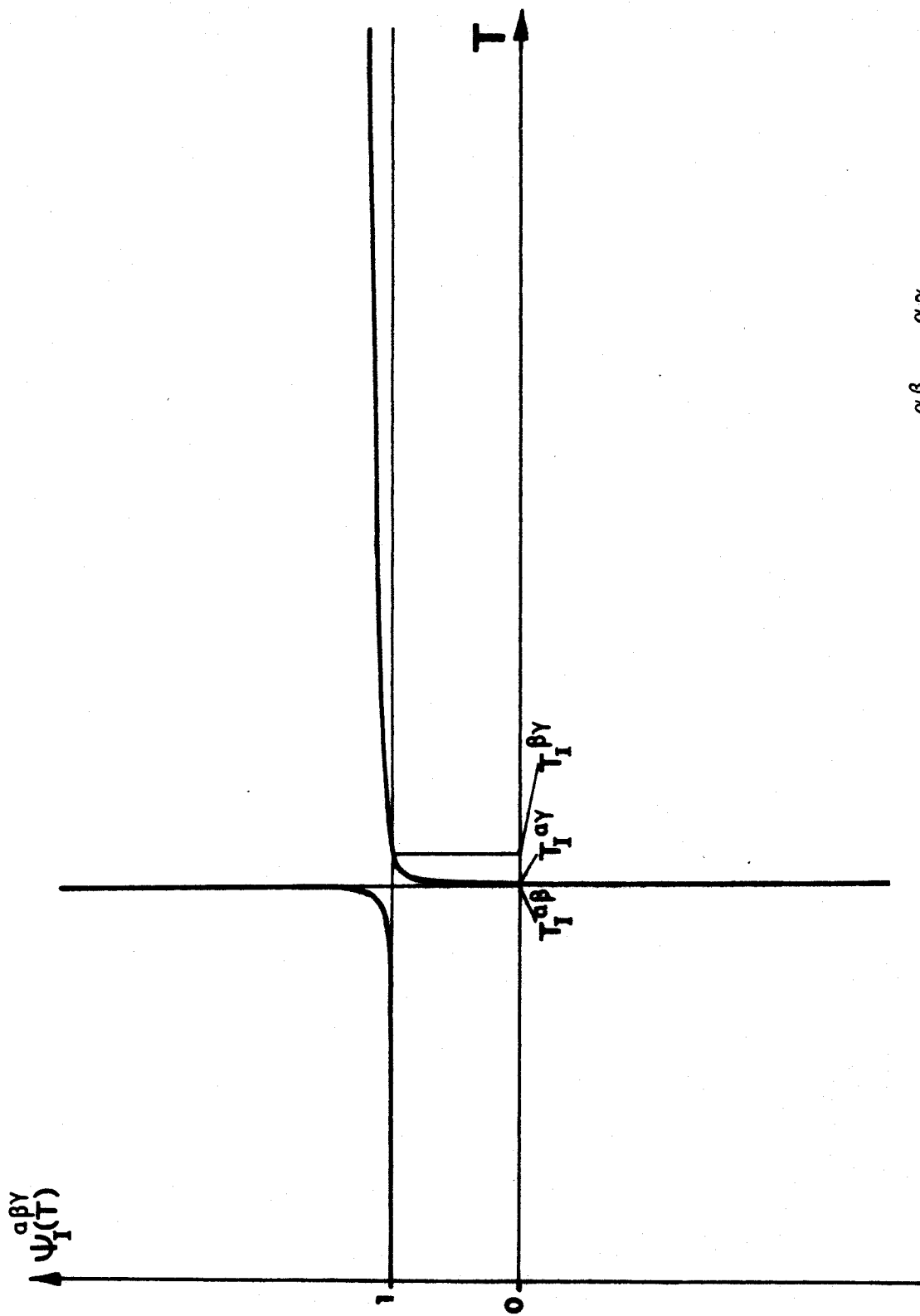


Figure A II 1a : Allure de la courbe de solubilité relative pour $T_I^{\alpha\beta} < T_I^{\alpha\gamma}$,

$0^\circ \text{K} < T < 1000^\circ \text{K}$.



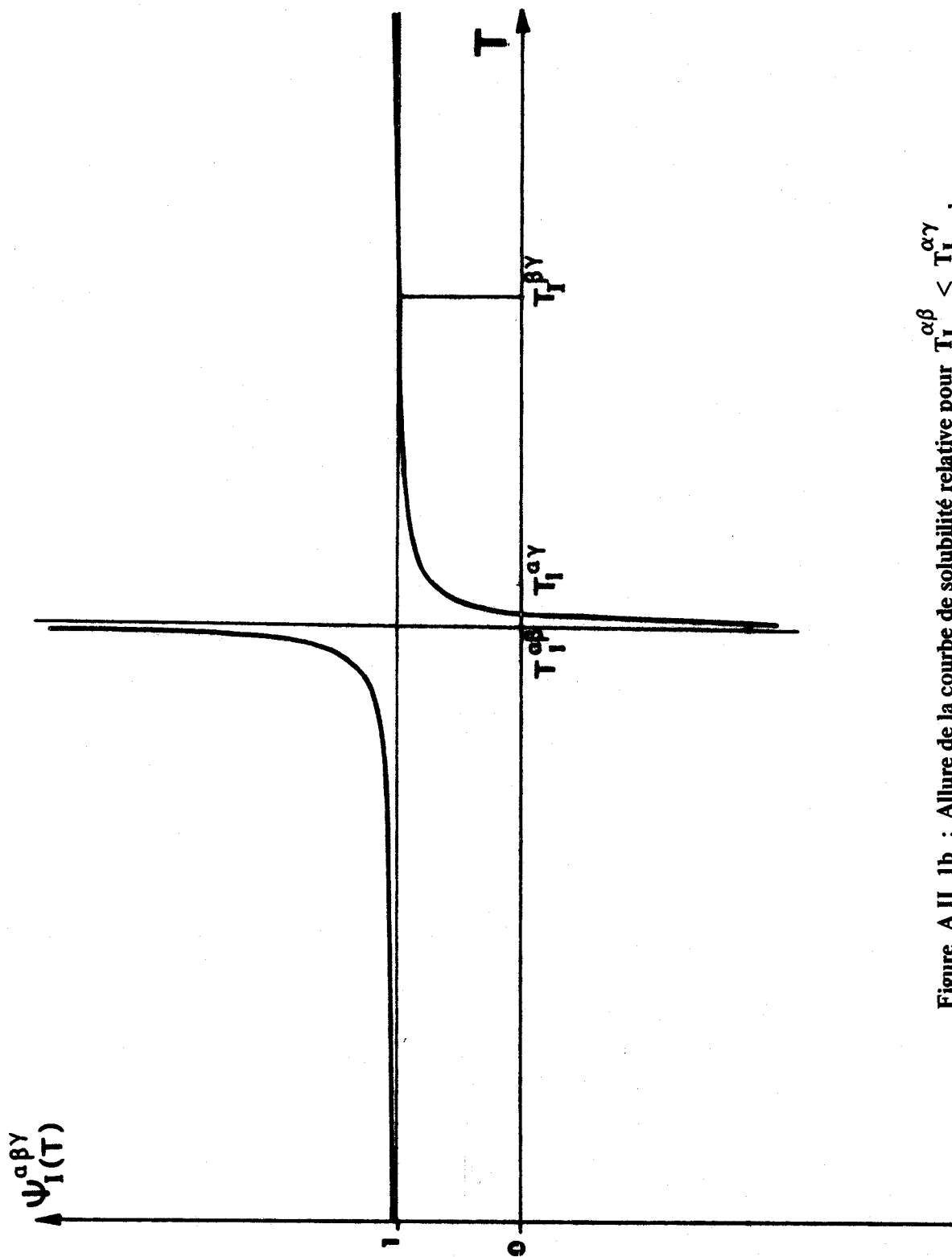


Figure A II 1b : Allure de la courbe de solubilité relative pour $T_I^{\alpha\beta} < T_I^{\alpha\gamma}$.

$270^\circ \text{ K} < T < 470^\circ \text{ K}$.

