

N° d'ordre : 680

50376
1986
85

50376
1986
85

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Pierre CUVELIER

TRANSITIONS DE PHASE DES CRISTAUX PLASTIQUES



Soutenue le 23 Avril 1986 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président	M. R. FOURET	Université de Lille I
Rapporteurs	M. L. BONPUNT	Université de Bordeaux I
	M. N. ISAERT	Université de Lille I
	M. G. LEPOUTRE	L. Etudes des Surfaces et Interfaces (Lille)
Examineurs	M. J. BILLARD	L. Central Ponts et Chaussées (Paris)
	M. G. SALMER	Université de Lille I

U.F.R. DE PHYSIQUE

A la mémoire de mon frère Alain,
auteur, lui aussi, d'une thèse de doctorat

A ma mère

Remerciements

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Physique des Stases Anisotropes (Equipe de Dynamique des Cristaux Moléculaires, associée au CNRS, U.A. 801) de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois. Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Jean Billard qui m'a accueilli dans ce laboratoire et qui a guidé mes premiers pas dans la recherche.

Monsieur Noël Isaert a pris la difficile succession de Monsieur Billard et c'est sous sa direction éclairée que ce travail a été mené à terme. Qu'il soit vivement remercié.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Louis Bonpout, du laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline de Bordeaux, pour sa participation à ce jury et pour la discussion, trop brève, mais combien fructueuse, que nous avons eu ensemble.

Messieurs les Professeurs Gérard Lepoutre et Georges Salmer ont accepté, au nom de l'amitié qui nous unit, d'être présents pour juger ce travail. Je les assure de ma plus cordiale gratitude, ainsi que les membres de leurs laboratoires qui m'ont toujours réservé le meilleur accueil.

Monsieur le Professeur René Fouret m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de ce jury. Qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance.

J'adresse à Madame Catherine Parsy mes vives félicitations pour son travail de dactylographie et mes remerciements pour sa gentillesse. Ma reconnaissance va également à Monsieur Jean-Maxime Raffaud et au personnel de la photocopie pour la réalisation matérielle de ce mémoire.

Mes ultimes remerciements, mais non les moindres, vont à mes camarades du laboratoire pour l'ambiance parfois agitée, mais toujours amicale qu'ils ont su créer, et plus particulièrement à Marc Warenghem, retenu loin d'ici par la même passion de la recherche, qui a sous-tendu ce travail.

Sommaire

	<u>Page</u>
INTRODUCTION	5
Chap. I : LES CRISTAUX PLASTIQUES	8
Chap. II : THERMODYNAMIQUE DES CRISTAUX PLASTIQUES	52
I) Etude des degrés d'ordre indépendamment des variations de volume	54
A - Rappels de thermodynamique statistique	55
B - Application au cas des cristaux plastiques	57
C - Courbes de variation des paramètres d'ordre	61
D - Conclusion	69
II) Etude des paramètres d'ordre compte-tenu des variations de volume	72
A - Choix d'un potentiel	72
B - Application au cas présent	76
C - Courbes de variation des paramètres d'ordre	77
D - Conclusion	93
III) Variation de C_V	93
Chap. III : ETUDE EXPERIMENTALE DES MELANGES BINAIRES	100
I) Les méthodes expérimentales	107
II) Mélanges d'énantiomères	108
III) Autres mélanges binaires	112
IV) Conclusion	126
Chap. IV : INTERPRETATION DES DIAGRAMMES BINAIRES	128
I) Transition d'un mélange binaire : courbes d'équilibre	129
II) Transition d'un mélange binaire : calcul des pics enthalpiques	134
III) Fonctions d'excès pour les solutions de cristaux plastiques dans l'approximation de Bragg-William	141
IV) Corrections à l'approximation de Bragg-William	144
V) Effets d'orientation dans les solutions	146
VI) Extremums d'un fuseau d'équilibre	150
CONCLUSION	164
BIBLIOGRAPHIE	167

INTRODUCTION

L'appellation de "phase mésomorphe", introduite par G. Friedel [1] en 1922, s'est appliquée d'abord uniquement aux cristaux liquides. Cette attribution est tout à fait justifiée : la grande fluidité de cette phase intermédiaire l'apparente sans conteste aux liquides ; l'anisotropie optique lui confère le statut de cristal. Peut-on, de la même manière, accepter le titre donné par J. Timmermans, à un article paru en 1938 [2] : "un nouvel état mésomorphe : les cristaux organiques plastiques" ?

Rappelons que les cristaux liquides, obtenus avec des molécules de forme allongée (calamitiques) ou de forme discoïde (discotiques) passent de l'état solide cristallin à l'état liquide isotrope par une ou plusieurs des phases suivantes : phase nématique, phases smectiques. La transition de la phase cristalline à la première phase mésomorphe nécessite une énergie relativement grande et le retour à l'état solide se fait avec un retard souvent important. Les transitions entre phases mésomorphes sont en général moins énergétiques et parfois même considérées comme des transitions du second ordre. Pour ces transitions on trouvera un grand nombre de valeurs d'enthalpie dans [3]. Le passage du liquide isotrope à une phase mésomorphe ne donne lieu, ni à une énergie importante, ni à un retard notable. On peut considérer que la fusion se fait en plusieurs étapes et qu'elle commence avec l'apparition de la première phase mésomorphe.

Les cristaux plastiques ont le même comportement : il n'y a presque pas de retard à la transition de la phase liquide à la phase plastique, qui d'ailleurs n'est pas très énergétique. Il n'en est pas de même pour la transition plastique-solide. La fusion commence donc avec l'apparition de la phase plastique. Puisque, pour cette nouvelle catégorie de mésomorphe comme pour la première, le passage du cristal au liquide, c'est-à-dire de l'ordre au désordre, se fait par étapes, il sera intéressant de voir si un modèle de thermodynamique statistique peut s'appliquer dans les deux cas. C'est le but du chapitre II.

Une autre propriété des cristaux liquides, lorsqu'ils composent un mélange binaire, c'est la grande miscibilité des mésophases du même type et la possibilité d'établir des règles de miscibilité qui sont alors un moyen d'identification [4]. En particulier, deux phases totalement miscibles

sont de même type ; deux phases qui peuvent former un système diphasé en équilibre sont de types différents. Pour établir le caractère mésomorphe des cristaux plastiques, l'étude de leur miscibilité réciproque peut fournir un argument de très grand poids. La question est abordée au chapitre III. La réponse, on le verra, n'est pas aussi simple qu'on pouvait l'espérer. Le chapitre IV essayera d'apporter quelques éléments d'interprétation des diagrammes de phase obtenus.

Avant d'entreprendre cette étude, un examen critique dans un premier chapitre des cristaux plastiques connus va permettre de cerner un peu mieux la notion de cristal plastique.

chapitre 1

LES CRISTAUX PLASTIQUES

La dénomination de cristal plastique peut prêter à confusion et parfois le terme de substances à désordre orientationnel (Orientational Disorder In Crystals) [5 et 6] lui est préféré, mais à tort semble-t-il. En effet cette classe de cristaux désordonnés se compose, il est vrai, pour l'essentiel, des cristaux plastiques, mais n'est pas limitée à ceux-ci. D'autres substances peuvent être le siège de désordre d'orientation, bien qu'on ne leur attribue pas la dénomination de plastiques. C'est le cas de la glace hexagonale, des dérivés hexasubstitués du benzène, ...

Conformément aux idées de Timmermans [2] et compte-tenu des travaux plus récents, on peut considérer qu'une substance donne lieu à une phase plastique, au vu des propriétés suivantes :

- la fusion se produit à une température plus élevée que celle des corps homologues non plastiques,
- l'entropie de liquéfaction ΔS_l est faible, inférieure à 5 cal/deg.mole, sauf très rares exceptions,
- le désordre d'orientation apparait dans une transition solide-solide qui, généralement, est du 1er ordre, avec une entropie de transition ΔS_t assez importante, souvent supérieure à ΔS_l ,
- leurs molécules sont "globulaires", ou capables d'engendrer une sphère par rotation,
- dans la phase plastique, les diagrammes de rayons X présentent des taches de diffraction qui permettent d'affirmer que les centres de gravité suivent la triple périodicité d'un réseau cristallin. Celui-ci est de symétrie élevée, généralement cubique (Fm3m, Im3m), plus rarement hexagonal,
- ces substances sont facilement sublimables et possèdent une odeur camphrée.

On peut ajouter quelques propriétés qui rapprochent cette phase plastique de la phase liquide :

- les constantes élastiques sont faibles. Le fluage s'amorce pour des pressions en général inférieures à 250 g/cm² [7],
- la mesure de la vitesse de propagation et de l'atténuation des ondes acoustiques en fonction de la fréquence donne des valeurs comparables à celles observées dans les liquides [8],

- les chaleurs spécifiques, les constantes diélectriques, les coefficients de dilatation ont également des valeurs proches de celles des liquides. Ainsi la constante diélectrique statique de la phase plastique est en général voisine de 10.

Aucune des propriétés ci-dessus ne peut suffire à définir l'état plastique, aucun critère n'est suffisamment strict pour enlever toute ambiguïté. Il n'en reste pas moins que la valeur quelque peu arbitraire de 5 cal/deg.mole pour l'entropie de liquéfaction constitue une très bonne pierre de touche. Il n'empêche que SF₆ avec une entropie $\Delta S_1 = 5,4$ et C₂Cl₆ avec $\Delta S_1 = 5,5$ sont à ranger dans les cristaux plastiques et que d'autre part, l'appartenance à cette catégorie du Méthanol CH₃OH ($\Delta S_1 = 4,6$) est fortement sujette à caution.

On a vu des tentatives pour établir un critère de "globularité". Le rapport axial [9] peut dans ce cas servir comme première approche. Des améliorations ont été recherchées [10].

Une excellente manière de tester ces différents critères est d'examiner les cristaux plastiques actuellement reconnus. Il nous a paru possible de répertorier la plupart d'entre eux puisque leur nombre ne peut être très élevé et ne dépasse pas 200 pour le moment. Cette liste reprend et complète celle qui est récemment parue [3]. Les substances ont été classées dans neuf tableaux, par ordre de complexité croissante de leurs molécules, depuis les édifices monoatomiques des gaz rares, jusqu'aux grosses molécules organiques polycycliques, à savoir :

Tableau I	: Gaz rares
Tableau II	: Edifices bi- ou triatomiques
Tableau III	: Tétraèdres et octaèdres réguliers
Tableau IV	: Tétraèdres irréguliers
Tableau V	: Octaèdres irréguliers
Tableau VI	: Molécules monocycliques
Tableau VII	: Molécules bicycliques
Tableau VIII	: Molécules tricycliques
Tableau IX	: Molécules de plus de trois cycles

Ceci permet de juger le critère de "globularité" et donne une idée sur les possibilités et les limites de la découverte de nouveaux cristaux plastiques. Les données thermodynamiques mentionnées sont les températures, enthalpies et entropies de transition, et dans plusieurs cas la variation de la chaleur spécifique molaire à pression constante avec la température. Les températures de transition sont données en degrés Celsius, les enthalpies (en italique) en k cal/mole et les entropies (en caractères gras) en cal/mole.K. En général les incertitudes des mesures de température au D.S.C. sont de l'ordre du degré. C'est pourquoi la conversion des degrés Kelvin a été faite en supposant $273 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$. Les phases plastiques sont désignées par P, les phases solides non plastiques par K et la phase liquide par L.

Parallèlement à ces tableaux I à IX, sont donnés des commentaires sur chacun d'eux, avec parfois des précisions sur les substances qui en ont été exclues.

Tableau I - Gaz rares

Formule	P	L	Ref	Variation C _p
Ne	. -249 0,08 3,26	.	[11]	
Ar	. -189,5 0,28 3,35	.	[11]	Fig. 1a [12]
Kr	. -157 0,39 3,36	.	[11]	Fig. 1b [13]
Xe	. -122 0,50 3,3	.	[11]	

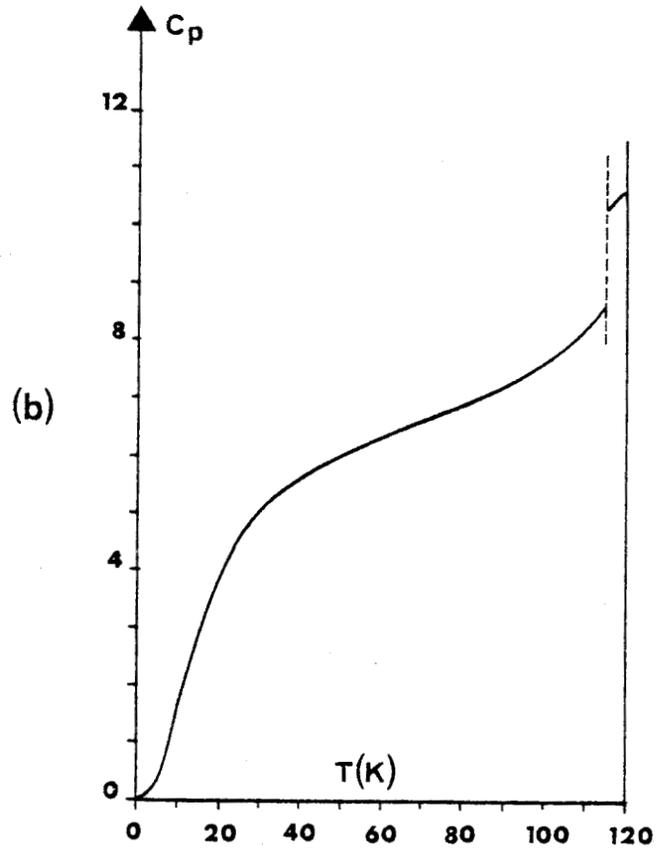
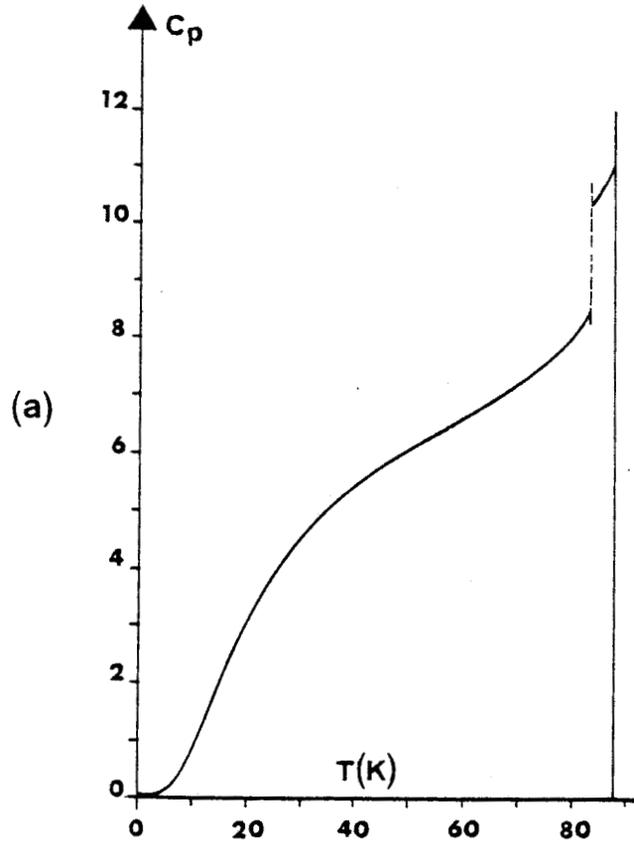


Fig. 1 : Variation de la chaleur molaire à pression constante C_p des corps suivants :
(a) : argon ; (b) : Krypton.

A propos du tableau I - gaz rares

L'entropie de fusion ΔS_f des gaz rares est de l'ordre de 3,3 cal/mole.K . Le système cristallin est cubique, même à basse température. Ceci explique l'absence de transition solide-solide, d'autant que la "globularité" est parfaite et ne permet guère de définir un ordre ou un désordre d'orientation. Les variations de C_p sont données pour l'Argon (fig. 1a) et le Krypton (fig. 1b) à partir des chiffres fournis respectivement par Flubacher et al. [12] et par Beaumont et al. [13] .

Tableau II - Molécules di- et tri-atomiques

	K_{II}	K_I	P_{II}	P_I	L	Ref.	Variation C_p
O_2	. -252 <i>0,021</i> 1,0	. -231 <i>0,174</i> 4,14		. -220 <i>0,106</i> 2,0	.	[15]	fig. 2a [15;16]
N_2		. -238 <i>0,055</i> 1,54		. -210 <i>0,172</i> 2,73	.	[15;17]	fig. 2b [15;16]
CO		. -212 <i>0,151</i> 2,46		. -205 <i>0,199</i> 2,93	.	[15;18]	fig. 2c [15;16]
HCl	. -175 <i>0,2</i> 2,04	. -153		. -114 <i>0,47</i> 2,96	.	[17;19]	fig. 2d [15;19;20]
HBr	. -183 <i>0,113</i> 1,26	. -160 <i>0,165</i> 1,46		. -87 <i>0,62</i> 3,33	.	[20]	
HI	. -203 <i>0,07</i> 1,0	. -147 <i>0,125</i> 0,99		. -51 <i>0,70</i> 3,15	.	[20]	fig. 2e [15;20]
H_2S		. -170 <i>0,362</i> 3,55	. -147 <i>0,108</i> 0,86	. -86 <i>0,568</i> 3,03	.	[17;21]	
KCN	. -190 <i>0,095</i> 1,32	. -107 <i>0,339</i> 2,01		. 635	.	[22]	fig. 2f [22;23]
NaCN	. -101 <i>0,15</i> 0,87	. 17 <i>0,70</i> 2,43		. 564	.	[23]	
NaO_2	. -230	. -73 <i>0,357</i> 1,79	. -42 <i>0,392</i> 1,70	. décompo- sition	.	[24]	

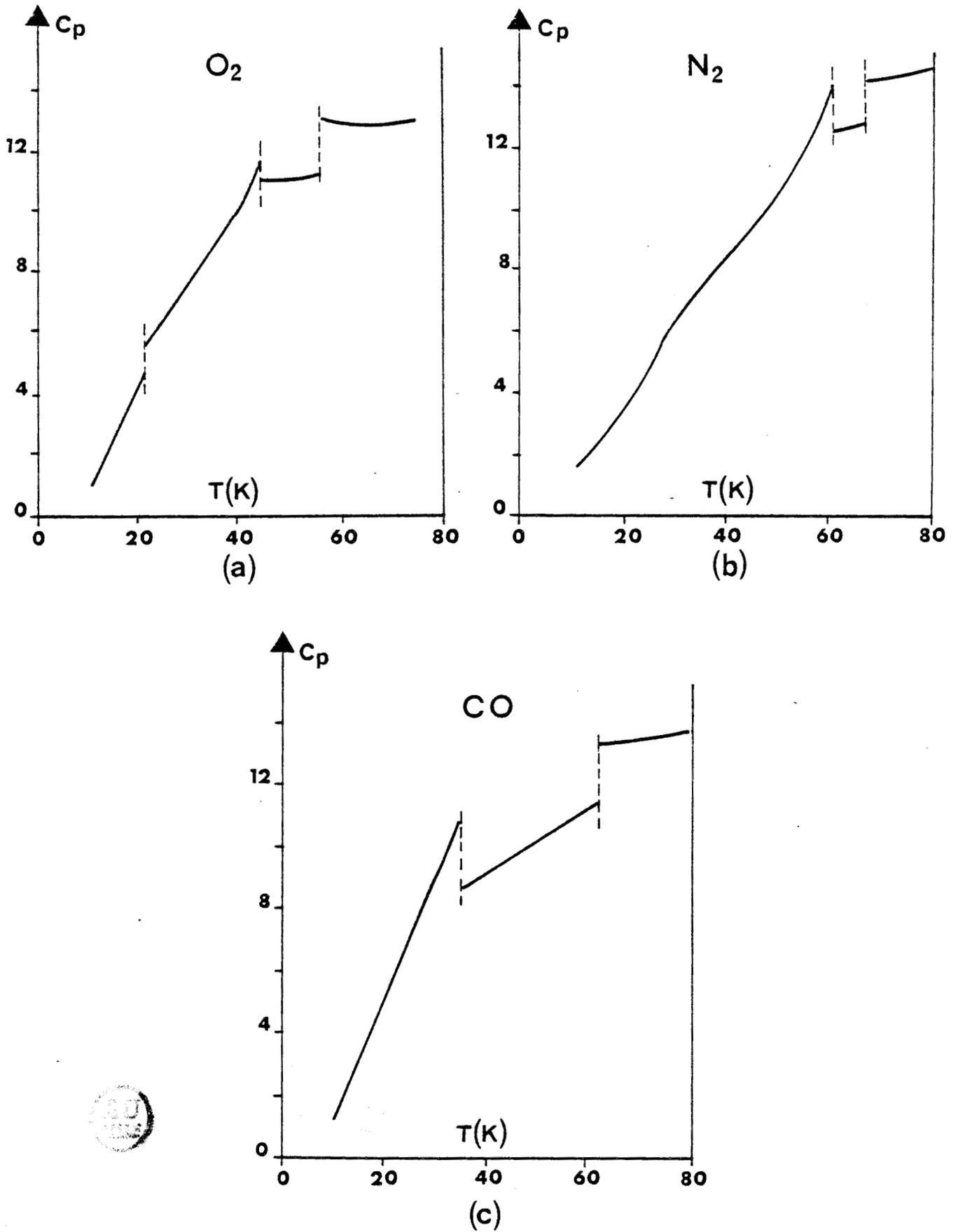


Fig. 2 : Variation de la chaleur molaire à pression constante C_p des corps suivants : (a) : O_2 ; (b) : N_2 ; (c) : CO .

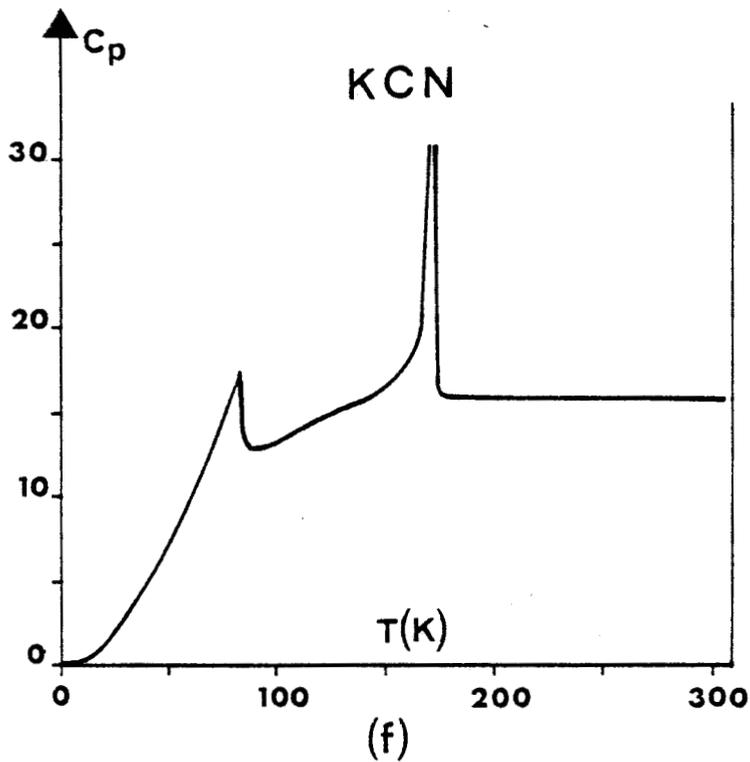
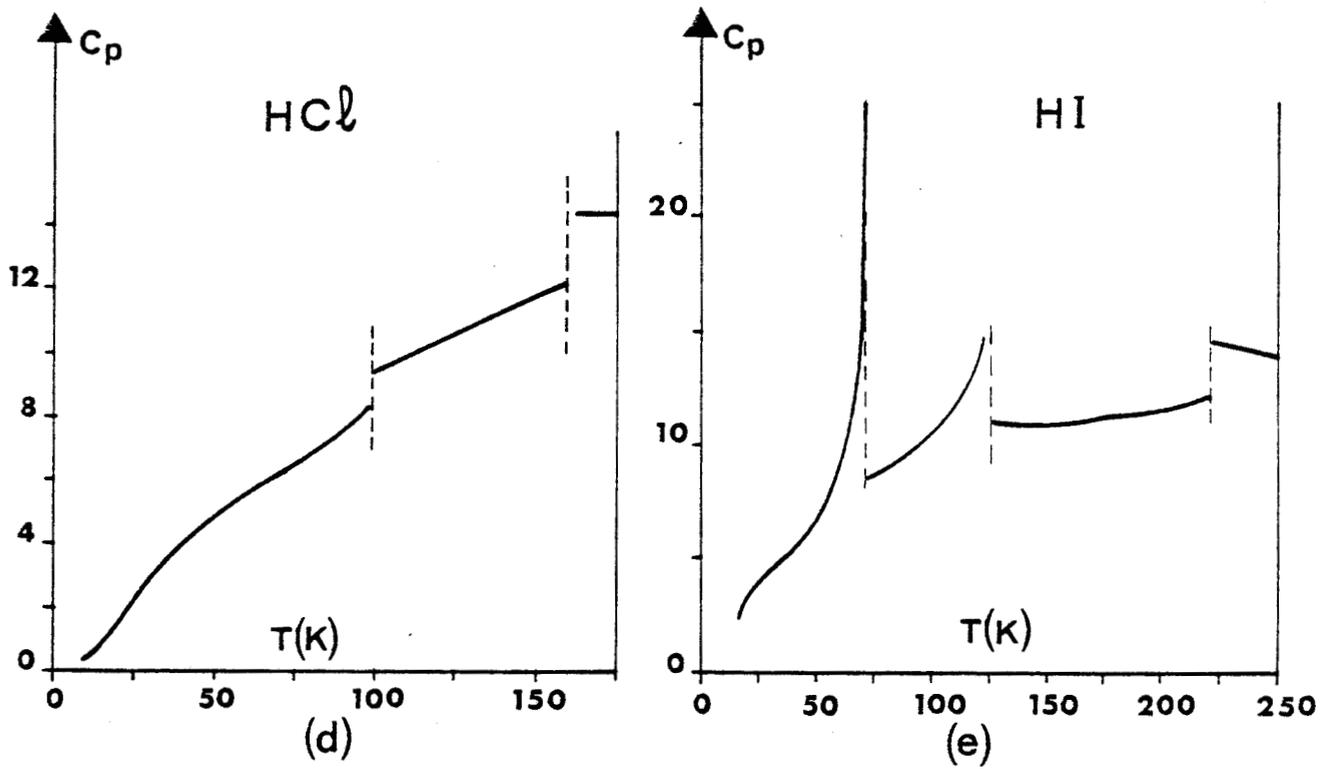


Fig. 2 : Variation de la chaleur molaire à pression constante C_p des corps suivants :
(d) : H Cl ; (e) : HI ; (f) : KCN.

A propos du tableau II - Edifices bi- et triatomiques

Si l'on excepte SH_2 et si l'on tient compte que, pour KCN, NaCN et NaO_2 c'est l'ion biatomique O_2^- ou CN^- qui engendre la phase plastique, la liste ne comporte que des édifices composés de deux atomes et de petite taille. Il s'agit entre autres des hydrures simples : HCl, HBr, HI, H_2S , qui présentent, à l'état solide, de la rotation sur de grands intervalles de température [14].

La variation de C_p , illustrée pour CO, O_2 , N_2 , HCl et HI (fig. 2 a,b,c, d,e) montre que cette chaleur spécifique molaire dépasse 11 cal/mole.K en phase plastique, valeur à peine inférieure à celle qui est mesurée en phase liquide.

Parmi les substances diatomiques exclues, citons :

$$\text{Cl}_2 \quad \Delta S_1 = 8,72 \text{ cal/mole.K}$$

$$\text{F}_2 \quad \Delta S_1 = 6,72 \text{ cal/mole.K}$$

La taille des atomes constituants est donc assez contraignante, pour que la molécule puisse se présenter comme globulaire.

Tableau III - Polyèdres réguliers

1) Tétraèdres réguliers

Formule	K	P _{II}	P _I	L	Ref	Variation de C _p
CH ₄	. -263	. -253 0,018 0,9	. -182 0,224 2,46	.	[2 ; 15 ; 17]	Fig. 3a [15]
SiH ₄	. 210 0,166 2,63	.	. -185 0,16 1,81	.	[17]	
GeH ₄	. -200 0,26 3,56	.	. -166 0,2 1,86	.	[17]	
CF ₄	. -197 0,354 4,65	.	. -184 0,167 1,87	.	[17]	Fig. 3b [25]
C Cl ₄	. -48 1,1 4,8	.	. -23 0,6 2,4	.	[2;17;26;27]	
C Br ₄	. 47 1,593 4,98	.	. 90 0,945 2,6	.	[17 ; 28]	
C(CH ₃) ₄	. -133 0,615 4,39	.	. -17 0,778 3,03	.	[17 ; 29]	Fig. 3c [30]
C(CH ₂ F) ₄	. -23 3,157 12,6	.	. 94 1,23 3,35	.	[31]	Fig. 3d [31]
C(CH ₂ OH) ₄	. 184 10,42 22,8	.	. 266 1,7 3,16	.	[31]	
C(NO ₂) ₄	. -99 0,992 5,7	.	. 14 0,99 3,45	.	[31 ; 32]	
C(SCH ₃) ₄	. 23 1,65 5,60	. 45	. 65 0,97 2,87	.	[31 ; 32]	

Tableau III - Polyèdres réguliers

2) Octaèdres réguliers

Formule	K	P	L	Ref
SF ₆	. -179 0,384 4,09	. -51 1,20 5,41	.	[17]
MoF ₆	. 10 2,033 7,18	. 17 1,060 3,66	.	[33]
WF ₆	. -8 2,067 7,80	. -2 0,98 3,56	.	[33]
ReF ₆	. -3 2,020 7,48	. 18 1,038 3,57	.	[33]
OsF ₆	. 1 2,00 7,30	. 33 1,112 3,63	.	[33]
IrF ₆	. -0,2 1,932 7,08	. 44 1,195 3,77	.	[33]
PtF ₆	. 3 2,129 7,75	. 62 1,071 3,20	.	[17 ; 33]



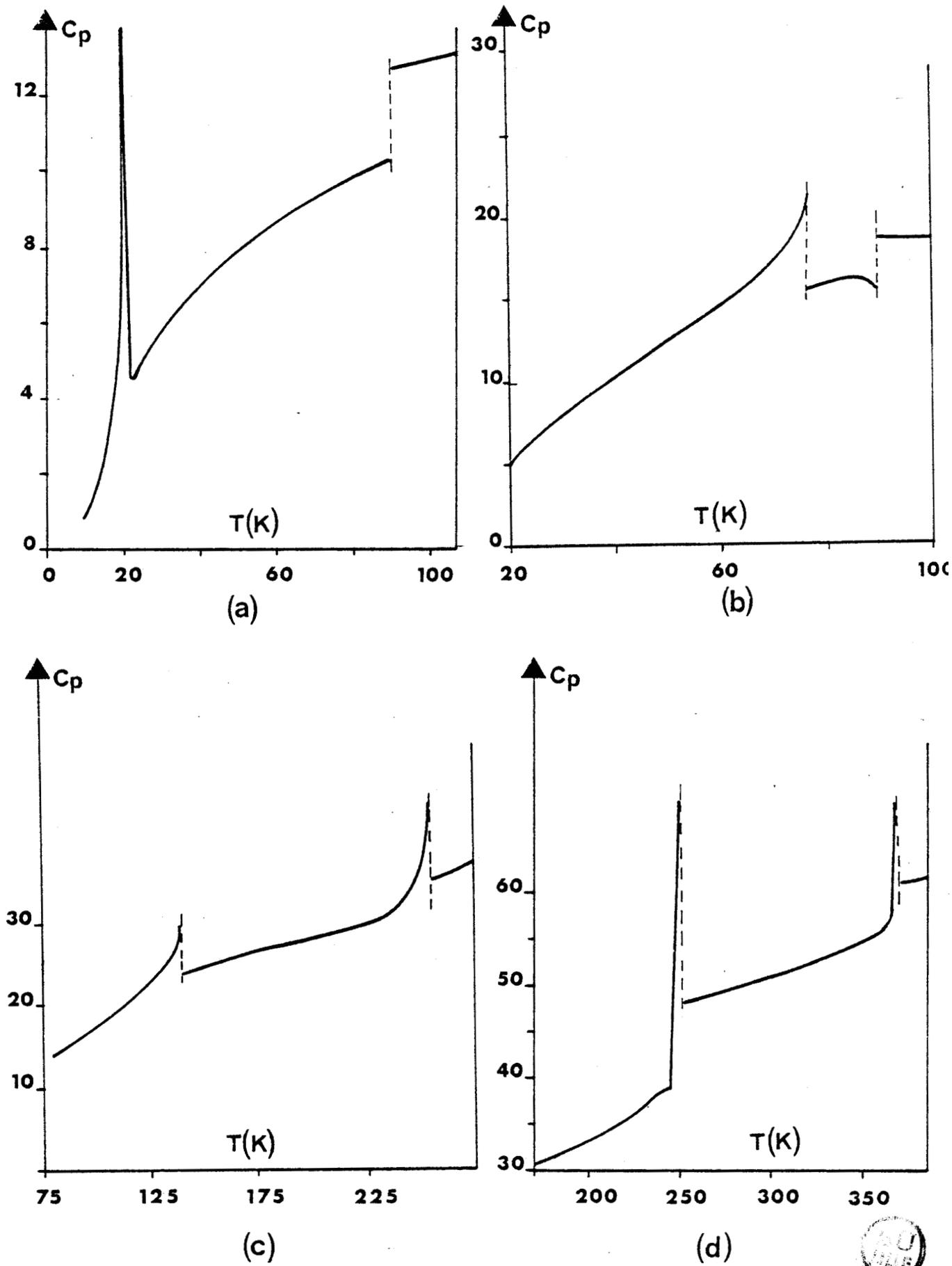


Fig. 3 : Variation de la chaleur molaire à pression constante C_p des corps suivants :

(a) : CH_4 ; (b) : CF_4 ; (c) : $C(CH_3)_4$; (d) : $C(CH_2F)_4$.