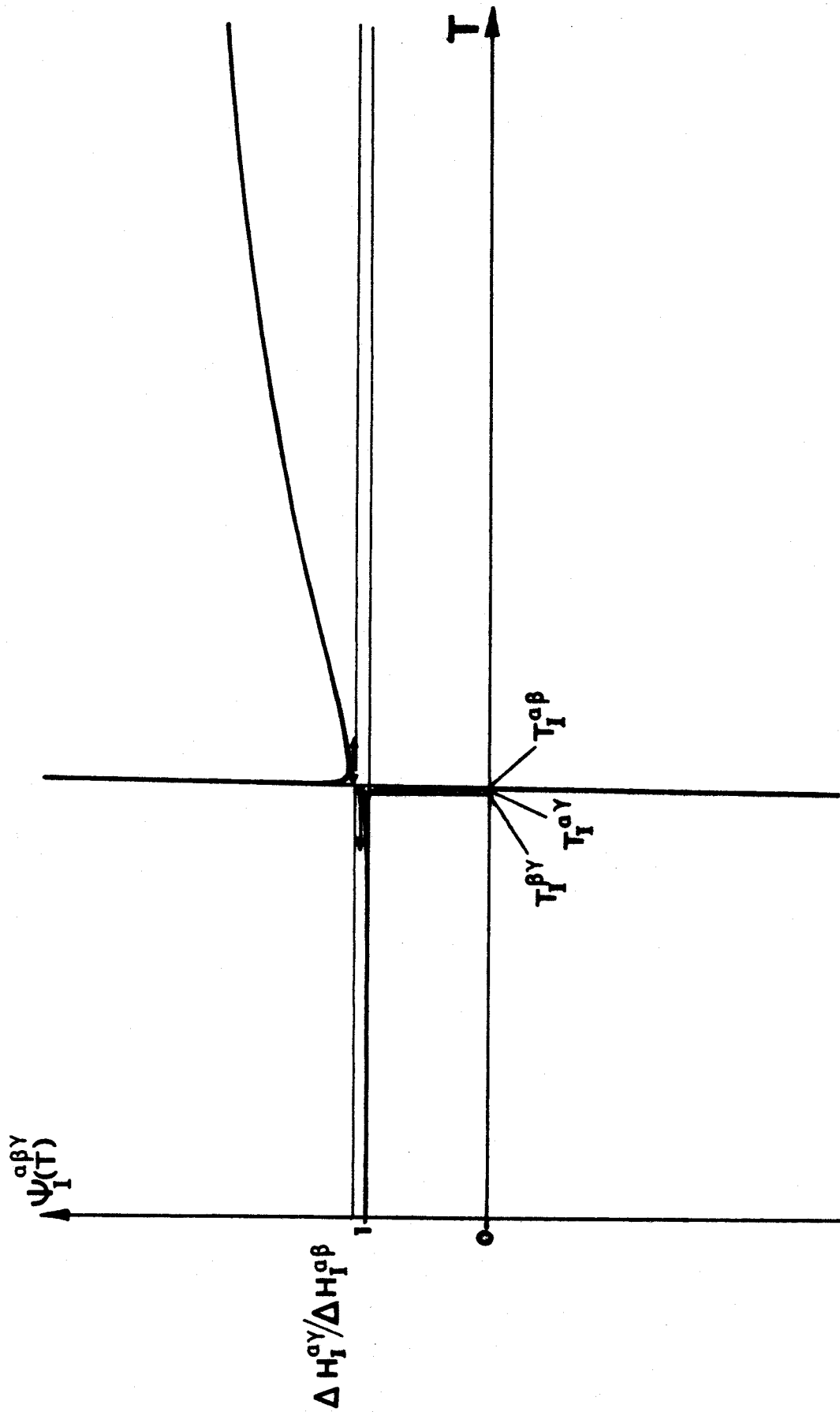


Figure A II 2a : Allure de la courbe de solubilité relative pour $T_I^{\alpha\beta} > T_I^{\alpha\gamma}$,
 $0^\circ \text{K} \leq T \leq 10000^\circ \text{K}$.



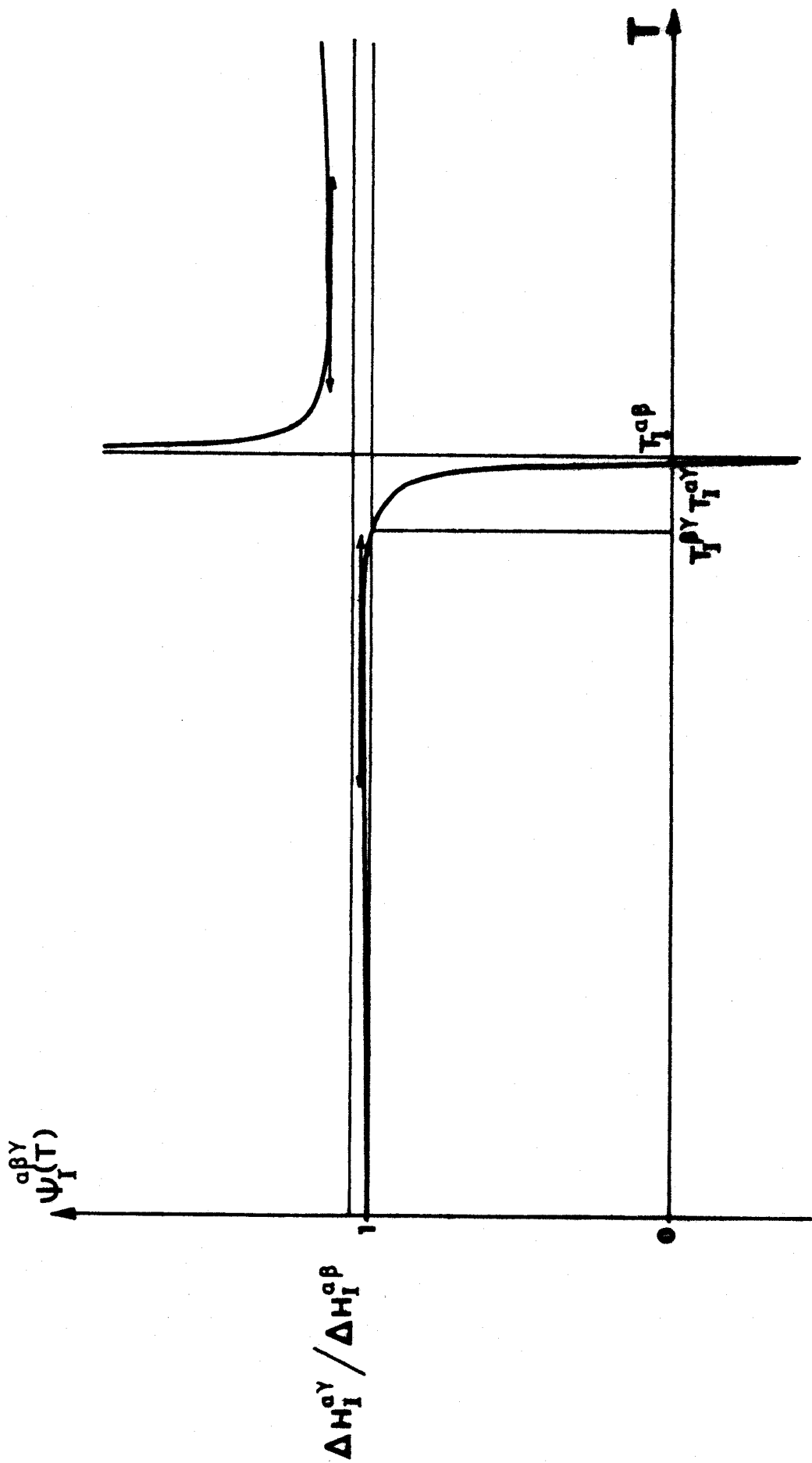


Figure A II 2b : Allure de la courbe de solubilité relative pour $T_I^{\alpha\beta} > T_I^{\alpha\gamma}$.

$313^{\circ}\text{K} < T < 393^{\circ}\text{K}$



RECHERCHE GRAPHIQUE DES TEMPERATURES D'EQUILIBRE
DES CRISTAUX D'UN CORPS PUR AVEC DEUX SOLUTIONS PARFAITES

Ces températures d'équilibre sont solutions de l'équation :

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

où l'indice α représente la phase solide. Les solutions de cette équation n'ont a priori de sens physique que si elles appartiennent à l'intervalle $[T_J^{\beta\gamma}, T_I^{\beta\gamma}]$.

$$1^\circ) T_J^{\beta\gamma} < T_I^{\alpha\beta} < T_I^{\beta\gamma} :$$

Les solutions, quand elles existent, sont au nombre de deux (figure A.III.1). Elles vérifient :

$$T_J^{\beta\gamma} < T_i < T_j < T_I^{\alpha\beta}$$

$$2^\circ) T_I^{\beta\gamma} < T_I^{\alpha\beta}$$

$$a) T_I^{\beta\gamma} < T_J^{\beta\gamma} \quad (\text{figure A.III.2a})$$

Il existe toujours une solution T_i et une seule, telle que :

$$T_I^{\alpha\beta} < T_i < T_J^{\beta\gamma}$$

$$b) T_J^{\beta\gamma} < T_I^{\beta\gamma}$$

En général, il existe une solution unique T_j , et :

$$T_J^{\beta\gamma} < T_j < T_I^{\beta\gamma} \quad (\text{figure A.III.2b})$$

Si le maximum de la courbe de solubilité relative est très prononcé, il peut exister trois solutions (figure A.III.3).

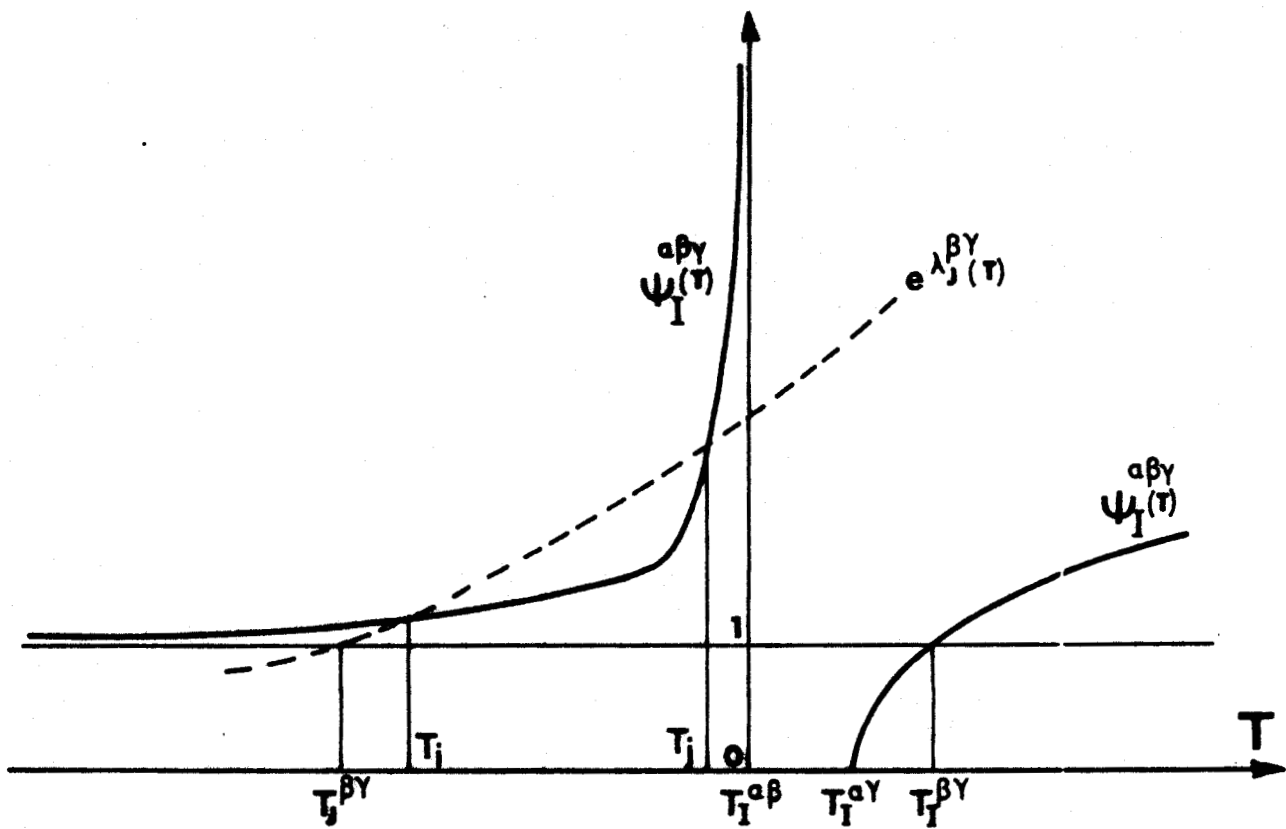


Figure A III 1 : Températures d'équilibre d'un corps I à l'état α avec deux solutions binaires parfaites β et γ , quand la phase β du corps I est stable à l'état pur.