A propos du tableau III - Polyèdres réguliers

Les causes qui limitent le nombre de substances correspondant à ces deux tableaux sont simples. Il y a d'abord la raison chimique : il faut que le corps au centre de l'édifice ait la coordinance voulue. Il y a ensuite la taille des substituants. Aussi dans le tableau III-1 figurent presque exclusivement des hydrures des métalloïdes du 4^{ème} groupe et quelques dérivés symétriques du méthane. Dans le tableau III-2, il y a des hexahalogénures des métaux du 6^o groupe et plus strictement des hexafluorures. Par contre, le caractère globulaire n'est plus assuré pour des corps comme :

Si Cl ₄	$\Delta S_1 = 9,08 \text{ cal/mole. K}$
C(CH ₃ Cl) ₄	$\Delta S_1 = 14,46 \text{ cal/mole. K}$
C(CH ₃ Br) ₄	$\Delta S_1 = 15,42 \text{ cal/mole. K}$
C(CH ₃ I) ₄	

Il est à noter que, dans le tableau III-2 la valeur ΔS_t est à peu près constante et voisine de 7,7 et que dans le tableau III-1 elle est proche de 5. Cette remarque est intéressante dans la mesure où, dans les transitions où prédominent les effets ordre-désordre, on peut assimiler l'entropie de transition à $R \ln Q$, Q étant le rapport entre les nombres d'états de désordre statistiquement occupés de part et d'autre de la transition. On remarque dès lors que :

$$7,7 \approx R \ln 48$$

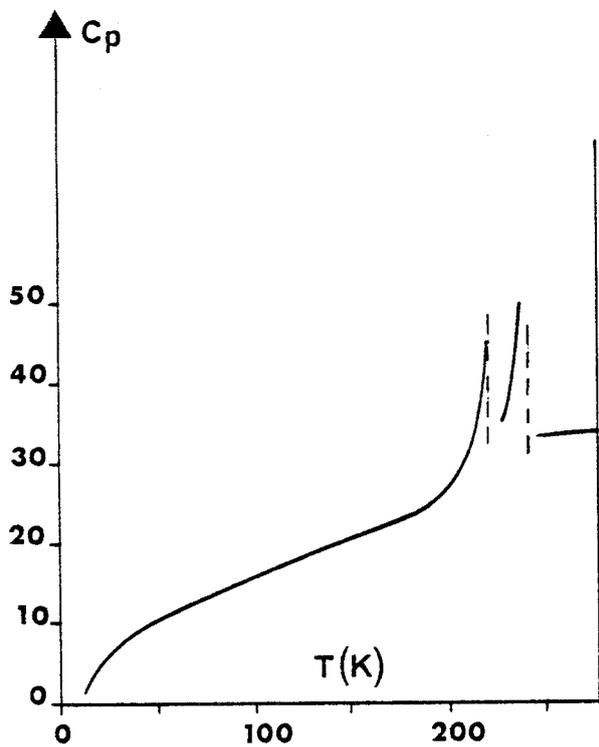
$$5 \approx R \ln 12 \text{ ou } R \ln 10$$

On choisit plutôt cette dernière valeur en considérant les 10 orientations qui correspondent aux 8 orientations du groupe d'espace C_{3v} et aux 2 orientations du groupe T_d .

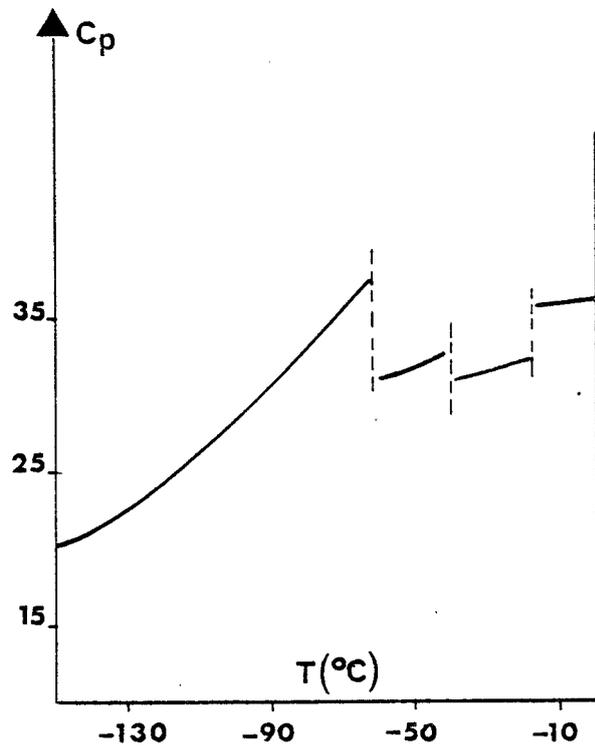
Les variations de C_p sont données pour CH₄, CF₄, C(CH₃)₄ et C(CH₂F)₄ (fig. 3, a,b,c,d). Ces chaleurs spécifiques ont des valeurs très proches en phase plastique et en phase liquide.

Tableau IV - Tétraèdres irréguliers

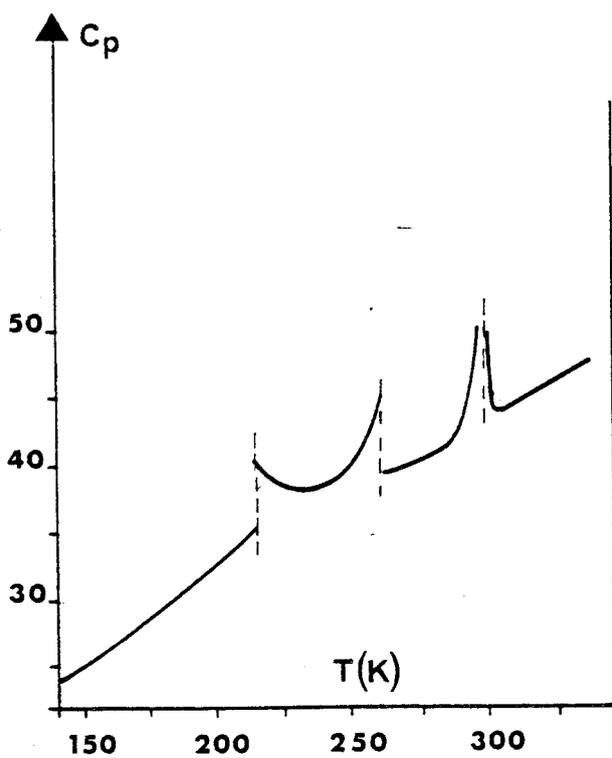
Formule	K _{II}	K _I	P _{II}	P _I	L	Ref	Variation C _p
F ₃ N		. -216 0,361 6,33		. -207 0,095 1,44		[34]	
F ₃ C Cl		. -193,5		. -189		[9]	
Cl ₃ C(CH ₃)	. -68 0,05 0,24	. -50 1,78 7,98		. -33 0,45 1,88		[2;17 35;36]	fig. 4a [37]
Cl ₃ C Br	. -34,5	. -13,5		. -6		[9]	
Br ₃ C F		. -88,5		. -74,5		[9]	
Br ₃ C Cl		. 12,5		. 55		[9]	
(CH ₃) ₃ C Cl	. -90 0,421 2,30	. -53,5 1,405 6,40		. -27 0,471 1,90		[38]	
(CH ₃) ₃ C Br		. -64,5 1,356 6,50	. -41,6 0,255 1,10	. -17 0,461 1,80		[38]	fig. 4b [38]
(CH ₃) ₃ C-COOH		. 7 1,7 6,07		. 35 0,48 1,56		[39]	
(CH ₃)C-NO ₂		. -58 1,01 4,69	. -13 1,114 4,28	. 26 0,621 2,07		[40]	fig. 4c [40]
(CH ₃) ₃ C-SH	. 122 P _{III} 0,972 6,44	-116 0,155 0,99	P _{II} -74 0,231 1,16	P _I 1 0,593 2,16		[17;41]	fig. 4d [42]
(CH ₃) ₃ C-CH=CH ₂		. -148 1,039 8,31		. -115 0,261 1,65		[43]	
Cl ₂ -C-(CH ₃) ₂		. -86 0,748 4,0		. -36 0,773 3,25		[31]	
Cl ₂ -C-Br ₂		. -13,5		. 22		[9]	
(CH ₃) ₂ C $\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$. -59 2,286 10,68	. -57	. -22 0,319 1,27		[35]	



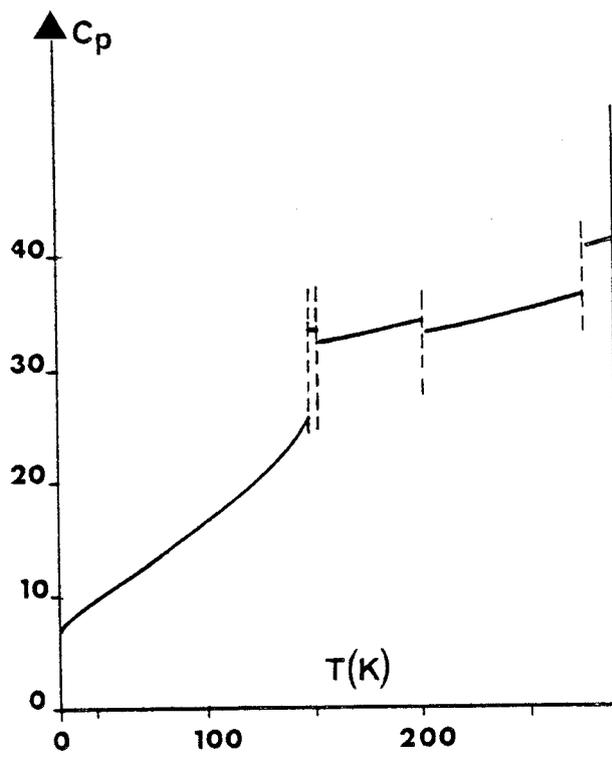
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4 : Variation de la chaleur molaire à pression constante C_p des corps suivants :
(a) : $\text{Cl}_3\text{C}(\text{CH}_3)$; (b) : $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$;
(c) : $(\text{CH}_3)_3\text{CNO}_2$; (d) : $(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$.

A propos du tableau IV - Tétraèdres irréguliers

En plus de NF_3 , il s'agit essentiellement des dérivés non symétriques du méthane. Les substituants acceptables, examinés ici, sont : F, Cl, Br, I, CH_3 , NO_2 , SH, COH, COOH et on peut ajouter $\text{CH} = \text{CH}_2$. Ce sont des substituants approximativement sphériques, de rayon ρ_x [44]. En ajoutant la longueur de la liaison CX telles qu'elles sont fournies par Pauling [45], on obtient pour le rayon r correspondant de la molécule, les dimensions suivantes, en Å :

X	C-X	ρ_x	r
H	1,08	1,17	2,25
F	1,41	1,35	2,76
CH_3	1,54	2	3,54
Cl	1,76	1,9	3,66
COH	1,54	2,3	3,84
Br	1,9	1,95	3,85
NO_2	1,47	2,6	4,07
COOH	1,54	2,6	4,14
SH	1,8	2,5	4,3
I	2,15	2,15	4,3

Pour déterminer les molécules suffisamment globulaires pour former des cristaux plastiques, il semble qu'il faille exclure les dérivés comportant 3 ou 4 substituants différents, c'est-à-dire du type X_2YZC ou WXYZC . Il n'y a guère que l'exception du $(\text{CH}_3)_2\text{C Cl NO}_2$. Pour le reste la considération du rapport axial (rayon minimum de la molécule divisé par le rayon maximum) donne un assez bon critère. Dans le tableau ci-dessus, où les substituants sont rangés par ordre des r croissants, il faut faire une place spéciale aux extrêmes car les dérivés du méthane comportant un ou plusieurs des deux atomes H et I ne sont pas plastiques. Par contre, les substances du type X^3YC ou $\text{X}^2\text{Y}^2\text{C}$, où X et Y donnent des valeurs relativement voisines de r, ont une phase plastique. Ainsi :

$\text{Cl}_3\text{C}(\text{CH}_3)$ $(\text{CH}_3)_3\text{C Cl}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{C Cl}_2$ qui donne un rapport axial de 0,97
 $\text{Br}_3\text{C}(\text{CH}_3)$ $(\text{CH}_3)_3\text{C Br}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{C Br}_2$ qui donne un rapport axial de 0,92
 $\text{Cl}_3\text{C Br}$ Cl C Br_3 et $\text{Cl}_2\text{C Br}_2$ qui donne un rapport axial de 0,95
 de même F C Br_3 avec un rapport de 0,72 et $\text{F}_3\text{C Cl}$ avec un rapport de 0,75.

Par contre, d'après Aston [32], n'ont pas de phase plastique, les substances $F_3 C Br$ et $F_2 C Br_2$ de rapport 0,72, de même que les substances suivantes, dont les entropies de liquéfaction sont nettement supérieures à 5 cal/mole K :

	ΔS_1	rapport axial
$F C Cl_3$	10,12	0,75
$CH Cl_3$	10,48	0,61
$CH_3 Cl$	8,76	0,61
$CH Br_3$	9,43	0,58
$CH_3 Br$	7,96	0,58
$CH_2 Cl_2$	6,2	0,61
$CH I_3$	9,9	0,52
$F_2 Cl CH$	8,52	0,61

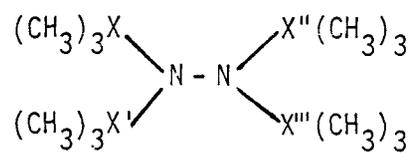
Nous constatons que si le rapport axial est inférieur à 0,72, il n'y a pas de phase plastique. S'il est supérieur à 0,75, il y a cristal plastique. Pour Postel et Riess [10] qui ont remplacé au numérateur de ce rapport, le rayon minimum de la molécule par le rayon minimum de la "cage" (à supposer qu'on le connaisse), les limites d'existence sont 0,77 et 0,81. Une étude théorique [46], utilisant la méthode de Monte Carlo, aboutit également à un rapport axial limite proche de 0,8.

Tableau V - Octaèdres irréguliers

Formule	K_{II}	K_I	P	L	Ref	Variation de C_p
$F_5 Cl$. -156 0,021 0,18	. -112 0,836 5,19	. -92 0,383 2,12	.	[47]	
CH_3-CH_3		. -183,33	. -182,88	.	[48]	
$F_3-C-C-F_3$. -169 0,893 8,59	. -100 0,642 3,71	.	[49]	
$F_3-C-C-Cl_3$. -161	. -128	.	.	[50]	
$F_3-C-C-F_2Cl$. -193 0,627 7,84	. -99 0,448 2,57	.	[51]	
$(CH_3)_3-C-C-(CH_3)_3$. -121 0,478 3,14	. 101 1,80 4,81	.	[52]	
$(CH_3)_3-Si-Si-(CH_3)_3$. - 51 2,33 10,50	. 14 0,722 2,52	.	[17]	
$(CH_3)_3-C-CH(CH_3)_2$. -152 0,585 4,83	. -25 0,540 2,18	.	[53]	Fig. 5a [53]
$(CH_3)_3-C-CH_2-CH_3$. -146 1,29 10,16	P_{II} -132 0,067 0,48	P_I -99 0,139 0,80	.	[54]	Fig. 5b [54]
$(CH_3)_2-CH-CH-(CH_3)_2$. -137 1,552 11,41	. -128 0,364 2,51	.	[17]	
$Cl_3-C-C-Cl_3$. 45	. 71 1,964 5,71	. 185 2,519 5,50	.	[17]	

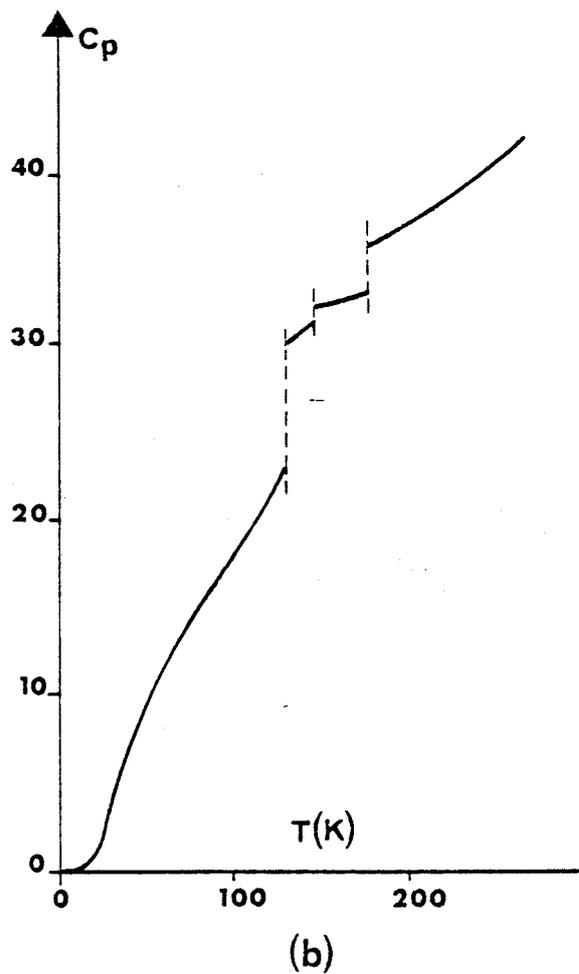
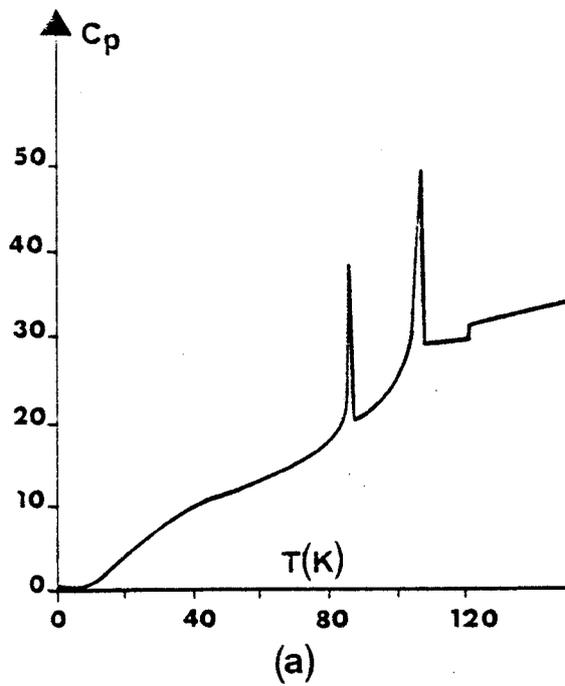
Tableau V (suite) - Octaèdres irréguliers

Dérivés de l'hydrazine



X X' X'' X'''	K ₁	K ₂	P	L	Ref :
4 Si	. - 43	. -33	. 287	.	[55]
4 Ge	. - 33	. - 3	. 307	.	[55]
3 Si, 1 Sn	. -100	. -23	.	.	[55]

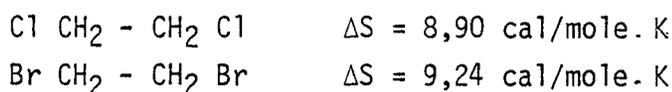




*Fig. 5 : Variation de la chaleur molaire à pression constante C_p des corps suivants :
(a) : 2,2,3 triméthylbutane ; (b) : 2,2 diméthylbutane.*

A propos du tableau V - Octaèdres irréguliers

Il s'agit essentiellement des dérivés de l'éthane et de ce corps lui-même. Une étude analogue à celle pratiquée sur les tétraèdres irréguliers à partir des rapports axiaux, serait intéressante. Malheureusement, il existe trop peu de données, à la fois sur les dimensions moléculaires et sur les entropies de transitions. Notons cependant que, malgré l'existence de transitions cristal-cristal et l'allure de la variation de C_p , il faut exclure les corps suivants, au vu de leur entropie de liquéfaction [56] :



A côté des dérivés de l'éthane, on peut faire figurer des dérivés de l'hydrazine, analogues au Tetrakis (triméthyl-silyl) hydrazine. Il semble que les dérivés avec 2 Si, 2 Ge et avec 3 Ge, 1 Sn aient aussi une phase plastique.

Tableau VI - Molécules monocycliques

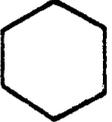
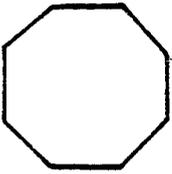
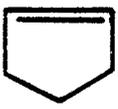
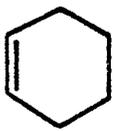
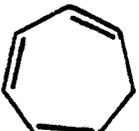
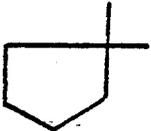
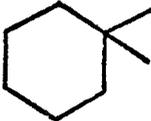
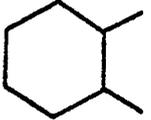
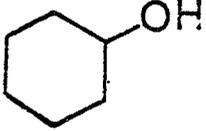
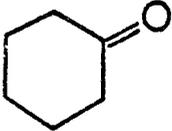
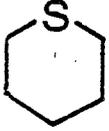
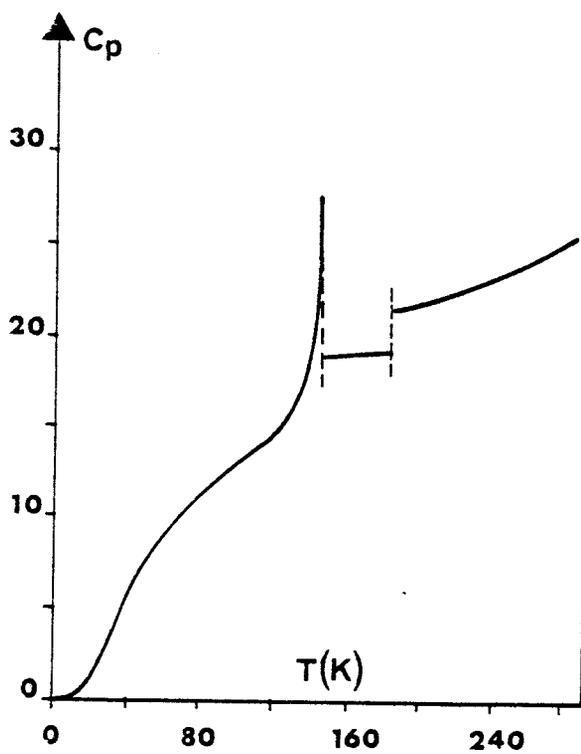
	K	P _{III}	P _{II}	P _I	L	Ref	Variation de Cp
	. -127 1,363 9,34			. -91 0,26 1,43		[17;57]	fig. 6a [57]
	. -151 1,167 9,57		. -135 0,082 0,59	. -93 0,145 0,81		[17]	fig. 6b [58]
	. -87 1,61 8,66			. 6 0,64 2,29		[17;59]	
	. -138 1,187 8,79	. -75 0,069 0,35	. -61 0,107 0,50	. -8 0,450 1,70		[60]	
	. -107 1,507 9,08		. -89 0,114 0,62	. 15 0,576 2,0		[60]	
	. -186 0,114 1,31			. -135 0,804 5,83		[61]	
	. -134 1,015 7,30			. -103 0,787 4,63		[61]	
	. -119 0,561 3,64			. -75 0,277 1,40		[60]	fig. 6c [60]

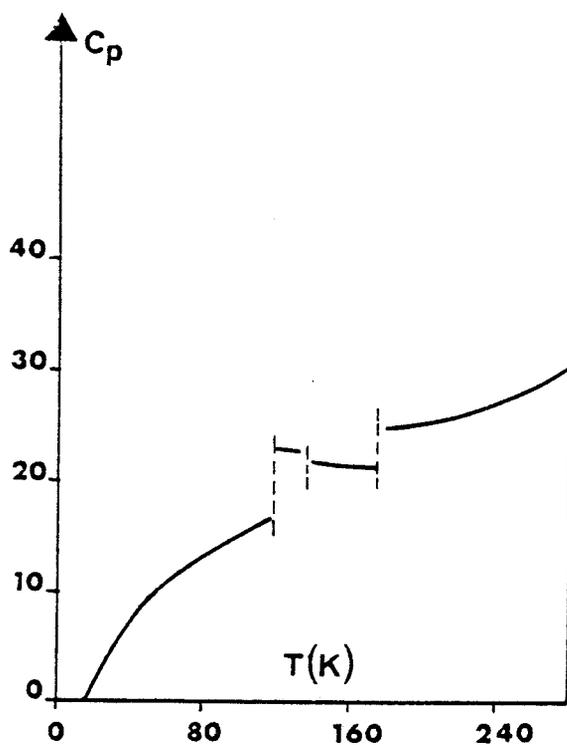
Tableau VI (suite) - Molécules monocycliques

	K_I	K_{II}	P	L	Ref	Variation de Cp
	. -126 1,550 10,54		. -69 0,258 1,26	.	[62]	
	. -132 1,593 11,30		. -54 0,396 1,81	.	[62]	
	. -120 1,43 9,35		. -33 0,483 2,01	.	[63]	
	. -101 1,973 11,47		. -50 0,393 1,76	.	[63]	fig. 6d [63]
	. -29 7,45	. -10 1,96 7,45	. 24 0,41 1,38	.	[17;64]	
	. -53 2,092 9,51		. -29 0,325 1,33	.	[65]	
	. -72 0,262 1,30	. -33 1,858 7,74	. 19 0,585 2,0	.	[66]	fig. 6e [66]
Pour mémoire CN-CH ₂ -CH ₂ -CN succinonitrile	. -50 1,48 6,64		. 54 0,877 2,68	.	[67]	fig. 6f [67]

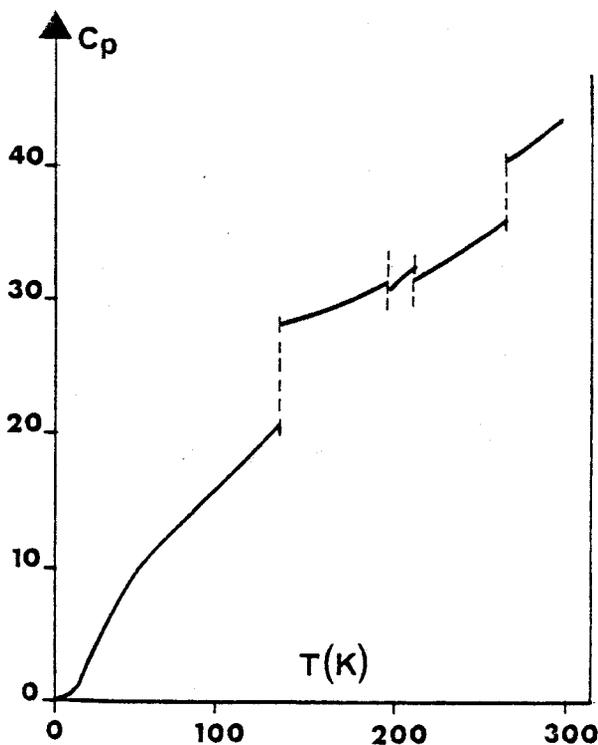




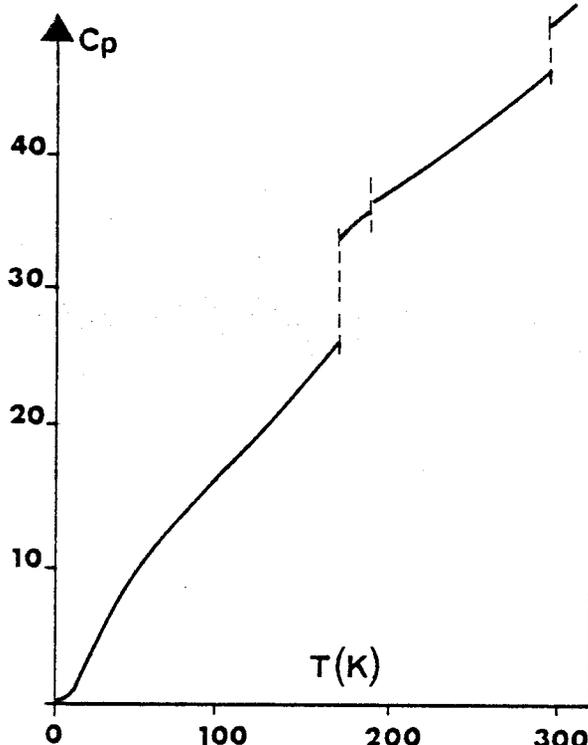
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 6 : Variation de la chaleur molaire à pression constante C_p des corps suivants :
(a) : cyclobutane ; (b) : cyclopentane ;
(c) : cyclohexane ; (d) : cyclooctane.

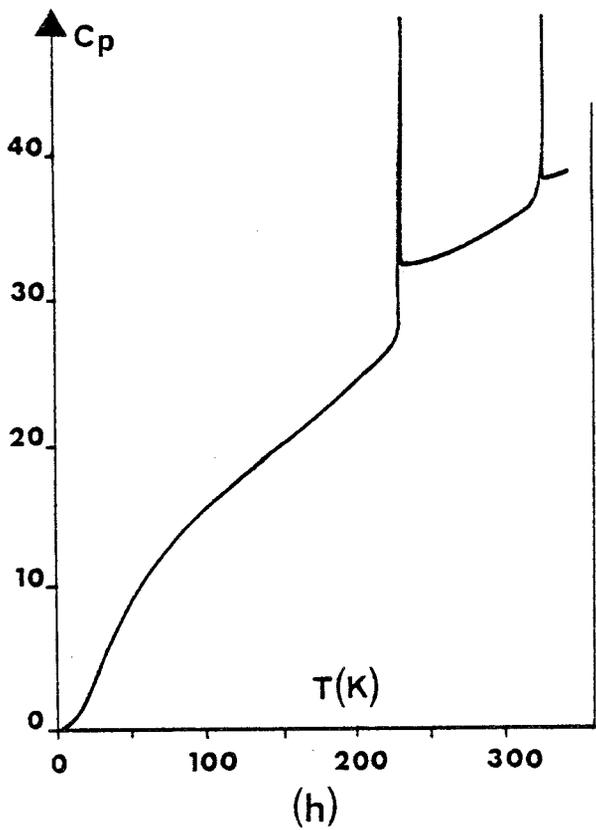
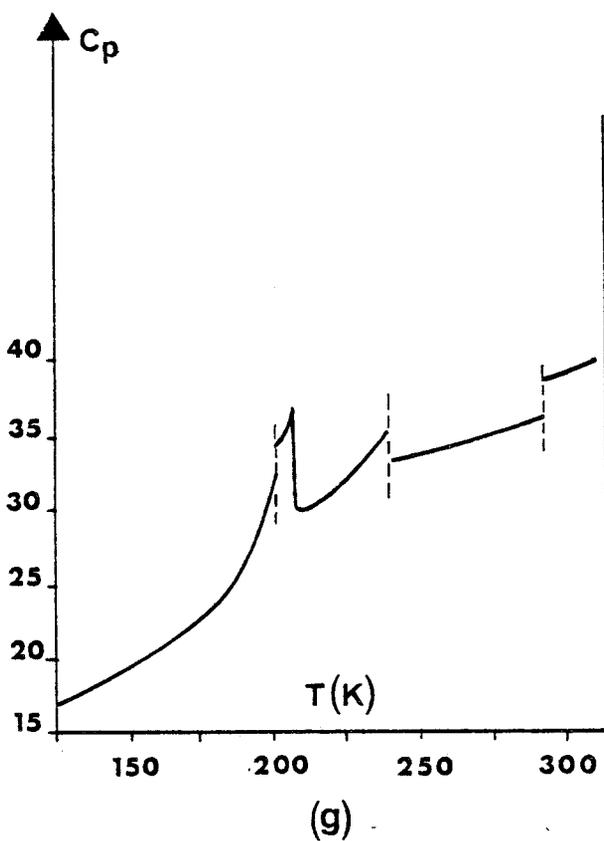
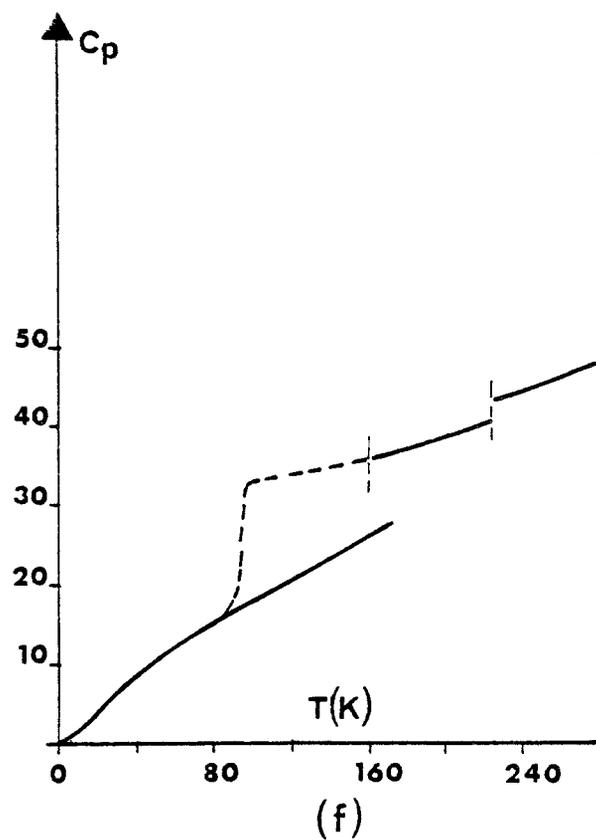
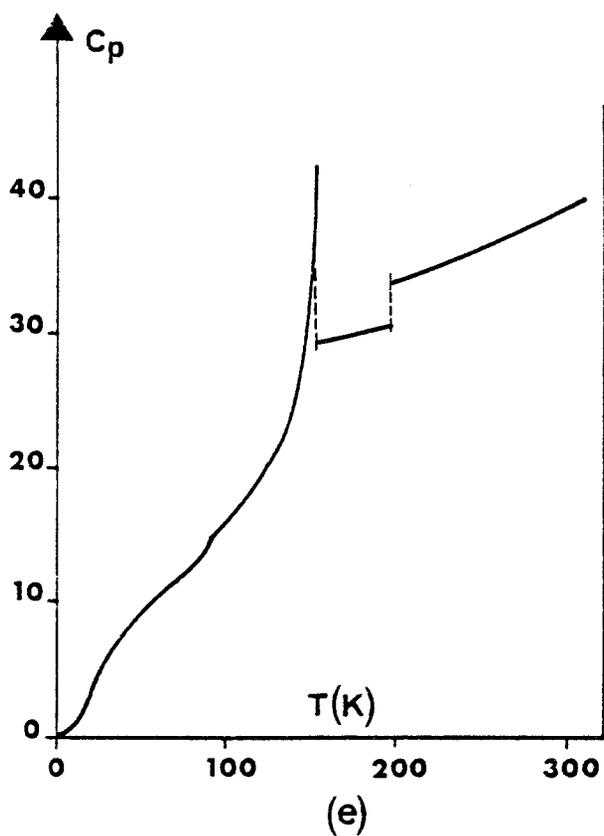