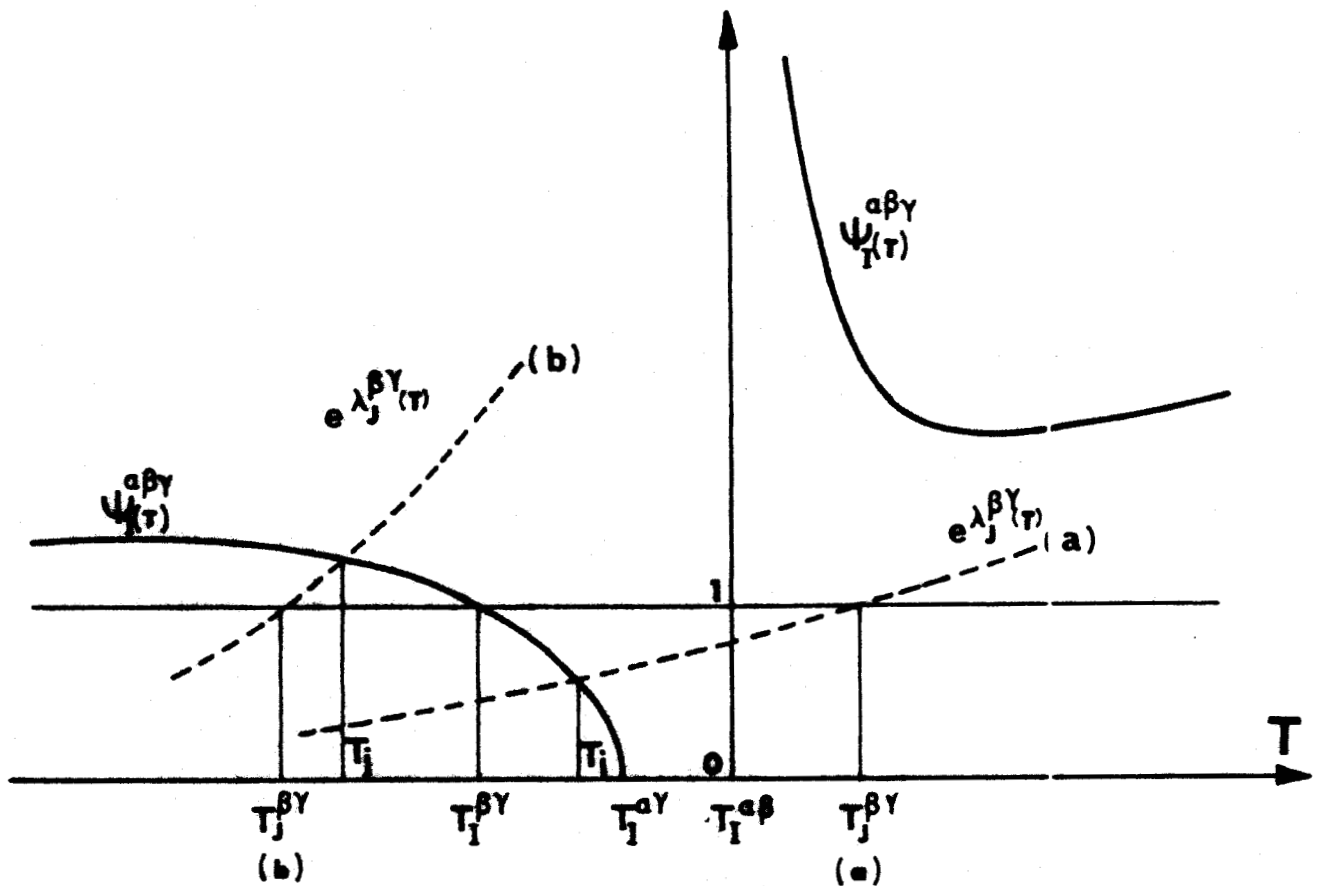


Figure A III 2 : Températures d'équilibre d'un corps I à l'état α avec deux solutions binaires parfaites β et γ , quand la phase β du corps I n'est pas stable à l'état pur.

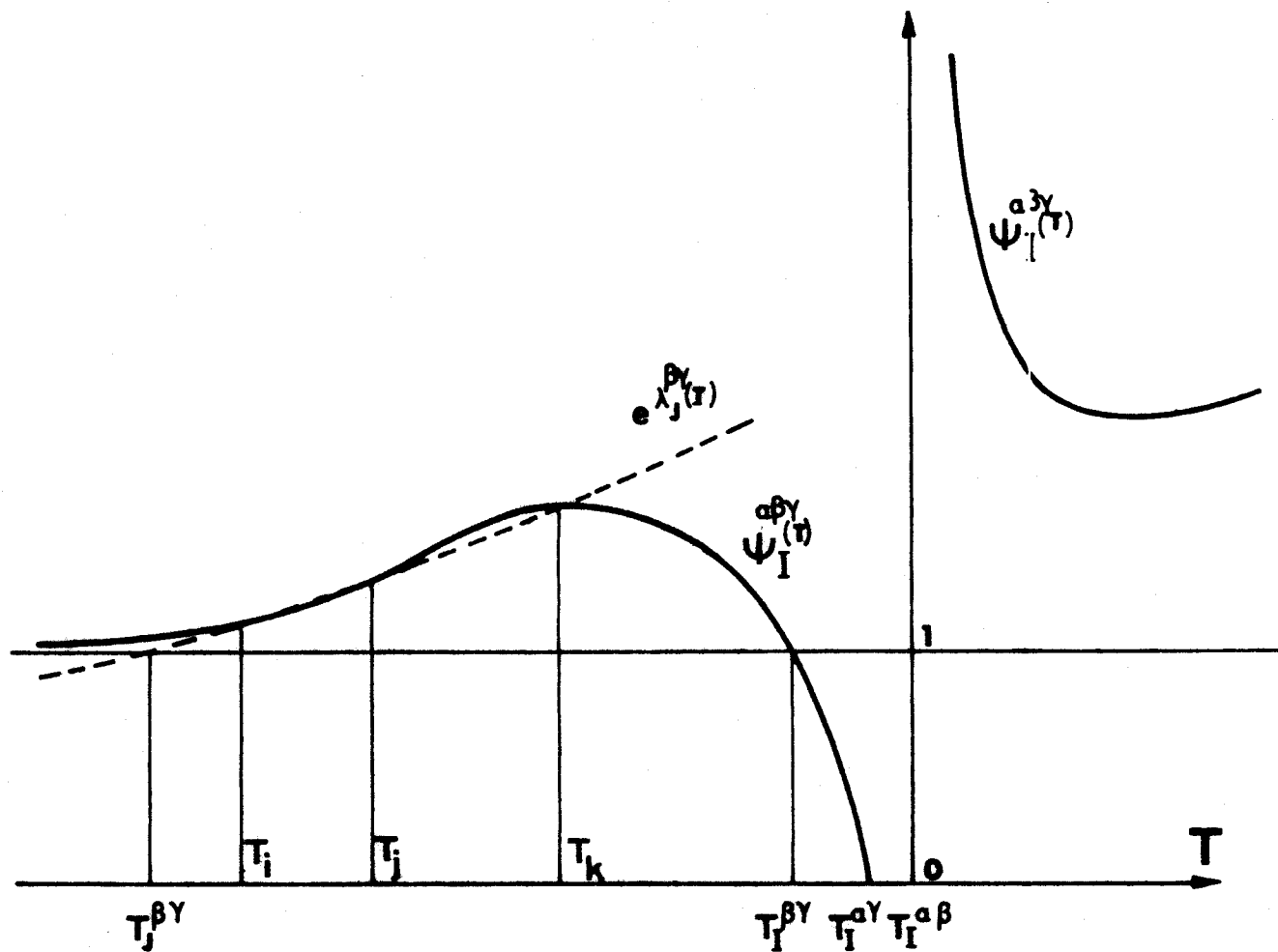


Figure A III 3 : Températures d'équilibre d'un corps I à l'état α avec deux solutions binaires parfaites β et γ , quand la phase β du corps I n'est pas stable à l'état pur : cas où il existe trois solutions.