Fig. 6 : Variation de la chaleur molaire à pression constante C_p des corps suivants :
(e) : cycloheptatriène ; (f) : diméthylcyclohexane ;
(g) : thiacyclohexane ; (h) : succinonitrile.

A propos du tableau VI - Molécules monocycliques

Il est assez étonnant que les molécules monocycliques, depuis celles à 4 carbones jusqu'à celles à 8 carbones, aient toutes une phase plastique, car ce ne sont pas particulièrement des molécules globulaires. Le dimorphisme (forme chaise ↔ forme bateau) y est sans doute pour quelque chose et rapprocherait ces molécules d'un composé inclassable : le succinonitrile, pour lequel il y a équilibre entre isomères trans et isomères gauches [68].

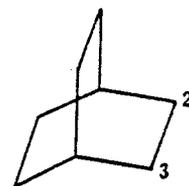
On peut noter que très peu de molécules monosubstituées ont une phase plastique. Il ne semble pas que le méthylcyclopentane en ait une. Quant au méthyl-cyclohexane, il a une entropie de liquéfaction de 10,9 u* Parmi les molécules diméthylées, seules des 1-1-diméthyl- et des cis 1-2-diméthyl ont une phase plastique. Par contre, pour les autres, l'entropie de liquéfaction ΔS_l est très grande.

Trans	1-2	diméthyl cyclohexane	$\Delta S_l = 13,55$	u*
Cis	1-3	diméthyl cyclohexane	$\Delta S_l = 13,1$	u
Trans	1-3	diméthyl cyclohexane	$\Delta S_l = 12,88$	u
Cis	1-4	diméthyl cyclohexane	$\Delta S_l = 11,98$	u
Trans	1-4	diméthyl cyclohexane	$\Delta S_l = 12,48$	u
Trans	1-2	diméthyl cyclopentane	$\Delta S_l = 9,97$	u
Cis	1-3	diméthyl cyclopentane	$\Delta S_l \approx 10$	u
Trans	1-3	diméthyl cyclopentane	$\Delta S_l = 12,68$	u

* u = cal/mole.K

Tableau VII - Molécules bicycliques

1) Dérivés du bicyclo 2-2-2 Octane



en 2	en 3	K_{II}	K_I	P	L	Ref
-	-		. -109 1,092 6,66	. 174 2,002 4,48	.	[69]
CN	CN cis		. 70,5	. 195	.	Pers
CN	CN trans		. 122,5	. 187	.	Pers
CH ₃ OH	-		. 77,5	. 121	.	Pers*
CH ₃	CN cis		. 0	. 89	.	Pers*
C(CH ₃) ₃	=O		. 0	. 43	.	Pers*
- C - O - C - 0 0			. 110,5	. 145	.	Pers
Bicyclo 2,2,2 octène		. -162 0,086 0,77	. -97 1,348 7,66	. 116 0,945 2,43	.	[69]

* Température mesurée sur le racémique et non sur le composé actif

Tableau VII (suite) - Molécules bicycliques

2) Dérivés du norbornane

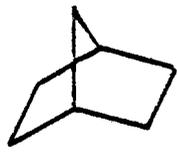
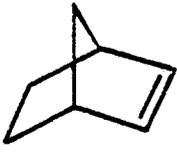
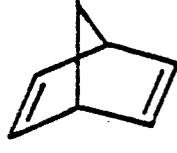
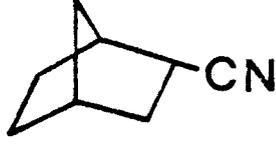
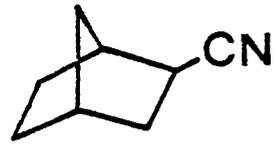
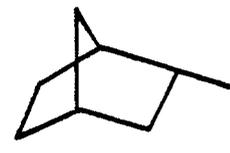
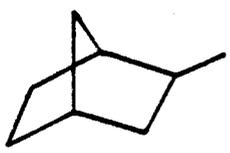
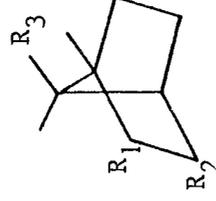
	K	P _{II}	P _I	L	Ref
	. -142 0,986 7,53	. 33 0,018 0,06	. 87 1,09 3,03	.	[69]
	. -144 1,158 8,98		. 47 0,777 2,43	.	[69]
	. -71 2,094 10,37		. -19 0,401 1,58	.	[69]
	. -35 1,854 7,79		. 27 0,702 2,34	.	[69]
	. -96 0,499 2,82		. 59 0,707 2,13	.	[69]
	. -121 1,122 7,38		. -86 0,261 1,40	.	[69]
	. -113		. -109	.	[69]

Tableau VII (suite) - Molécules bicycliques

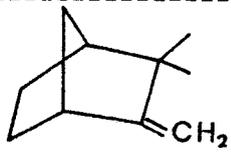
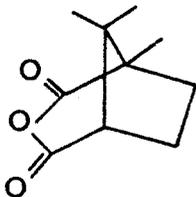
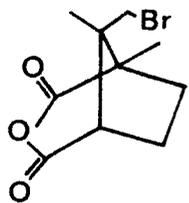
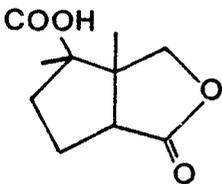
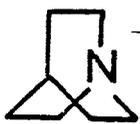
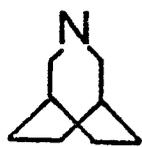
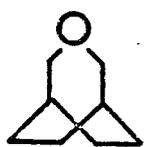
3) Dérivés du camphane



R ₁	R ₂	R ₃	K	P _{II}	P _I	L	Ref
=0	-	-	. -31	. 105	. 177	.	[70]
	Camphre		2,7	0,06	1,4		
			11,16	0,001	3,11		
=0	=0	-	. 64	. 192	. 202	.	[70]
	Camphoquinone		3,5		2,1		
			10,39		4,42		
=NOH	-	-	. 112	.	. 118	.	[70]
	Camphoroxime		3,2-		0,53		
			8,31		1,36		
-OH(exo)	-	-	. 70	.	. 208	.	[70]
	Bornéol		0,78		1,6		
			2,27		3,33		
-OH(endo)	-	-	. 35	.	. 212	.	[70]
	Isobornéol				1,8		
					3,71		
-Cl(exo)	-	-	. -42	.	. -126,5	.	[70]
	Chlorure de Bornyle		0,17		1,0		
			0,74		2,50		
=0	-	Br	. 53,8	.	. 92	.	Pers
	π -Bromocamphre						

Tableau VII (suite) - Molécules bicycliques

4) Autres molécules

	K	P	L	Ref	Variation de Cp
	. - 120	. 49	.		
	. 133 6,94 17,09	. 222 2,08 4,20	.	[72]	
	. 125	. 159,5	.	Pers	
	. 208	. 230	.	Pers	
	. -75 1,255 6,34	. 160 1,385 3,20	.	[69]	
	. 78 2,523 7,19	. 160 1,775 4,10	.	[69]	fig. 7a [73]
	. 25 3,465 11,63	. 194 1,657 3,55	.	[69]	fig. 7b [74]
	. -65 1,709 8,22	. 175 1,617 3,61	.	[69]	

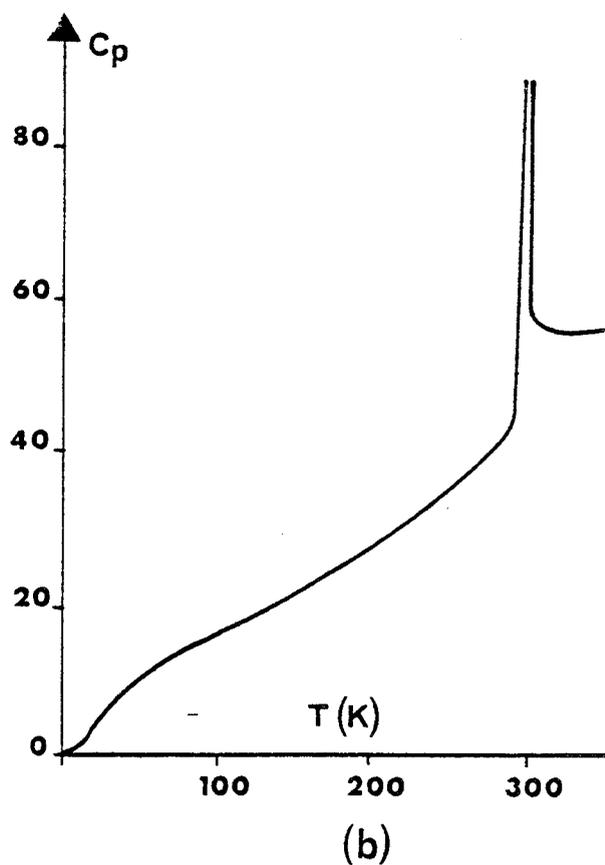
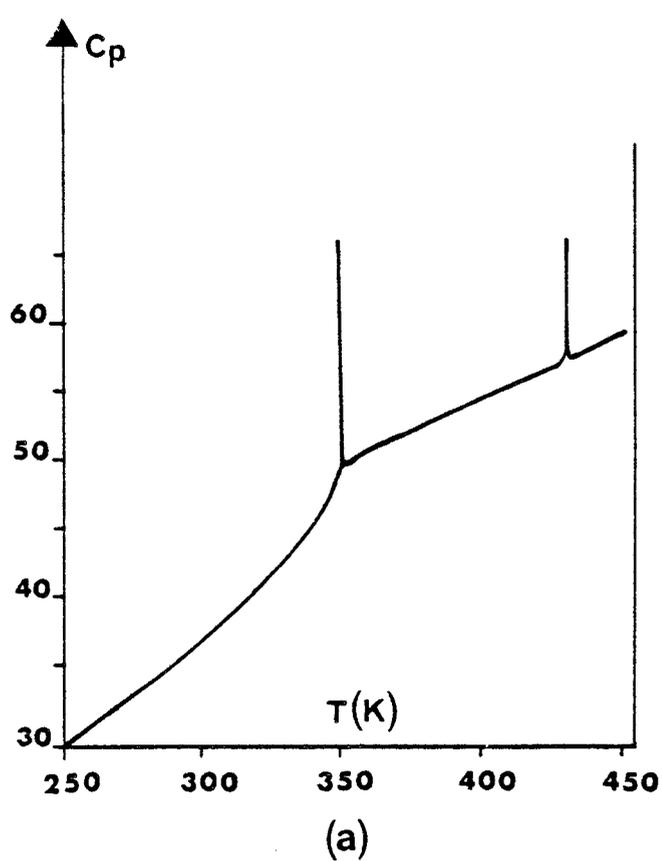


Fig. 7 : Variation de la chaleur molaire à pression constante C_p des corps suivants :
(a) : diazabicyclooctane ; (b) : azabicyclononane.



A propos du Tableau VII - Molécules bicycliques

La molécule bicyclique la plus globulaire est le bicyclo [2-2-2] octane ; elle forme une cage qui possède un axe de symétrie d'ordre 3. Très voisine est la molécule du bicyclo [2-2-1] heptane ou norbornane qui, par ailleurs, est une des rares à donner une phase plastique hexagonale. Beaucoup plus rares semblent être les molécules [3-2-2] bicycliques (comme le 3-azobicydononane) ou [3-2-1] bicycliques (comme l'anhydride comphorique) ou encore [3-3-0] bicycliques (comme l'acide cis- Π -camphanique). Celles que nous avons repérées sont d'ailleurs des hétérocycles.

L'étude des molécules bicycliques substituées est bien loin d'être achevée car leur nombre est assez important. Ainsi parmi les dérivés monométhylés du norbornane, il faut distinguer 1 méthyl norbornane, 2 méthyl norbornane et 7 méthyl norbornane. Parmi les dérivés biméthylés, il y a :

- le 1,7 diméthyl norbornane ou santenane
- le 2,2 diméthyl norbornane ou camphenylane
- le 7,7 diméthyl norbornane ou apocamphane.

Enfin, parmi les dérivés triméthylés, citons :

- le 2,2,3 triméthyl norbornane ou isocamphane
- le 1,7,7 triméthyl norbornane ou camphane

Ce sont surtout les dérivés de ce dernier qui sont connus, comme le camphre, le bornéol,...

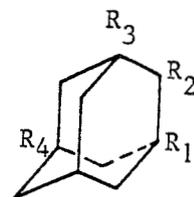
Pour les dérivés du bicyclo [2-2-2] octane, les seuls résultats connus sont ceux obtenus personnellement. La trop petite quantité de produit n'a pas permis de mesurer les enthalpies de transition. D'autre part, pour les corps optiquement actifs, nous ne possédions que les racémiques. Il faut signaler que n'ont pas été reconnus comme plastiques, certains dérivés du bicyclo [2-2-2] octane, possédant par exemple

- 2 groupements amides (CONH_2)
- 1 groupement nitrile (CN) et 1 groupement phényl
- 1 groupement OH et 1 groupement isopropyl $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

La taille de ces substituants explique assez bien que la molécule ne soit plus assez globulaire pour donner une phase plastique.