ANNEXE IV

—

RECHERCHE GRAPHIQUE DES TEMPERATURES D'EQUILIBRE

DE TROIS SOLUTIONS PARFAITES

—

Quand deux corps I et J forment, à une température donnée, trois solutions parfaites α , β et γ en équilibre, leurs solubilités relatives sont égales :

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

Les solutions de cette équation qui ont un sens physique appartiennent à l'intervalle :

$$\left[T_I^{\alpha\beta}, T_J^{\alpha\beta} \right] \cap \left[T_I^{\alpha\gamma}, T_J^{\alpha\gamma} \right] \cap \left[T_I^{\beta\gamma}, T_J^{\beta\gamma} \right]$$

$$I : T_I^{\alpha\beta} < T_I^{\alpha\gamma} < T_I^{\beta\gamma} ; T_J^{\alpha\beta} < T_J^{\alpha\gamma} < T_J^{\beta\gamma} :$$

Les corps I et J jouent des rôles symétriques ; soit arbitrairement : $T_I^{\alpha\beta} < T_J^{\alpha\beta}$. Il ne peut y avoir de solution que si $T_J^{\alpha\beta} > T_I^{\beta\gamma}$. Comme aucune des deux courbes de solubilité relative ne présente d'extrémum dans ce cas, les solutions, quand elles existent, sont au nombre de deux et vérifient :

$$T_I^{\beta\gamma} < T_i < T_j < T_J^{\alpha\beta} \quad (\text{figure A.IV.1})$$

$$II : T_I^{\alpha\beta} > T_I^{\alpha\gamma} > T_I^{\beta\gamma} ; T_J^{\alpha\beta} > T_J^{\alpha\gamma} > T_J^{\beta\gamma}$$

Les rôles joués par les corps I et J sont symétriques ; arbitrairement, soit $T_I^{\alpha\beta} < T_J^{\alpha\beta}$. Il ne peut y avoir de solution que si $T_J^{\beta\gamma} < T_I^{\alpha\beta}$. Une condition nécessaire, mais non suffisante, pour que les courbes de solubilité relative aient des intersections dans l'intervalle défini plus haut, est que la valeur du minimum de $\psi_I^{\alpha\beta\gamma}(T)$ soit inférieure à la valeur du maximum de $\psi_J^{\alpha\beta\gamma}(T)$. Il n'y aura donc pas a priori de solution si :

$$\frac{\Delta H_I^{\alpha\gamma}}{\Delta H_I^{\beta\gamma}} < \frac{\Delta H_J^{\alpha\gamma}}{\Delta H_J^{\beta\gamma}}$$

Quand il existe des solutions, elles sont au nombre de deux, et vérifient :

$$T_I^{\alpha\beta} < T_i < T_j < T_J^{\beta\gamma} \quad (\text{figure A.IV.2})$$

$$\text{III : } T_I^{\alpha\beta} < T_I^{\alpha\gamma} < T_I^{\beta\gamma} ; T_J^{\alpha\beta} > T_J^{\alpha\gamma} > T_J^{\beta\gamma}$$

$$1^\circ) T_I^{\alpha\beta} > T_J^{\alpha\beta} :$$

Il existe toujours au moins une solution T_i telle que : $\psi^{\alpha\beta\gamma}(T_i) > 1$ et que :

$$T_J^{\alpha\beta} < T_i < T_I^{\alpha\beta} \quad (\text{figure A.IV.3})$$

Il peut en exister trois (figure A.IV.4).

$$2^\circ) T_I^{\alpha\beta} < T_J^{\alpha\beta} :$$

$$\text{a) } T_J^{\alpha\gamma} < T_I^{\alpha\gamma} : (\text{figure A.IV.5})$$

il existe toujours une solution unique T_i telle que $\psi^{\alpha\beta\gamma}(T_i) < 0$ et que :

$$T_J^{\alpha\gamma} < T_i < T_I^{\alpha\gamma}$$

$$\text{b) } T_I^{\alpha\gamma} < T_J^{\alpha\gamma} :$$

$$1^\circ) T_J^{\beta\gamma} < T_I^{\beta\gamma} : (\text{figure A.IV.6})$$

il existe toujours une solution T_i et une seule, qui est telle que : $0 < \psi(T_i) < 1$ et que :

$$T_J^{\beta\gamma} < T_i < T_I^{\beta\gamma}$$

$$2^\circ) T_I^{\beta\gamma} < T_J^{\beta\gamma} :$$

il existe toujours au moins une solution T_i , telle que $\psi(T_i) > 1$, et que :

$$T_I^{\beta\gamma} < T_i < T_J^{\beta\gamma} \quad (\text{figure A.IV.7})$$

il peut également y avoir 3 solutions dans cet intervalle, (figure A.IV.8).

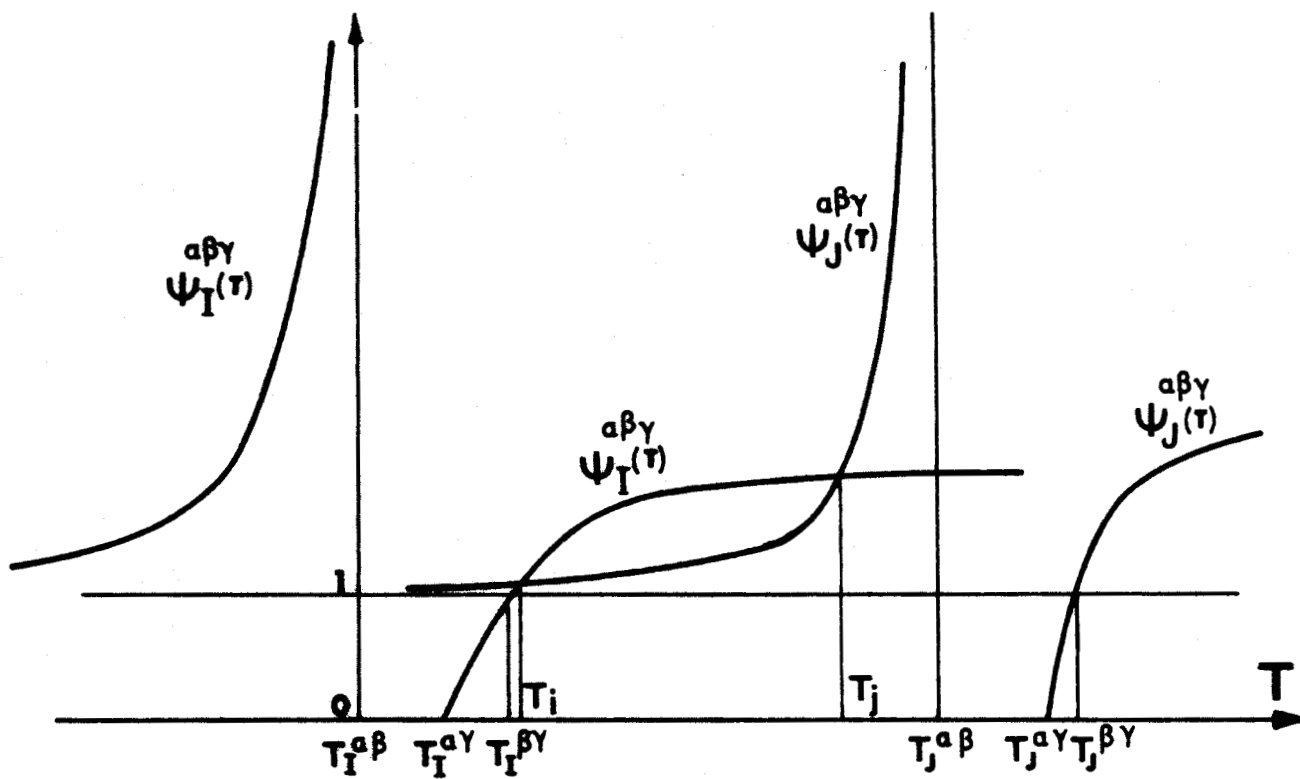


Figure A IV 1 : Températures d'équilibre de trois solutions binaires parfaites α , β et γ . quand les phases β des corps purs I et J sont stables.