Tableau VIII (suite) - Molécules tricycliques

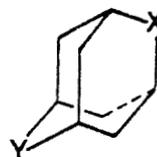
1) Dérivés de l'adamantane



R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	K _{II}	K _I	P _{II}	P _I	L	Ref	
-	-	-	-		.	-65 0,807 3,87	.	271 1,9 3,49	.	[75]
F	-	-	-		.	-52 0,35 1,62	.	252	.	[75]
Cl	-	-	-		.	-29 1,44 5,89	.	169 1,16 2,62	.	[75]
Br	-	-	-	6 0,21 0,76	.	37 1,66 5,34	.	123 0,92 2,33	.	[75]
CH ₃	-	-	-		.	-104 0,46 1,22	-62 0,35 1,04	118 0,89 2,28	.	[75]
-	CH ₃	-	-		.	-97 0,87 4,96	.	141	.	[75]
CH ₃	-	CH ₃	-		.	-52 1,76 7,97	.	-28 0,22 0,90	.	[75]
CH ₃	-	CH ₃	CH ₃		.	-45 1,5 6,61	.	-20 0,41 1,63	.	[75]
OH	-	-	-		.	87 3,44 9,74	.	240	.	Pers
-	OH	-	-	53	.	117 3,09 8,01	.	265	.	Pers
-	=O	-	-		.	-95 1,16 6,51	.	256	.	[76]
CN	-	-	-		.	-45 0,24 1,07	.	185	.	[76]

Tableau VIII (suite) - Molécules tricycliques

2) Hétéroadamantanes

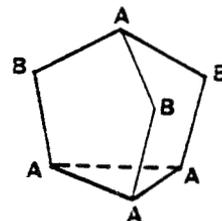


X	Y	K	P	L	Ref
0	C	. < -50	. 294	.	[77]
			1,940		
			3,42		
S	C	. 188-214	. 324	.	[77]
		0,465	1,937		
		1	3,24		
0	0	. 3	. 167	.	[77]
		1,396	0,903		
		5,06	2,05		
0	S	. -49	. 284	.	[77]
		0,983	1,941		
		4,39	3,48		



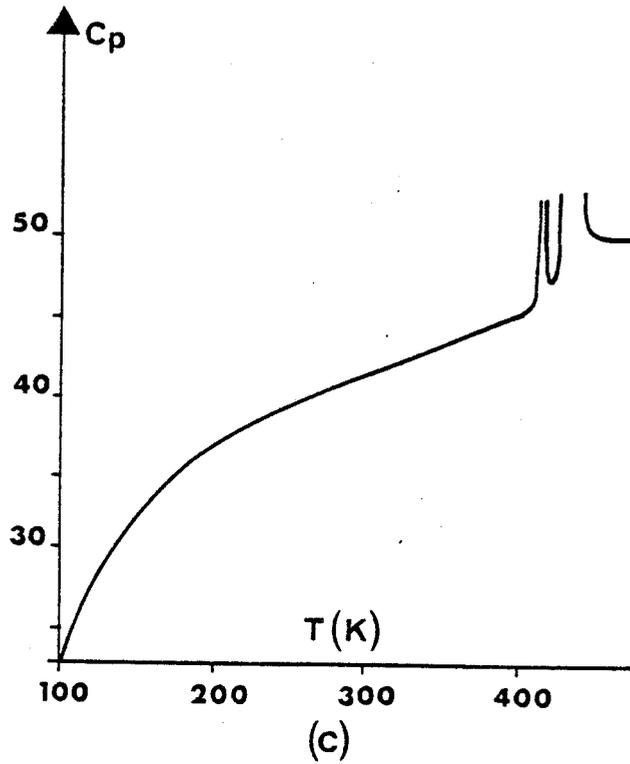
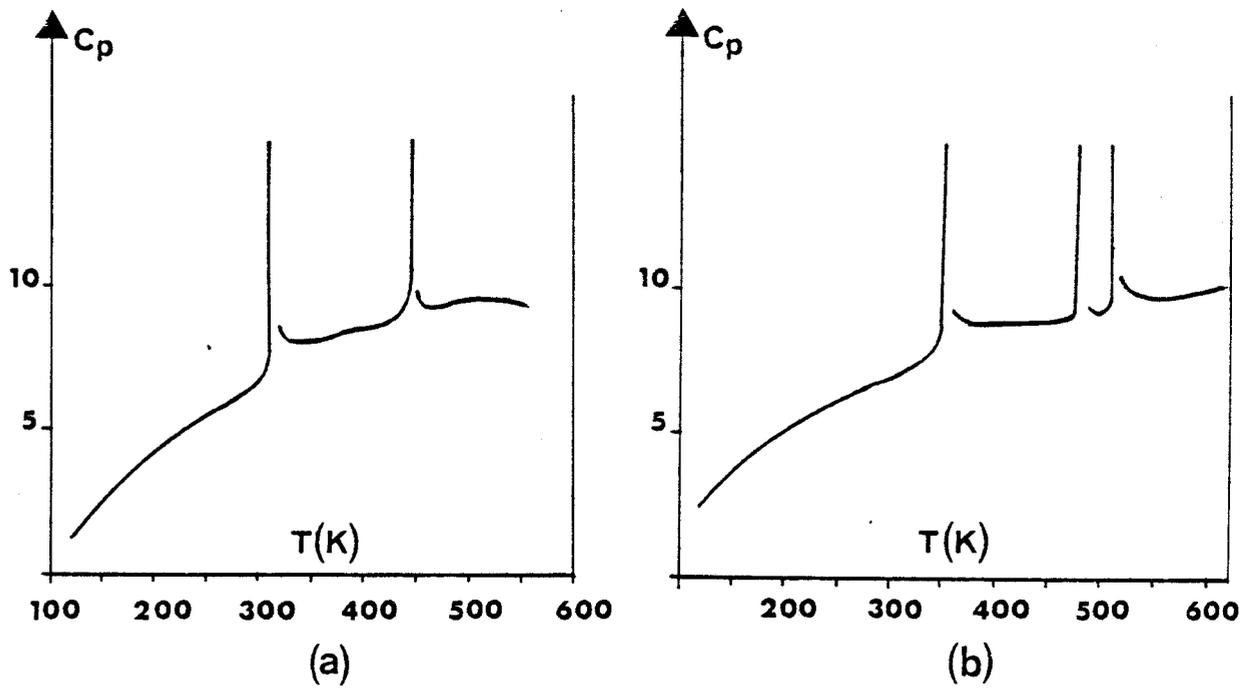
Tableau VIII - Molécules tricycliques

3) Molécules minérales



$A_4 B_3$	K_{II}	K_I	P_{II}	P_I	L	Ref	Variation de C_p
$P_4 S_3$. 40 2,464 7,87		. 172 0,737 1,66		[78]	fig 8a [78]
$P_4 Se_3$. 83 2,0 5,62	. 206	. 249 0,67 1,28		[78] [79]	fig 8b [78]
$As_4 S_3$. 131 0,24 0,59	. 159 3,127 7,24		. 201 0,90 1,90		[80]	fig 8c [80]
$As_4 Se_3$. 174 2,825 6,32		. 264		[80]	





*Fig. 8 : Variation de la chaleur molaire à pression constante C_p des corps suivants :
(a) : P_4S_3 ; (b) : P_4Se_3 .*

A propos du tableau VIII - Molécules tricycliques

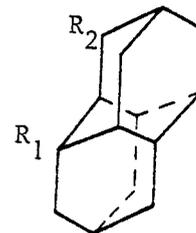
Pour que ces molécules aient une forme quasi sphérique et non pas allongée, la position du pont secondaire n'est pas indifférente. C'est pourquoi les noyaux tricycliques conduisant à des cristaux plastiques sont essentiellement de deux types :

1°) Le noyau [3,3,1,1] tricyclooctane ou adamantane. L'adamantane et un certain nombre de dérivés ont une phase plastique. Par contre le 1-Iodoadamantane a une transition solide-solide, mais pas de phase plastique. L'entropie de liquéfaction est $7,05 \text{ cal.mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$; la phase solide haute température est orthorhombique.

2°) Le noyau [2,2,1,0] tricyclique, illustré par des molécules minérales.

Tableau IX - Molécules de plus de trois cycles

1) Dérivés du diamantane



R ₁	R ₂	K	P _{II}	P _I	L	Ref
-	-	. 142	. 174	. 251	.	[81]
		1,07	1,83	2,15		
		2,58	4,09	4,10		
OH	-	. 122	. 135	. 300	.	[81]
		4,3	1,17	2,3		
		10,89	2,87	4,01		
-	OH	. 152	. 181	. 251	.	[82]



Tableau IX : Molécules de plus de trois cycles

2) Heptacyclotetradecane

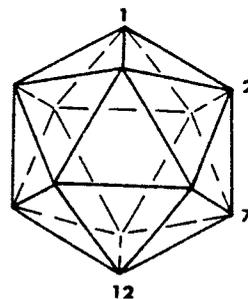


K	P	L	Ref
.	78	.	[81]
	2,97		
	8,46		



Tableau IX - Molécules de plus de trois cycles

3) Les closodicarboranes et leurs dérivés



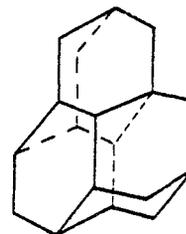
	K_{III}	K_{II}	K_I	P	L	Ref
1-2-closodicarborane ou o-closocarborane		. -115 . 0,27 1,72	. 0,5 . 0,92 3,38	. 296 . 2,95 5,18		[83;84]
1-7-closodicarborane ou m-closocarborane		. -110 . 0,489 3,0	. 9 . 1,046 3,71	. 273 . 2,93 5,37		[84]
1-12-closodicarborane ou p-closocarborane		. -33 . 0,287 1,17	. 30 . 1,100 3,59	. - .		[83]
1-2 dimethyl-o- closocarborane	. -24	. 7	. 23	. 266		[85]
1 ethyl-o- closocarborane	. -35	. -12	. 7	. 37		[85]
1 vinyl-o- closocarborane		. -65	. 11	. 79		[85]

A propos du tableau IX - Molécules de plus de 3 cycles

Parmi les dérivés du diamantane, nous avons exclu le 4-diamantanol, au vu de son entropie de liquéfaction ($8,1 \text{ cal/mole} \cdot \text{K}$), sans pouvoir actuellement expliquer pourquoi cet isomère manifeste ce comportement spécial.

Parmi les dérivés du 1-2 closocarbone, il semble qu'on ne puisse pas retenir les dérivés propyle, allyle et phenyle. Ils ont des transitions solide-solide, mais la phase haute température est orthorhombique. Les dérivés méthyle, bromométhyle et isopropenyle n'ont même pas de transition solide-solide.

Le triamantane, de formule ci-contre, qui se liquéfie à 221°C présente une transition à 155°C . Il est fort possible qu'il s'agisse d'une transition solide-plastique, mais les données manquent pour en décider.



Conclusion

Les tableaux précédents regroupent 140 substances. Certes, la liste n'est pas exhaustive et, en particulier, de nombreux dérivés du norbornane sont susceptibles de s'y ajouter. On peut faire les remarques suivantes :

1°) Un des critères qui ont été utilisés est une faible valeur de l'entropie de liquéfaction. On peut maintenant apporter quelques précisions. Parmi les corps retenus, aucun à notre connaissance ne possède de valeur de cette entropie supérieure à 5,83 cal/mole degré. Pour aucun de ceux que nous avons explicitement exclus, cette entropie n'est inférieure à 6,2. La frontière pourrait donc être située entre ces deux valeurs, c'est-à-dire légèrement plus haut que le seuil de 5 cal/mole degré proposé par Timmermans [2] .

2°) Il serait intéressant d'avoir plus de données sur l'ensemble de ces corps. Ainsi pourrait-on vérifier que l'ensemble des phases retenues comme plastiques possède bien un haut degré de symétrie. Inversement, on s'assurerait que les phases solides haute température qui n'ont pas été retenues au vu d'une entropie de liquéfaction trop forte, ne présentent pas de haute symétrie ni de plasticité notable.

3°) Si l'entropie de liquéfaction semble un bon critère, il faut reconnaître que c'est plus un effet qu'une cause déterminante. A cet égard, une des raisons fondamentales est certainement la globularité des molécules, dans la mesure où c'est elle qui permet la libre rotation. Cependant il faut noter que la présence de liaisons-hydrogène peut compromettre cette mobilité. Par contre, l'écart à la sphéricité peut ne pas être gênant si la cage où se meut la molécule est suffisamment grande.

En résumé, nous considérons comme plastiques les cristaux où la rotation facile des molécules dans l'espace entraîne une haute symétrie moyenne du réseau et une faible entropie de liquéfaction.

chapitre 2

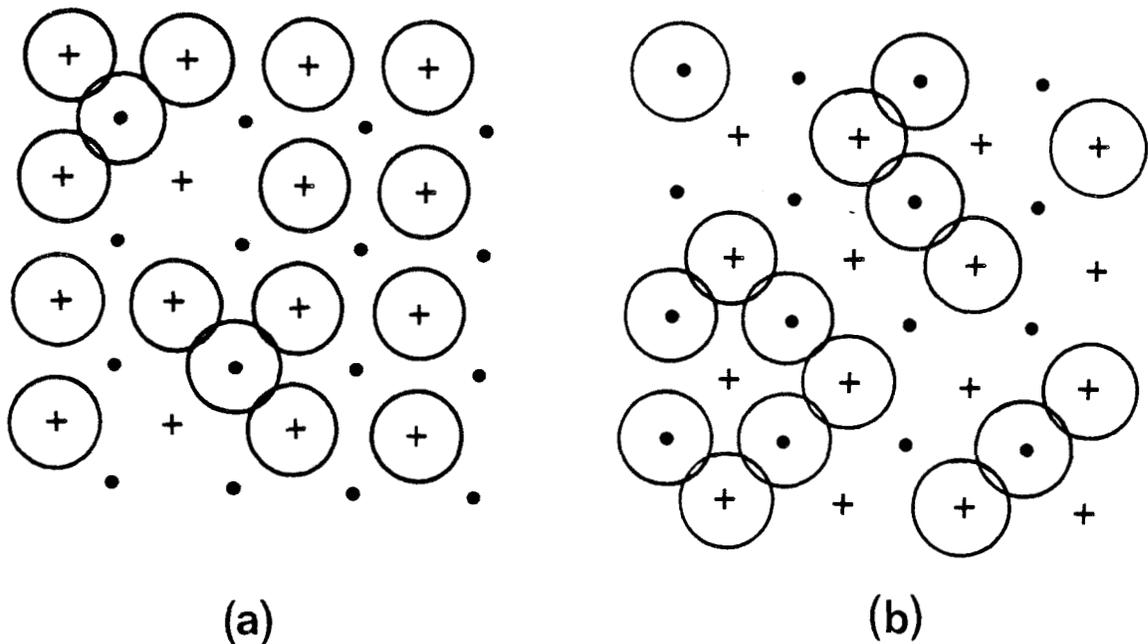
THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE
DES CRISTAUX PLASTIQUES

Si toute transition de phase est un passage d'un état d'ordre à un autre état différemment ordonné, ceci est particulièrement vrai pour les transitions des cristaux plastiques, qui atteignent l'état liquide en plusieurs étapes. Comme une transition s'accompagne très souvent d'une variation de volume, il faut également, tenir compte de l'influence de la pression sur les transitions de phase. Mais il est intéressant d'étudier l'évolution du désordre, d'abord indépendamment de la pression. Cette façon analytique de procéder n'a guère été employée dans les études antérieures.

Une des premières théories appartient à Lennard-Jones et Devonshire [86] essentiellement une théorie de condensation des gaz rares. Ils ont introduit, en même temps qu'un paramètre d'ordre de position, le potentiel qui porte leurs noms, avec un certain nombre de paramètres ajustables, dont un certain rapport $\frac{W_0}{\epsilon_0}$, pour correspondre aux propriétés de l'argon. Pour étendre cette étude à l'ensemble des cristaux globulaires, Pople et Karacz [87] introduisent un second paramètre d'ordre, correspondant à deux orientations possibles. Ils conservent le potentiel de Lennard-Jones, ce qui exige la tabulation précise de certaines fonctions et ajustent le paramètre $\frac{W_0}{\epsilon_0}$ à une nouvelle valeur 0,977. Amzel et Becka [88] étendent à plusieurs orientations, mais selon la même méthode. Les travaux ultérieurs visent, soit à perfectionner certaines approximations, soit à essayer d'autres formes de potentiel, sans que l'on puisse toujours discerner l'intérêt de ces retouches. Nous allons étudier la variation de ces deux paramètres d'ordre, d'abord indépendamment de la pression, puis en tenant compte de celle-ci. Puisse notre démarche plus analytique et progressive apporter un peu de clarté.

I - ETUDE DES DEGRES D'ORDRE INDEPENDAMMENT DES VARIATIONS DE VOLUME

Dans le passage des cristaux plastiques, pris à l'état pur ou en mélanges, de l'état solide à l'état liquide, on peut donc distinguer l'établissement d'un double désordre, désordre de position et désordre d'orientation. Pour le premier, on peut s'inspirer des travaux de Lennard Jones et Devonshire [86] : les atomes tendent à occuper également les noeuds de deux sous-réseaux, dont l'un est un réseau d'interstices (fig. 9). Pour le désordre d'orientation, on peut suivre l'hypothèse de Frenkel [89] qui admet que dans la phase plastique, les particules ne peuvent prendre qu'un nombre fini d'orientations discernables. On suppose donc que les N molécules se répartissent sur m sous réseaux et prennent n orientations. On désigne par M_i la fraction des molécules dans le sous réseau i et Q_k la fraction dans l'orientation k .