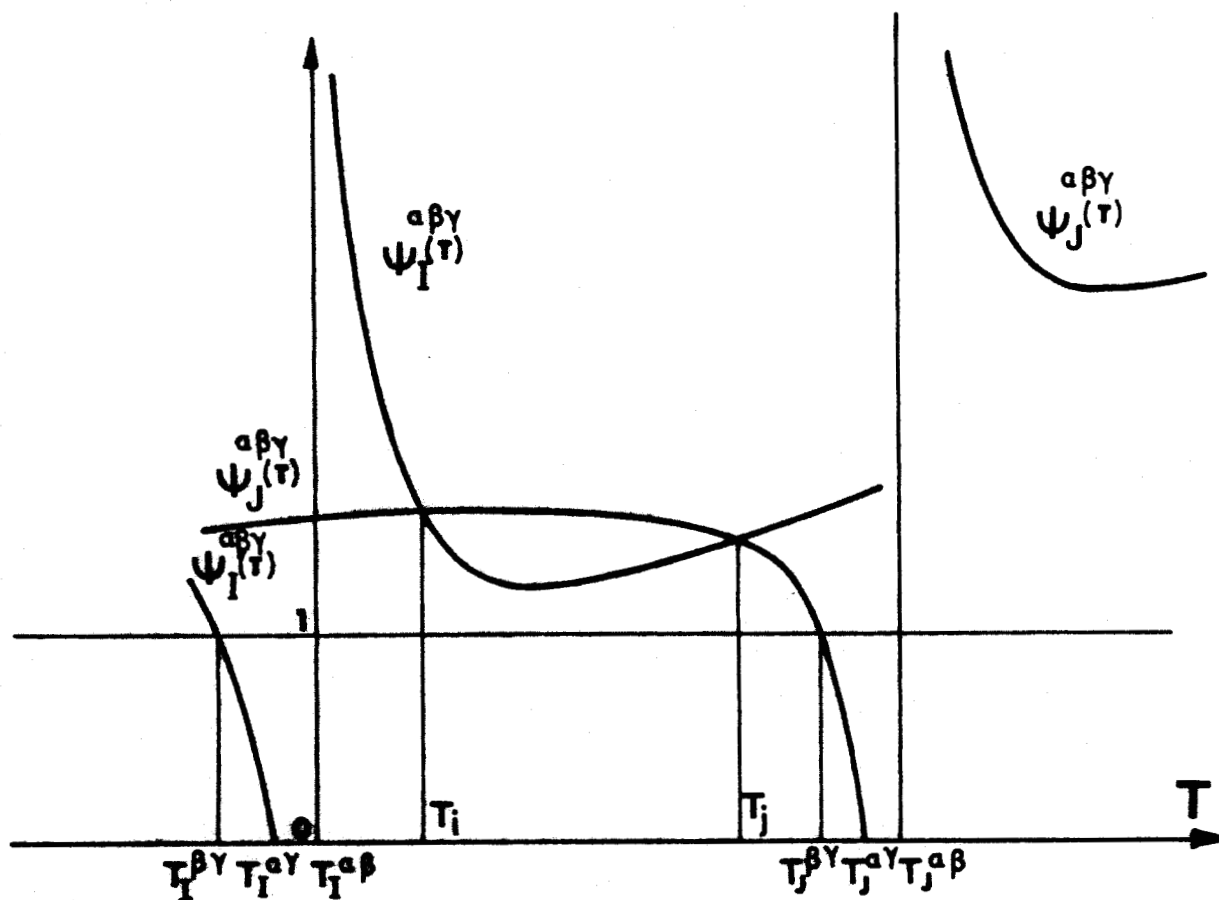


Figure A IV 2 : Températures d'équilibre de trois solutions binaires parfaites α , β et γ . quand les phases α et γ des corps purs I et J sont stables.

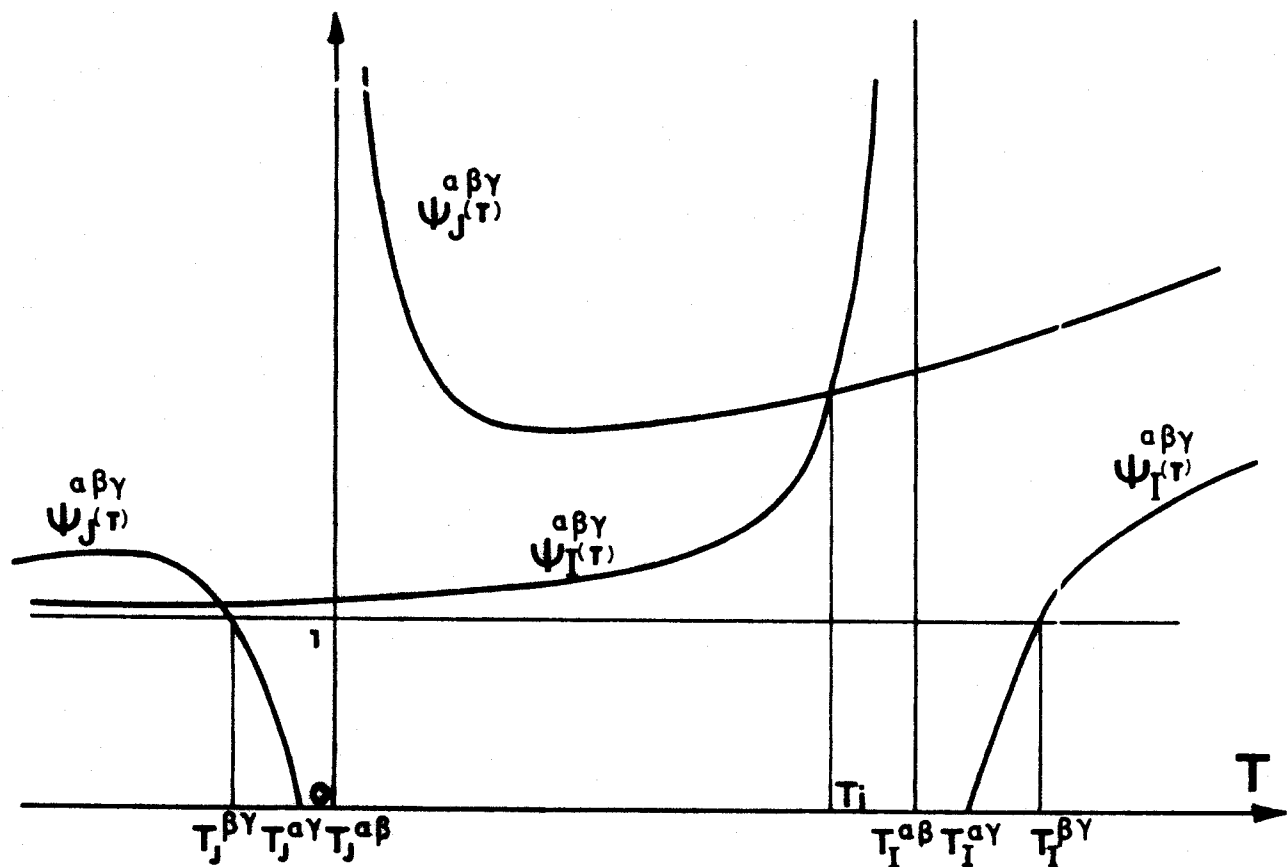


Figure A IV 3 : Températures d'équilibre de trois solutions binaires parfaites α , β et γ , quand les phases β du corps I, α et γ du corps J sont stables à l'état pur ;
 Cas où $T_J^{\alpha\beta} < T_I^{\alpha\beta}$.

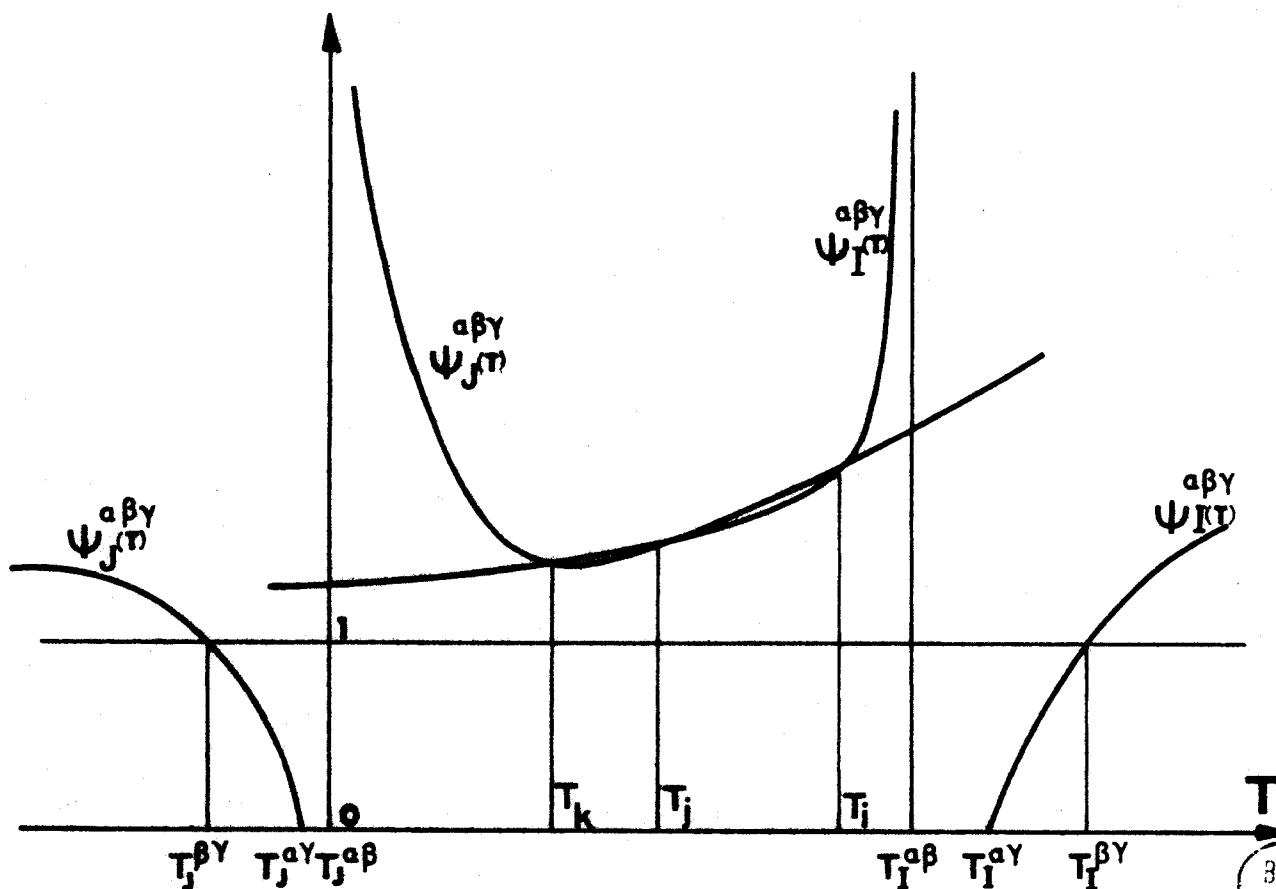


Figure A IV 4 : Températures d'équilibre de trois solutions binaires parfaites α , β et γ , quand les phases β du corps I, α et γ du corps J sont stables à l'état pur ;
 Cas où $T_J^{\alpha\beta} < T_I^{\alpha\beta}$, et où il existe trois solutions.