*Fig. 9 : Modèle de fusion de Lennard-Jones et Devonshire
(a) : cristal ; (b) : liquide.*

A - Rappels de thermodynamique statistique

a) Degré d'ordre

Il faut d'abord introduire un ou plusieurs degrés d'ordre. A priori il ne s'agit pas de paramètres d'ordre au sens de la théorie de Landau car le groupe de symétrie de la phase haute température ne peut pas forcément être considéré comme un sur-groupe de la phase basse température, ne serait-ce que pour la raison qu'il s'agit d'une symétrie moyenne. On verra également que parfois ce degré d'ordre ne tend pas de façon continue vers sa valeur de haute température.

On peut définir un degré d'ordre pour chacune des positions et chacune des orientations. Pour la première approche qui va suivre, les degrés d'ordre choisis seront les M_i , variant entre 0 ou 1 (pour l'ordre parfait) et $1/m$ (pour le désordre total) et les Q_k variant entre 0 ou 1 et $\frac{1}{n}$.

Remarque : Certains auteurs préfèrent les quantités L_i telles que

$$L_i = m M_i - 1 \leftrightarrow M_i = \frac{1 + L_i}{m}$$

variant entre -1 et $m-1$, en référence, semble-t-il, avec la théorie des spins (pour $m = 2$, L_i varie entre -1 et +1). Dans la suite, les paramètres P et R , variant entre 0 et 1, seront également utilisés, surtout pour les représentations graphiques.

b) Fonction de partition

Les fonctions thermodynamiques, et entre autres l'énergie libre \mathcal{F} , peuvent se déduire de la fonction de partition canonique Ω

$$\mathcal{F} = -kT \ln \Omega ; \quad \Omega = f^N \sum_i \exp \left(-\frac{E_i}{kT} \right) ; \quad (1)$$

f est la fonction de partition moléculaire et la somme est étendue à tous les états réalisables par les N molécules supposées discernables. Si chacun des

états r , auquel correspond l'énergie E_r , peut être réalisé de g_r manières, on peut se contenter de sommer sur les états, en affectant chaque terme du facteur de dégénérescence g_r

$$\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) = \sum_r g_r \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right) \quad (2)$$

c) Moyennes

On simplifie l'expression ci-dessus en faisant appel à la moyenne pondérée \bar{E} telle que :

$$\sum_r \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right) = g \exp\left(-\frac{\bar{E}}{kT}\right) \quad (3)$$

où g est, cette fois, le nombre total de configurations.

Celle-ci se distingue de la moyenne simple non pondérée $E = \langle E_r \rangle$ et de la moyenne réelle E^* qui peut s'écrire :

$$E^* = \frac{\sum_r E_r \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right)}{\sum_r \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right)} \quad (4)$$

Ces différentes moyennes peuvent être reliées les unes aux autres. Des définitions (3) et (4), on déduit :

$$E^* = \frac{\partial \left(\frac{\bar{E}}{T}\right)}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)}$$

On sera amené à utiliser pour la moyenne pondérée le développement de Kirkwood [90]. La relation (3) donne :

$$\begin{aligned} \frac{\bar{E}}{kT} &= \ln g - \ln \left[\sum_r \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right) \right] \\ &= -\ln \left[1 - \frac{\langle E_r \rangle}{kT} + \frac{\langle E_r^2 \rangle}{2!(kT)^2} + \dots \right] \\ &= \frac{\langle E_r \rangle}{kT} - \frac{1}{2!(kT)^2} \left[\langle E_r^2 \rangle - \langle E_r \rangle^2 \right] + \frac{1}{3!(kT)^3} \left[\langle E_r^3 \rangle - 3\langle E_r \rangle \langle E_r^2 \rangle + 2\langle E_r \rangle^2 \right] + \dots \end{aligned}$$

d) Approximation de Bragg-Williams

Il est fréquent de faire l'approximation suivante, due à Bragg et Williams [91] : la valeur réelle de la moyenne pondérée \bar{E} est remplacée par celle de la moyenne non pondérée $\langle E_r \rangle = E$. Ceci revient à ne plus distinguer l'ordre à courte distance de l'ordre à grande distance et à ne considérer que le degré d'ordre à grande distance.

L'approximation de Bragg-Williams équivaut en effet à ne retenir que le premier terme du développement de Kirkwood. Les termes d'ordre supérieur peuvent être associés avec des effets d'ordre à courte distance. Avec cette approximation, l'énergie libre (1) devient :

$$\mathcal{F} = -kT (N \ln f + \ln g - \frac{E}{kT}) = -NkT \ln f - kT \ln g + E \quad (5)$$

B - Application au cas des cristaux plastiques

1) Résultats généraux

Il faut tenir compte du fait que les deux processus de désordre sont couplés, en ce sens que la désorientation des molécules favorise leur migration. Introduisons l'hypothèse de Pople et Karacz [87] à savoir que l'énergie W_r d'orientation est nulle, lorsqu'elle concerne deux molécules de réseaux différents. On peut dire qu'il s'agit d'un couplage par "tout ou rien".

$$E = \sum_i^m \sum_{j>i}^m M_i M_j (W_{ij})_p + \sum_i^m M_i^2 \sum_k^n \sum_{k>1}^n Q_k Q_l (W_{kl})_r$$

$(W_{ij})_p$ étant l'énergie d'une molécule entourée de z sites voisins de l'autre réseau
 $(W_{kl})_r$ étant l'énergie d'une molécule entourée de ses z' voisines dans son réseau.

Il reste à calculer le nombre de configurations dans le cadre de l'hypothèse précédente

$$g = \frac{(N!)^m}{\prod_i^n [n M_i]! [N(1-M_i)]!} \prod_i^m \frac{[N M_i]!}{\prod_k^n [N Q_k M_i]!}$$

Cette quantité intervient par son logarithme qui vaut sensiblement en vertu du théorème de Stirling :

$$\begin{aligned} \ln g &= m N \ln N \\ &- \sum_i^n [N M_i \ln N + N M_i \ln M_i + N(1-M_i) \ln N + N(1-M_i) \ln(1-M_i)] \\ &+ \sum_i^n [N M_i \ln N + N M_i M_i - \sum_k^n N M_i Q_k (\ln N + \ln M_i + \ln Q_k)] \end{aligned}$$

En tenant compte des relations évidentes :

$$\sum_i^n M_i = 1 \quad \text{et} \quad \sum_k^n Q_k = 1$$

il vient :

$$- \frac{\ln g}{N} = \sum_i^m M_i \ln M_i + \sum_i^m (1-M_i) \ln(1-M_i) + \sum_k^n Q_k \ln Q_k$$

Les formules précédentes sont très générales. Elles permettent d'affecter à chaque position ou chaque orientation une probabilité et une énergie particulières. Elles ont été établies pour être éventuellement utilisées en vue d'un affinement de la théorie. Il est physiquement acceptable d'adopter certaines hypothèses simplificatrices. Cette simplification pourra aller jusqu'à limiter à 2, soit le nombre de sous-réseaux, soit le nombre d'orientations. Mais, si pour l'instant, on admet un nombre de possibilités supérieur à deux, on peut privilégier la position 1 ou l'orientation 1 (de basse température) et considérer les autres comme également probables.

2) Simplifications relatives aux sous-réseaux

On peut, pour une première simplification, privilégier le sous réseau 1, face aux autres également probables. On pose :

$$M_1 = M \quad ; \quad \text{d'où } M_i = \frac{1-M}{m-1} \quad , \quad i > 1$$

Dans ce cas $\sum_i M_i \ln M_i = M \ln M + (1-M) \ln \frac{1-M}{m-1}$

$$-\frac{\ln g}{N} = M \ln M + (1-M) \ln \frac{1-M}{m-1} + (1-M) \ln(1-M) + (m-2+M) \ln \frac{m-2+M}{m-1} + \sum_k Q_k \ln Q_k$$

Si W_p est l'énergie pour passer de la position 1 à l'une des autres et si W'_p concerne les molécules désordonnées en position

$$E = W_p M(1-M) + W'_p \frac{(1-M)^2}{2} \frac{(m-2)}{(m-1)} + \frac{1-2M+mM^2}{m-1} \left[\sum_k^n \sum_{l>k}^n Q_k Q_l (W_{kl})_r \right]$$

L'une des conditions d'extremum de l'énergie libre nécessite de calculer :

$$\frac{1}{N} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial M} = kT \ln \frac{M(m-2+M)}{(1-M)^2} + W_p (1-2M) + W'_p \frac{(M-1)(m-2)}{(m-1)} + \frac{2-2mM}{m-1} \left[\sum_k^n \sum_{l>k}^n Q_k Q_l (W_{kl})_r \right]$$

Si par contre on pousse la simplification en supposant $W'_p = W_p$, il vient :

$$E = W_p \frac{m-2+2M-mM^2}{2m-2} + \frac{1-2M+mM^2}{m-1} \left[\sum_k^n \sum_{l>k}^n Q_k Q_l (W_{kl})_r \right]$$

$$\frac{1}{N} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial M} = kT \ln \frac{M(m-2+M)}{(1-M)^2} + W_p \frac{1-mM}{m-1} + \frac{2-2mM}{m-1} \left[\sum_k^n \sum_{l>k}^n Q_k Q_l (W_{kl})_r \right]$$

Si donc on admet $W'_p = W_p$, l'une des solutions de l'équation $\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial M} = 0$ est la solution $M = \frac{1}{m}$ correspondant au désordre complet de position. Si l'on désire un degré d'ordre variant non pas entre 1 et $\frac{1}{m}$, mais entre 1 et 0, on posera

$$p = \frac{mM-1}{m-1}$$

La simplification ultime consiste à ne considérer que deux sous-réseaux. C'est celle que nous utiliserons.

3) Simplifications relatives aux orientations

Nous nous limitons désormais à 2 sous-réseaux. Si nous privilégions l'une des orientations (à laquelle nous affectons l'indice 1) face aux autres

également probables

$$Q_1 = Q \quad ; \quad Q_k = \frac{1-Q}{n-1} \quad , \quad k > 1$$

Si W_r est l'énergie pour passer de l'orientation 1 à l'une des autres et si W'_r concerne les molécules désordonnées en orientation

$$E = W_p(M-M^2) + (1-2M+2M^2) \left[W_r Q(1-Q) + W'_r \frac{(1-Q)^2}{2} \frac{(n-2)}{(n-1)} \right]$$

$$\frac{1}{N} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial Q} = kT \ln \frac{Q(n-1)}{1-Q} + (1-2M+2M^2) \left[W_r(1-2Q) + W'_r(Q-1) \frac{(n-2)}{(n-1)} \right]$$

Si l'on admet $W'_r = W_r$, il vient

$$E = W_p(M-M^2) + (1-2M+2M^2) \frac{(n-2+2Q-nQ^2)}{2(n-1)} W_r$$

$$\frac{1}{N} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial Q} = kT \ln \frac{Q(n-1)}{1-Q} + (1-2M+2M^2) \frac{(1-nQ)}{(n-1)} W_r$$

Afin d'étudier, dans ce dernier cas, les variations des degrés d'ordre avec la température, on peut utiliser une série de variables réduites :

$$\frac{W_r}{W_p} = v \quad , \quad \frac{W_p}{kT} = x \quad \text{et} \quad \frac{1}{N} \frac{\mathcal{F}}{kT} = F$$

A une température donnée, définie par \hat{x} , les valeurs des degrés d'ordre \hat{Q} et \hat{M} sont celles qui donnent à l'énergie libre, une valeur minimum \hat{F} . Il faut donc :

$$\frac{\partial F}{\partial Q} = 0 \quad \leftrightarrow \quad \ln \frac{\hat{Q}(n-1)}{1-\hat{Q}} = (1-2\hat{M}+2\hat{M}^2) \hat{x} v \frac{(n\hat{Q}-1)}{(n-1)} \quad (6)$$

$$\text{et} \quad \frac{\partial F}{\partial M} = 0 \quad \leftrightarrow \quad 2 \ln \frac{\hat{M}}{1-\hat{M}} = \hat{x} (2\hat{M}-1) \left\{ 1 - v \frac{(n-2+2\hat{Q}-n\hat{Q}^2)}{(n-1)} \right\} \quad (7)$$

L'élimination de \hat{x} donne :

$$\frac{1 - v \frac{(n-2+2\hat{Q}-n\hat{Q}^2)}{(n-1)}}{2v \frac{(n\hat{Q}-1)}{(n-1)}} \ln \frac{\hat{Q}(n-1)}{1-\hat{Q}} = \frac{(1-2\hat{M}+2\hat{M}^2)}{(2\hat{M}-1)} \ln \frac{\hat{M}}{1-\hat{M}} \quad (8)$$

Si l'on désire un degré d'ordre d'orientation variant entre 1 et 0, on posera

$$R = \frac{\hat{n}\hat{Q}-1}{n-1}$$

C - Courbes de variation des paramètres d'ordre

On a tracé les courbes donnant l'énergie libre \hat{F} et les paramètres d'ordre en fonction de $\hat{x} = \frac{W_D}{kT}$. Pour faciliter la comparaison des figures, les paramètres d'ordre choisis pour les courbes sont souvent \hat{R} et \hat{P} , alors que, pour les calculs, \hat{Q} et \hat{M} sont préférables. A titre d'exemple sont données (fig. 10 à 13) les courbes pour des valeurs très différentes de n ($n=2$ et $n=24$) et des valeurs très différentes de ν ($\nu=0.2$ et $\nu=0.6$). On peut faire plusieurs constatations :

1) Le désordre d'orientation intervient à des températures d'autant plus basses que ν (rapport $\frac{W_r}{W_D}$) est petit et que n (nombre d'orientations) est grand. Autrement dit, le désordre total d'orientation (point A sur les graphiques) caractérisé par $\hat{R} = 0$ (ou $\hat{Q} = \frac{1}{n}$) intervient pour une valeur \hat{M}_A de \hat{M} et pour une valeur \hat{x}_A de \hat{x} , d'autant plus grandes l'une et l'autre que ν est petit et que n est grand. Le désordre total d'orientation intervient donc avant le désordre total de position si ν est suffisamment petit. Ceci correspond au cas des cristaux plastiques. L'inverse se produit si ν est suffisamment grand et correspond au cas des cristaux liquides.

Pour mieux cerner cette évolution, ne nous contentons pas des courbes précédentes établies pour des valeurs particulières de ν mais traçons les courbes donnant \hat{M}_A , \hat{x}_A et $1/\hat{x}_A$ en fonction de ν (fig. 14 à 16). Elles correspondent à la partie aa' des graphiques (M, ν) , (x, ν) et $(1/x, \nu)$. Le désordre total de position (point B des courbes) caractérisé par $\hat{P} = 0$ (ou $\hat{M} = \frac{1}{2}$) intervient pour une valeur \hat{x}_B . La variation de cette valeur avec ν est donnée par la partie bb' des graphiques (x, ν) et $(1/x, \nu)$.

On peut calculer, au moins approximativement, les valeurs de \hat{x}_A , dans le cas $n = 2$ où \hat{Q} tend de façon continue vers $1/2$. En considérant que, lorsque \hat{Q} atteint sa valeur limite $1/2$, \hat{M} varie peu, on peut trouver un résultat approché en faisant $\hat{M} = 1$. Il vient :

$$x_A = \left[\frac{\ln \left(\frac{2-Q}{1-Q} \right)}{\nu(2Q-1)} \right]_{Q=1/2} = \frac{2}{\nu}$$

Sur le graphique $(1/x, \nu)$ (fig. 16) ce dernier résultat correspond à la tangente à l'origine de pente 1/2. La courbe exacte s'incurve vers le bas, eu égard au fait que \hat{M} n'est pas rigoureusement égal à l'unité.

On peut calculer rigoureusement les valeurs de \hat{x}_B lorsque le désordre de position intervient après le désordre d'orientation. Dans ce cas, \hat{Q} vaut rigoureusement $\frac{1}{n}$

$$x_B = \left[\frac{2 \ln \frac{M}{1-M}}{(2M-1) \left(1 - \nu \frac{n-1}{n}\right)} \right]_{M=1/2} = \frac{4n}{1-\nu(n-1)}$$

Ce résultat peut être reporté sur le graphique $(1/x, \nu)$ et il correspond aux portions de droite bb' , de pente $-\frac{n-1}{4n}$ et limitées en b' par les courbes aa' tracées précédemment.

2) \hat{x} n'est pas toujours une fonction monotone de \hat{R} , \hat{P} et \hat{F}

Pour $n=2$ et pour de petites valeurs de ν (telle $\nu=0,2$), ce sont effectivement des fonctions monotones (fig. 10).