BUS
LILLE

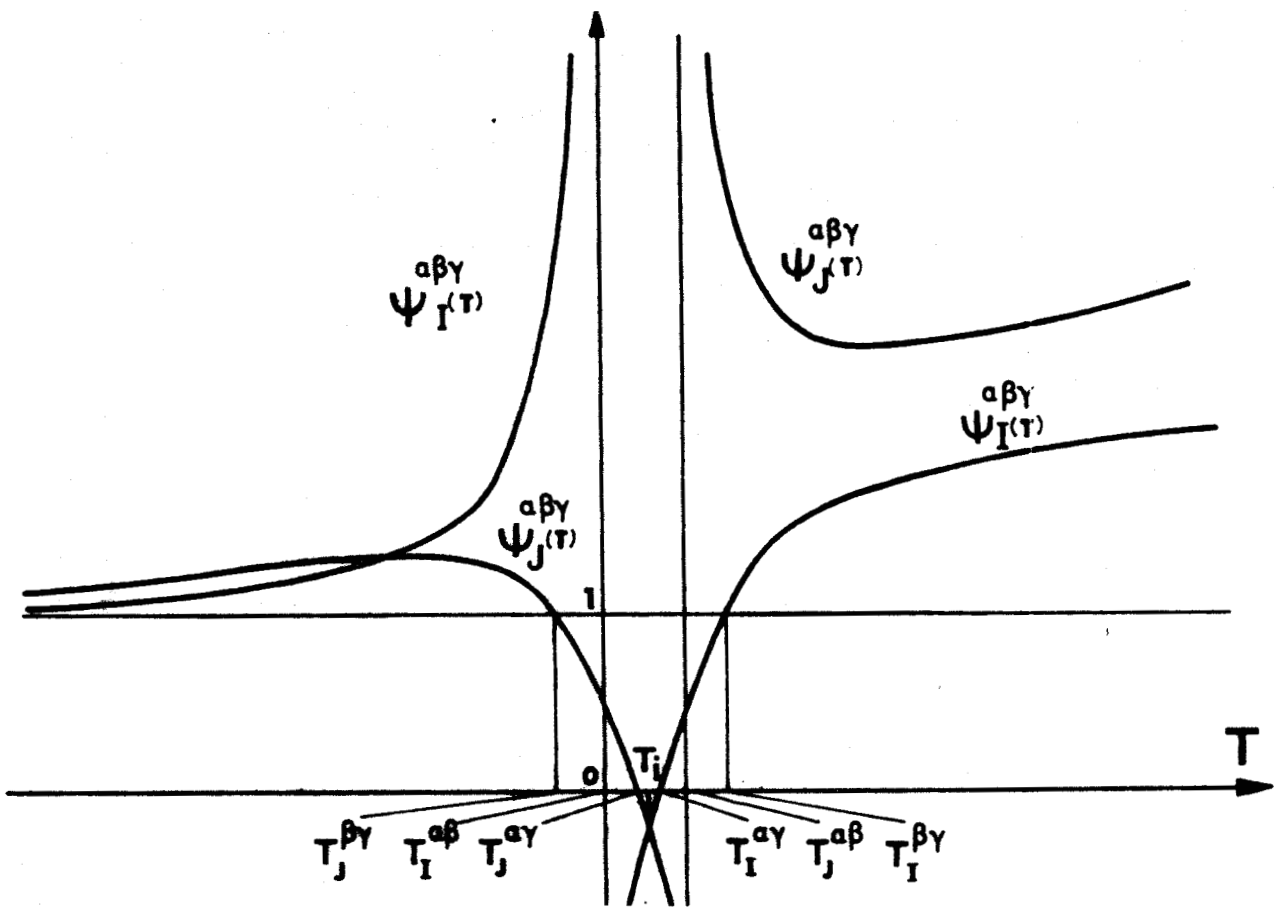


Figure A IV 5 : Températures d'équilibre de trois solutions binaires parfaites α , β et γ , quand les phases β du corps I, α et γ des corps J sont stables à l'état pur :

Cas où $T_I^{\alpha\beta} < T_I^{\alpha\gamma} < T_I^{\alpha\gamma} < T_I^{\alpha\beta}$

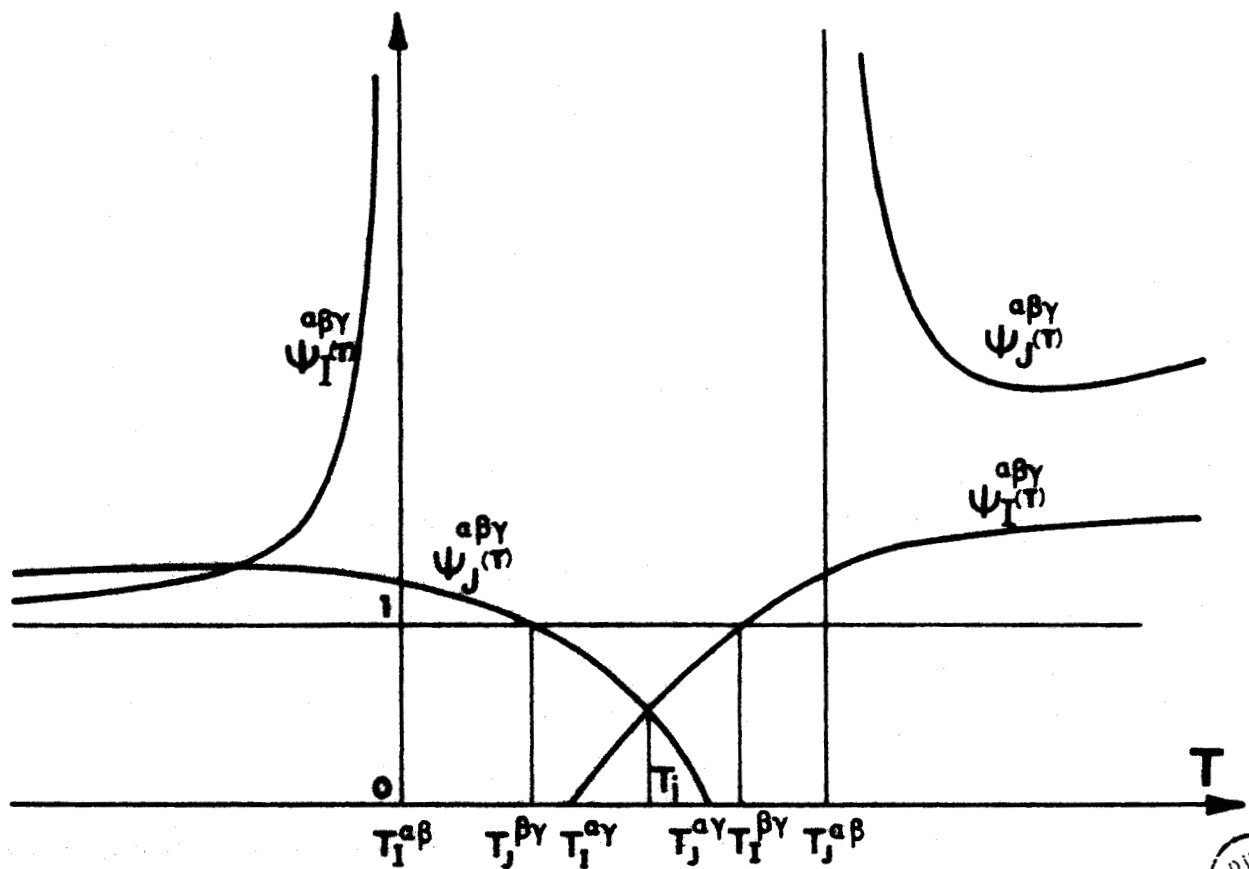


Figure A IV 6 : Températures d'équilibre de trois solutions binaires parfaites α , β et γ , quand les phases β du corps I, α et γ du corps J sont stables à l'état pur :

Cas où $T_J^{\beta\gamma} < T_I^{\alpha\gamma} < T_J^{\alpha\gamma} < T_I^{\beta\gamma}$



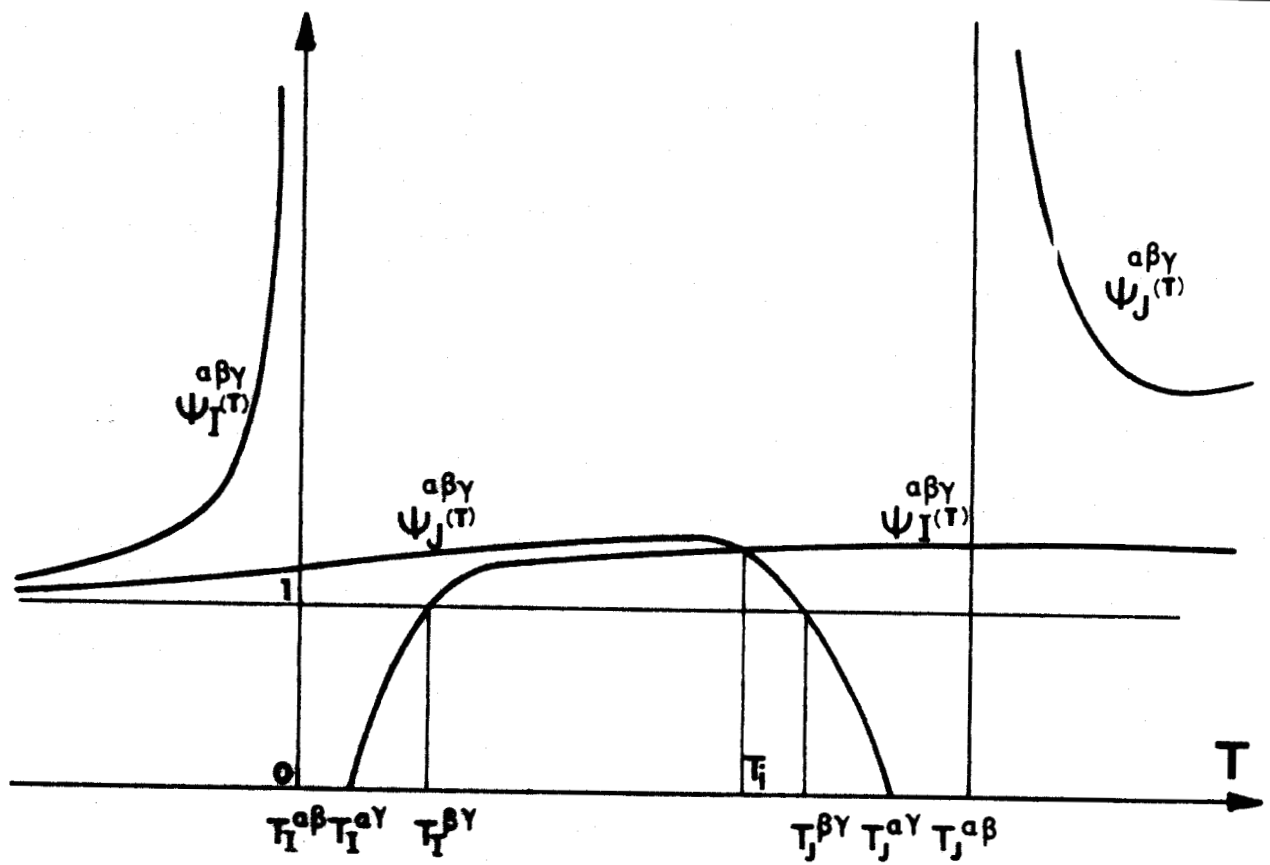


Figure A IV 7 : Températures d'équilibre de trois solutions binaires parfaites α , β et γ , quand les phases β du corps I, α et γ du corps J sont stables à l'état pur :
 Cas où $T_I^{\beta\gamma} < T_J^{\beta\gamma}$

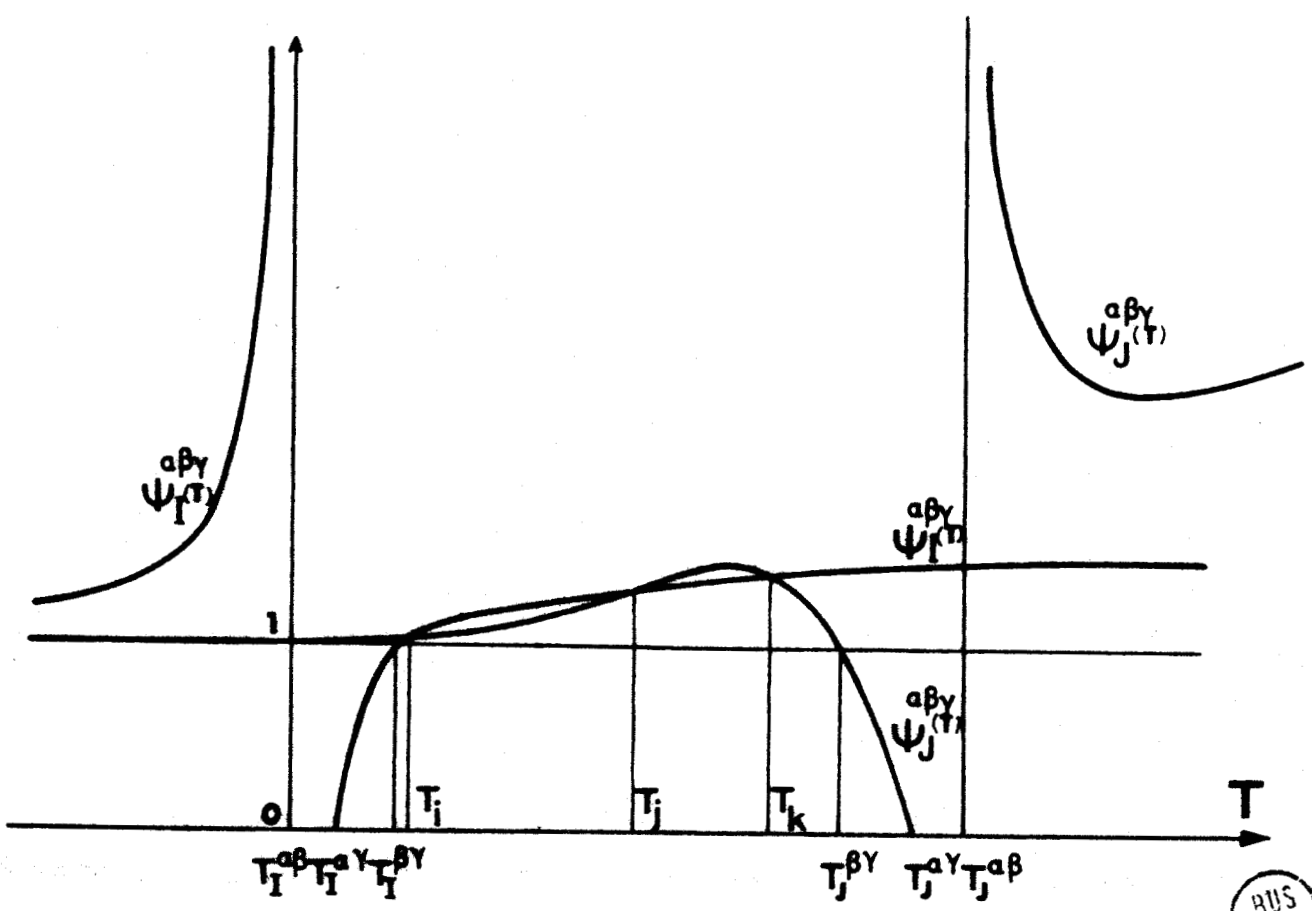


Figure A IV 8 : Températures d'équilibre de trois solutions binaires parfaites α , β et γ , quand les phases β du corps I, α et γ du corps J sont stables à l'état pur ;
 Cas où $T_I^{\beta\gamma} < T_J^{\beta\gamma}$, et où il existe trois solutions.

- -

FORME THEORIQUE DES PICS D'ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE
D'UN MELANGE DE DEUX CORPS DONT LE DIAGRAMME
DE PHASE EST UN DIAGRAMME A EUTECTIQUE

- -

1°) Rappels :

Si deux corps ne forment pas de solution solide et forment, à l'état liquide (ou mésomorphe) une solution parfaite, leur diagramme de phase est un diagramme à eutectique (figure A.V.1), (cf. Chapitre II). Les branches \widehat{ae} et \widehat{be} du diagramme sont des courbes de SCHRÖDER VAN LAAR :

$$\widehat{ae} : \quad \bar{x}_A = \exp \lambda_A^* (T) \quad (\text{A.V.1})$$

$$\widehat{be} : \quad \bar{x}_B = \exp \lambda_B^* (T) \quad (\text{A.V.2})$$

\bar{x}_A et \bar{x}_B sont les solubilités respectives des corps A et B dans la solution parfaite à la température T. Le point e a pour coordonnées T_E et E tels que :

$$\exp \lambda_A^* (T_E) + \exp \lambda_B^* (T_E) = 1 \quad (\text{A.V.3})$$

$$\exp \lambda_A^* (T_E) = E \quad (\text{A.V.4})$$

2°) Forme des pics :

Soit, à $T < T_E$, un mélange de cristaux de A et B, de composition C telle que :

$$C = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_A}{n} \quad (\text{A.V.5})$$

où : n_A = nombre de moles de A

n_B = nombre de moles de B

(A.V.5) peut aussi s'écrire :

$$n_A = n C \quad ; \quad n_B = n (1 - C)$$

A $T = T_E$, il y a fusion d'un mélange de composition E ; si $C > E$, le corps A est en excès, et il y a alors dans la phase liquide :

$$\begin{cases} n_B \text{ moles de B} \\ n_B \frac{E}{1-E} \text{ moles de A} \end{cases}$$

Il reste donc à l'état solide :

$$n_A - n_B \frac{E}{1-E} \text{ moles de A}$$

Dans un analyseur enthalpique différentiel, le signal transmis à l'enregistreur est la différence entre la puissance de chauffage à fournir à l'échantillon étudié et celle fournie à la référence pour les maintenir à la même température, qui varie linéairement dans le temps. Aux températures supérieures à T_E , le signal transmis est donc proportionnel au nombre de moles de A qui passent de l'état solide à l'état liquide par unité de temps :

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dn'_A}{dt} \Delta H_A^*$$

or :

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dQ}{dT} \frac{dT}{dt} = \text{cste} \times \frac{dQ}{dT}$$

et :

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{dn'_A}{dT} \Delta H_A^*$$

où n'_A est le nombre de moles de A dans la phase liquide.

Soit n' le nombre total de moles de la phase liquide :

$$n' = n'_A + n_B$$

or :

$$\bar{x}_A = \frac{n'_A}{n'} = \frac{n'_A}{n'_A + n_B}$$

d'où

$$n'_A = n_B \frac{\bar{x}_A}{1 - \bar{x}_A} = n (1 - C) \frac{\bar{x}_A}{1 - \bar{x}_A}$$

et :

$$\frac{dn'_A}{dT} = n (1 - C) \frac{\Delta H_A^*}{RT^2} \frac{\bar{x}_A}{(1 - \bar{x}_A)^2}$$

Le signal transmis à l'enregistreur est donc proportionnel

à :

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{(\Delta H_A^*)^2}{RT^2} n (1 - C) \frac{\bar{x}_A}{(1 - \bar{x}_A)^2} \quad (\text{A.V.6})$$

La valeur initiale du signal, pour $T = T_E$, est :

$$\left(\frac{dQ}{dT} \right)_{T_E} = n (1 - C) \frac{(\Delta H_A^*)^2}{RT_E^2} \frac{E}{(1 - E)^2} \quad (\text{A.V.7})$$

Puisque $0 < C < 1$, cette valeur initiale est positive ; elle varie avec C , ce qui explique, par exemple, l'allure des pics d'analyse enthalpique différentielle observés pour les mélanges d' α -méthyl-méthoxy-4-désoxybenzoïne dextrogyre et racémique [91]. La valeur initiale est d'autant plus faible que la composition se rapproche de A pur.

La valeur finale du signal correspond à la fusion totale du corps A, donc à $\bar{x}_A = C$. La température correspondante est T_F telle que :

$$\exp \lambda_A^* (T_F) = C$$

d'où :

$$\left(\frac{dQ}{dT} \right)_{T_F} = n \frac{\Delta H_A^*}{RT_F^2} \frac{C}{1 - C} > 0 \quad (\text{A.V.8})$$

Le sens de variation du signal est donné par sa dérivée :

$$\frac{d^2Q}{dT^2} = \frac{(\Delta H_A^*)^2}{RT^3} \frac{2\bar{x}_A}{(1 - \bar{x}_A)^2} n (1 - C) \left(\frac{\Delta H_A^*}{RT} \frac{\bar{x}_A}{1 - \bar{x}_A} - 1 \right)$$

Le signe de cette dérivée est le même que celui de :

$$D = \frac{\Delta H_A^*}{RT} \frac{\bar{x}_A}{1 - \bar{x}_A} - 1$$

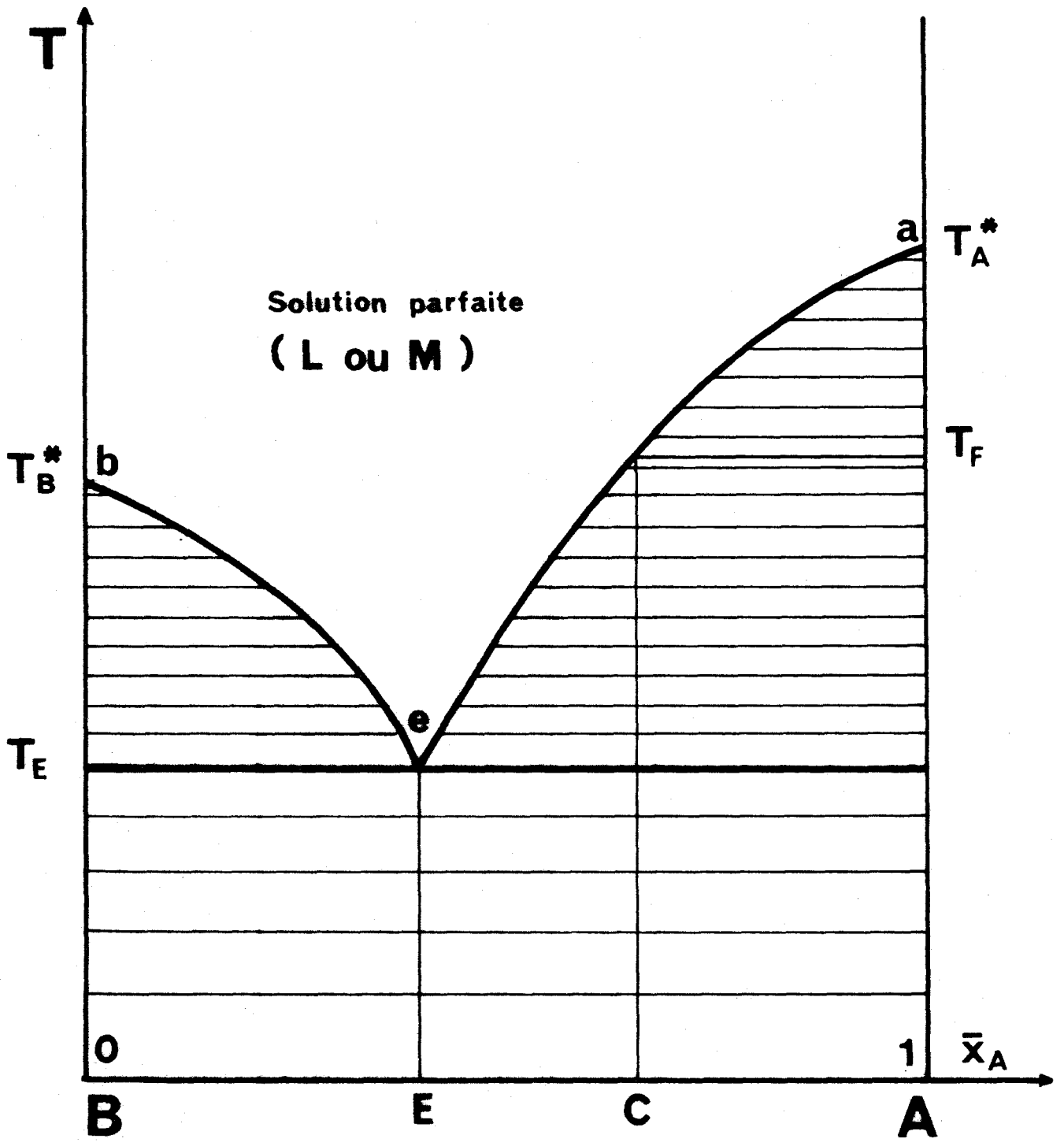
La valeur de D est positive pour T_E et T_F ; la courbe dQ/dT est donc une fonction monotone croissante de la température, sauf si

l'équation :

$$\frac{\Delta H_A^*}{RT} \frac{\bar{x}_A}{1 - \bar{x}_A} = 1 \quad (\text{A.V.9})$$

a au moins un zéro entre T_E et T_F .

Les formes de pics ont été tracées pour le cas du diagramme à eutectique correspondant à l'équilibre C \rightleftharpoons N des mélanges du p-azoxyanisole (B) avec le p-azoxyphénétol (A), où : $T_A^* = 409,6^\circ \text{ K}$, $\Delta H_A^* = 6,42 \text{ kcal/mole}$; $T_B^* = 390,5^\circ \text{ K}$, $\Delta H_B^* = 6,80 \text{ kcal/mole}$; $T_E = 368^\circ \text{ K}$, $E = 0,584$. Dans ce cas, la dérivée est positive et les pics ne présentent pas d'extremum (figure A.V.2).



BUS
LILLE

Figure A V 1 : Diagramme à eutectique

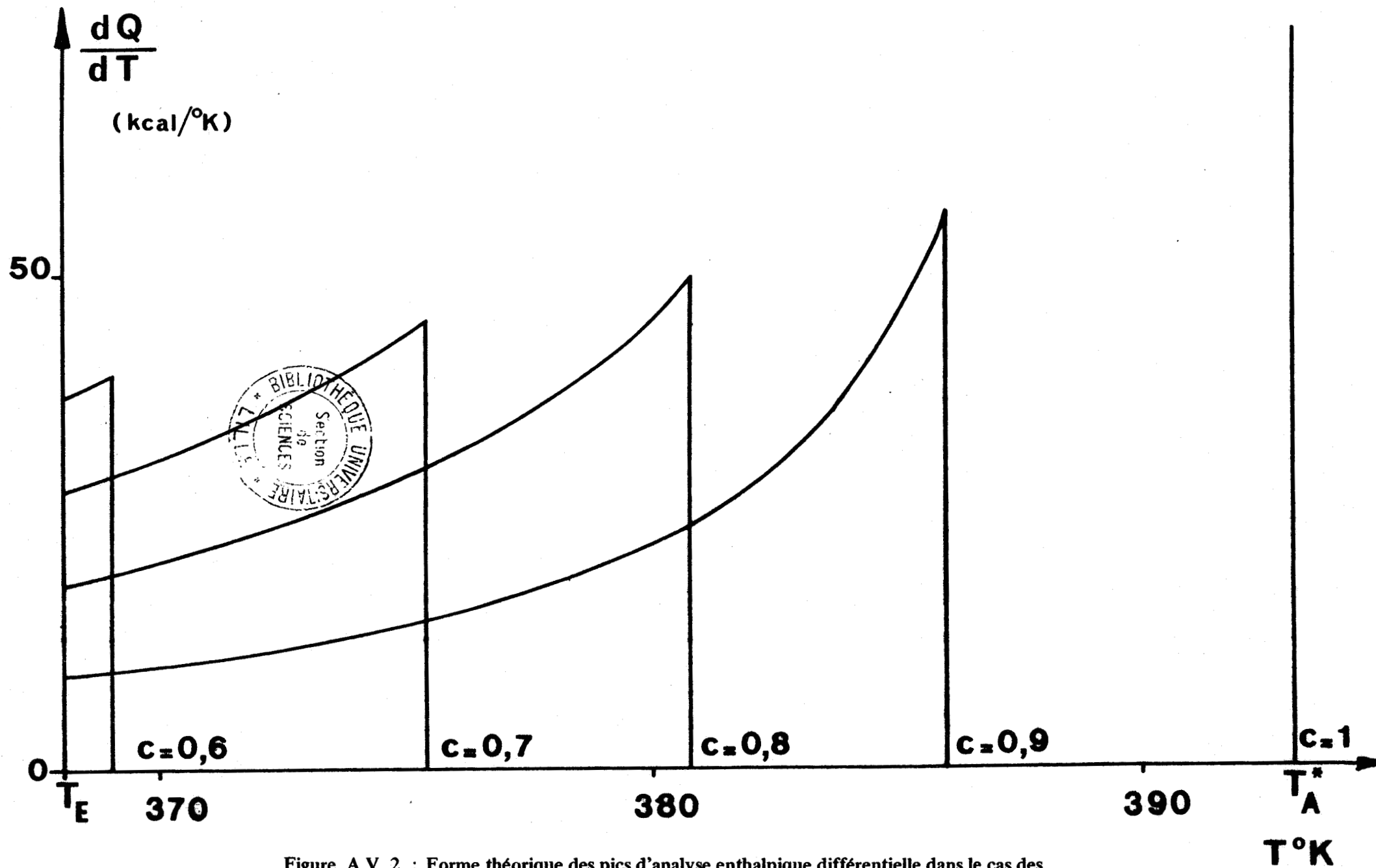


Figure A V 2 : Forme théorique des pics d'analyse enthalpique différentielle dans le cas des diagrammes à eutectique. Equilibre cristal - nématique des mélanges du p-azoxyphénétrole (A) avec le p-azoxyanisole (B).