Pour $n=2$ et pour de plus grandes valeurs de ν (telle $\nu=0,6$), ce ne sont plus des fonctions monotones (fig. 11). Les pentes changent de signe au point C. Sur les diagrammes (M, ν) (fig. 14), les variations de x_C avec ν correspondent à la partie cc' de la figure. Ainsi donc pour tout un domaine de valeurs de \hat{x} , il existe pour chacune d'elles plusieurs extremums de F . L'équilibre a lieu pour le minimum minimorum. Lorsque à une température donnée, deux minimums ont la même valeur, il se produit à cette température une transition du 1er ordre. Ceci correspond au point E. Il est évident que \hat{M}_E est supérieur ou, à la limite, égal à \hat{M}_C . Les lieux des points E correspondent à la portion cd des diagrammes.

3) \hat{x} n'est pas toujours une fonction continue de \hat{R} , \hat{P} , \hat{F}

Pour $n > 2$, par exemple pour $n=24$, les variations de \hat{x} , non seulement ne sont pas monotones, mais subissent une discontinuité. (Il en serait de même

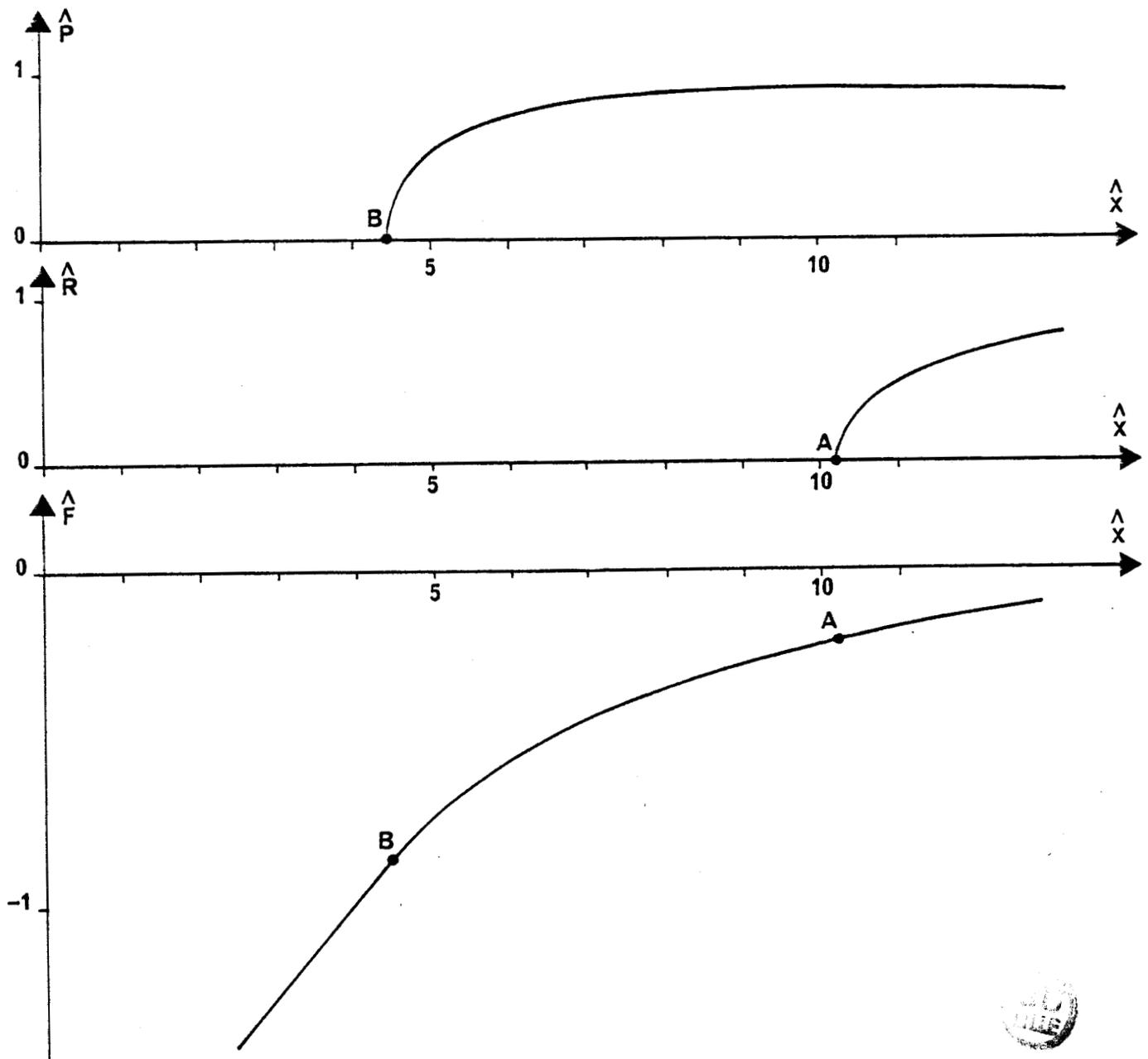


Fig. 10 : Variation des paramètres d'ordre \hat{P} et \hat{R} et de l'énergie libre \hat{F} pour $n = 2$ et $\nu = 0.2$.

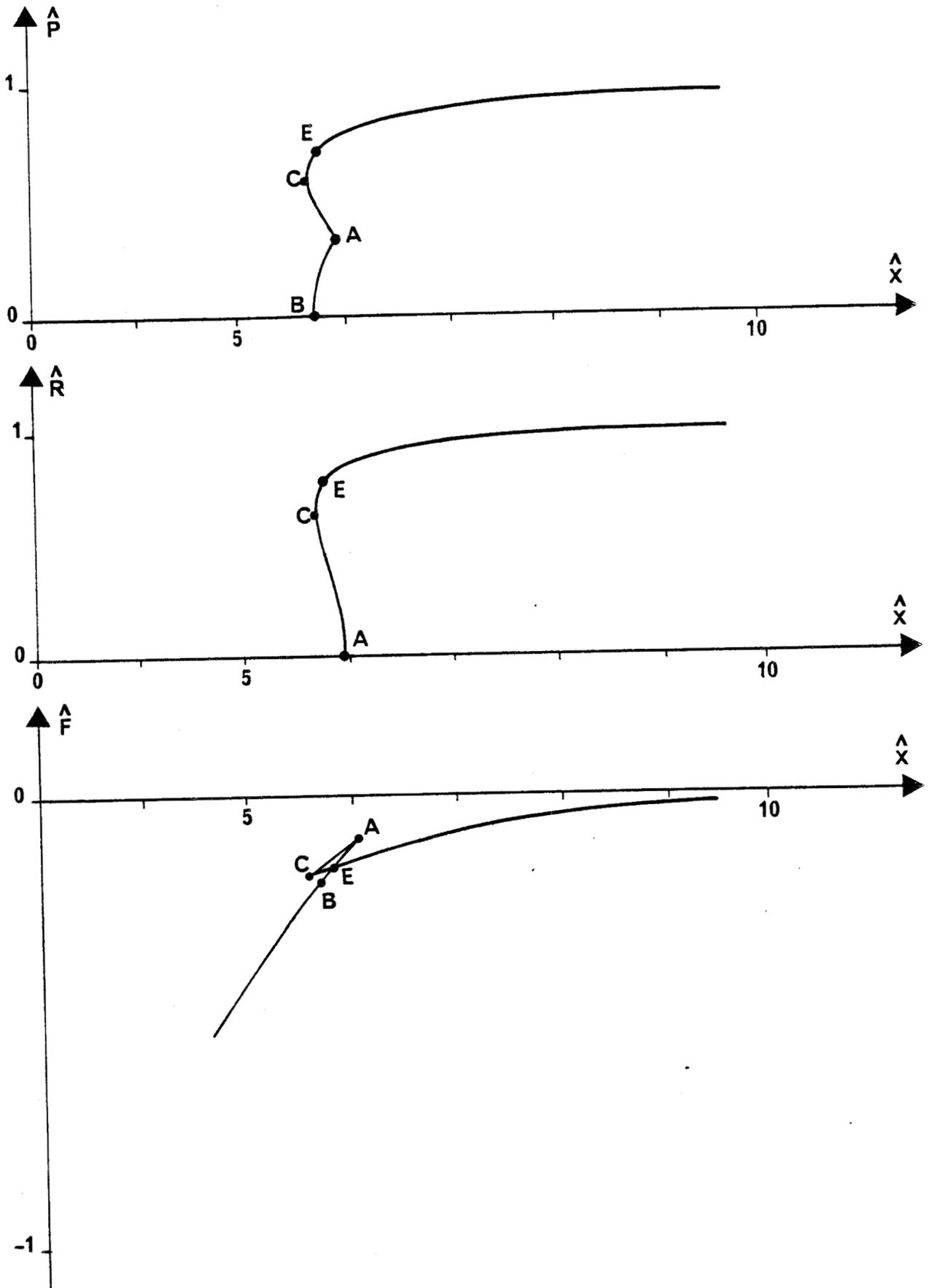


Fig. 11 : Variation des paramètres d'ordre \hat{P} et \hat{R} et de l'énergie libre \hat{F} pour $n = 2$ et $\nu = 0.6$.

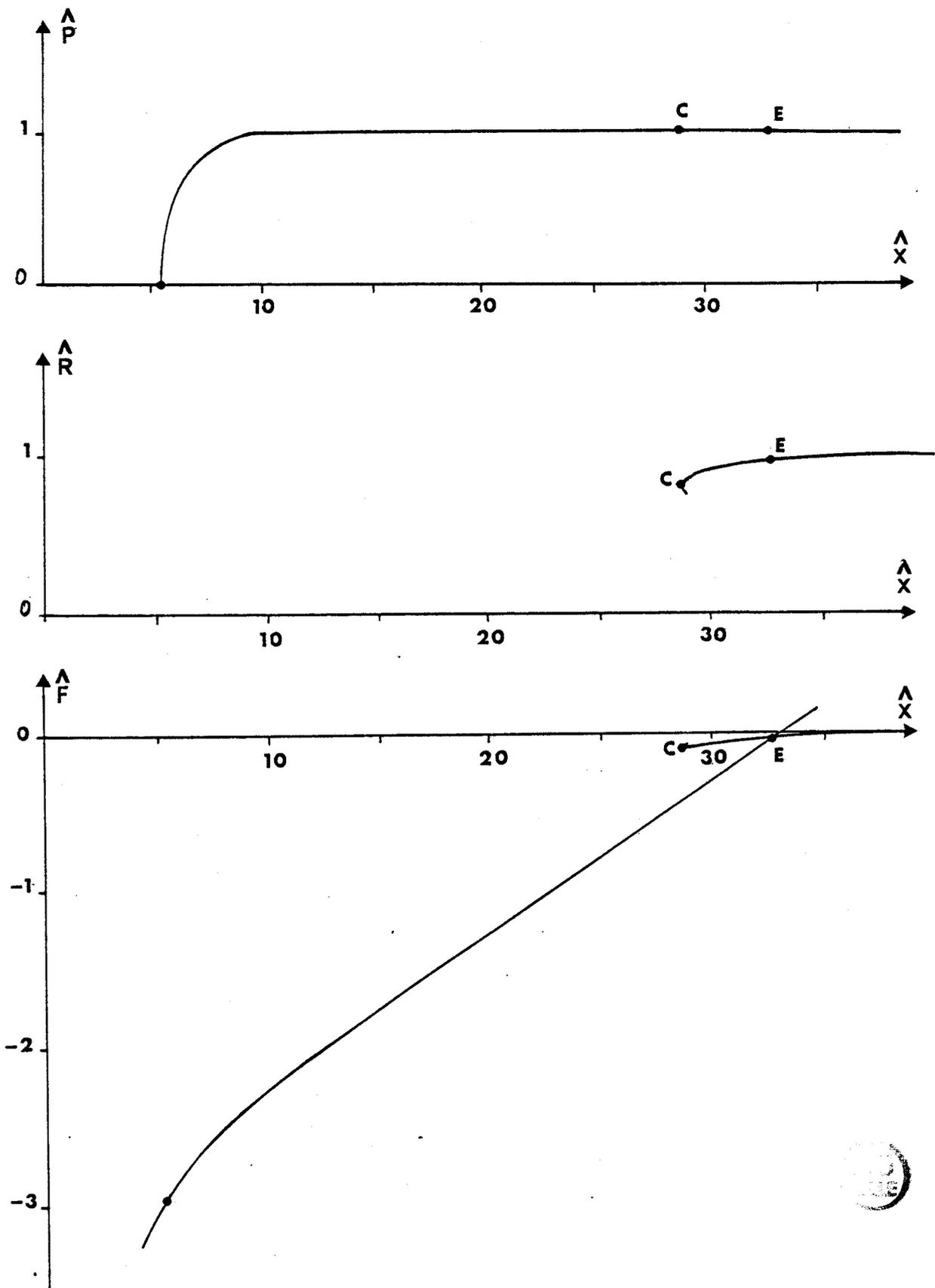


Fig. 12 : Variation des paramètres d'ordre \hat{P} et \hat{R} et de l'énergie libre \hat{F} pour $n = 24$ et $\nu = 0.2$.

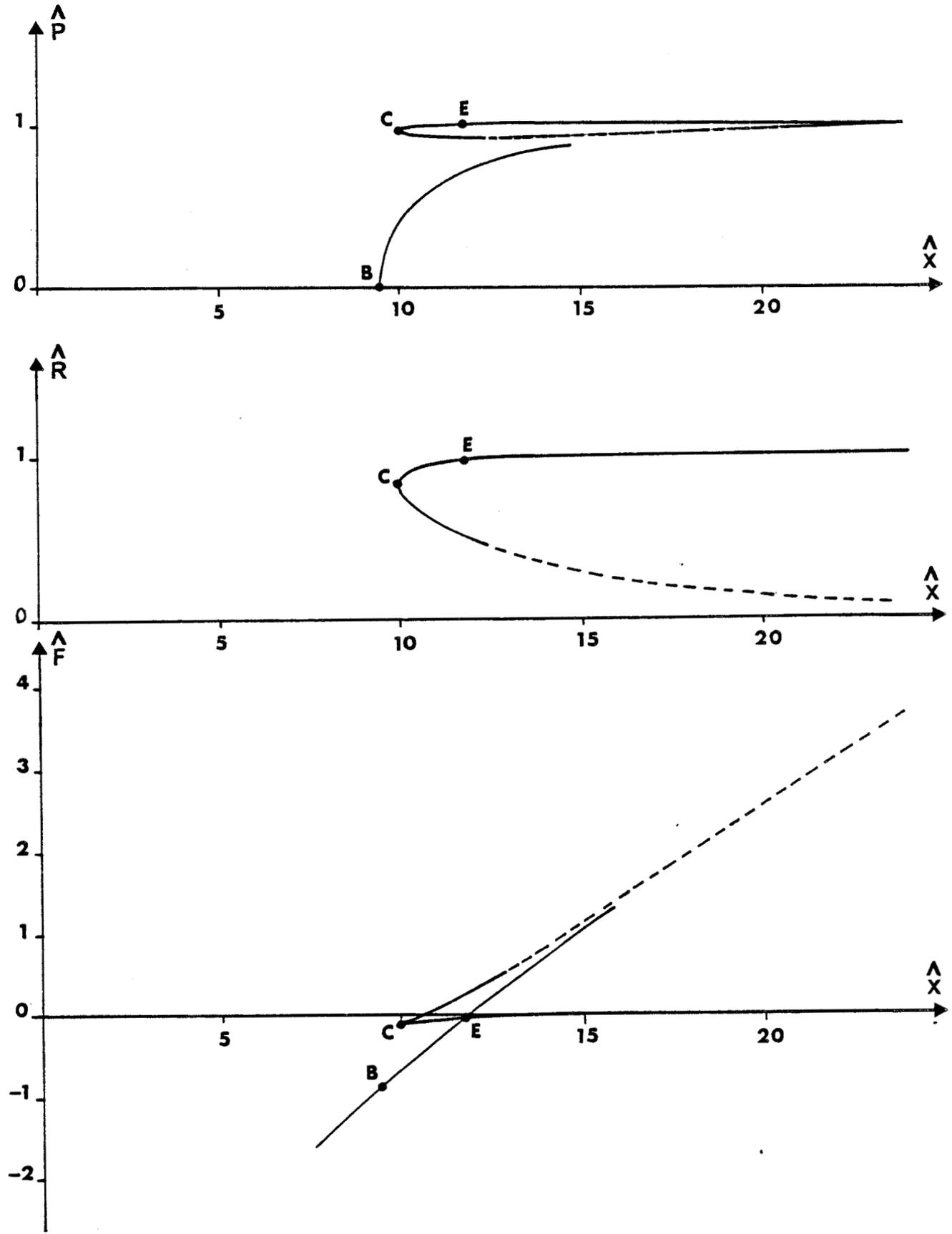


Fig. 13 : Variation des paramètres d'ordre \hat{P} et \hat{R} et de l'énergie libre \hat{F} pour $n = 24$ et $\nu = 0.6$.

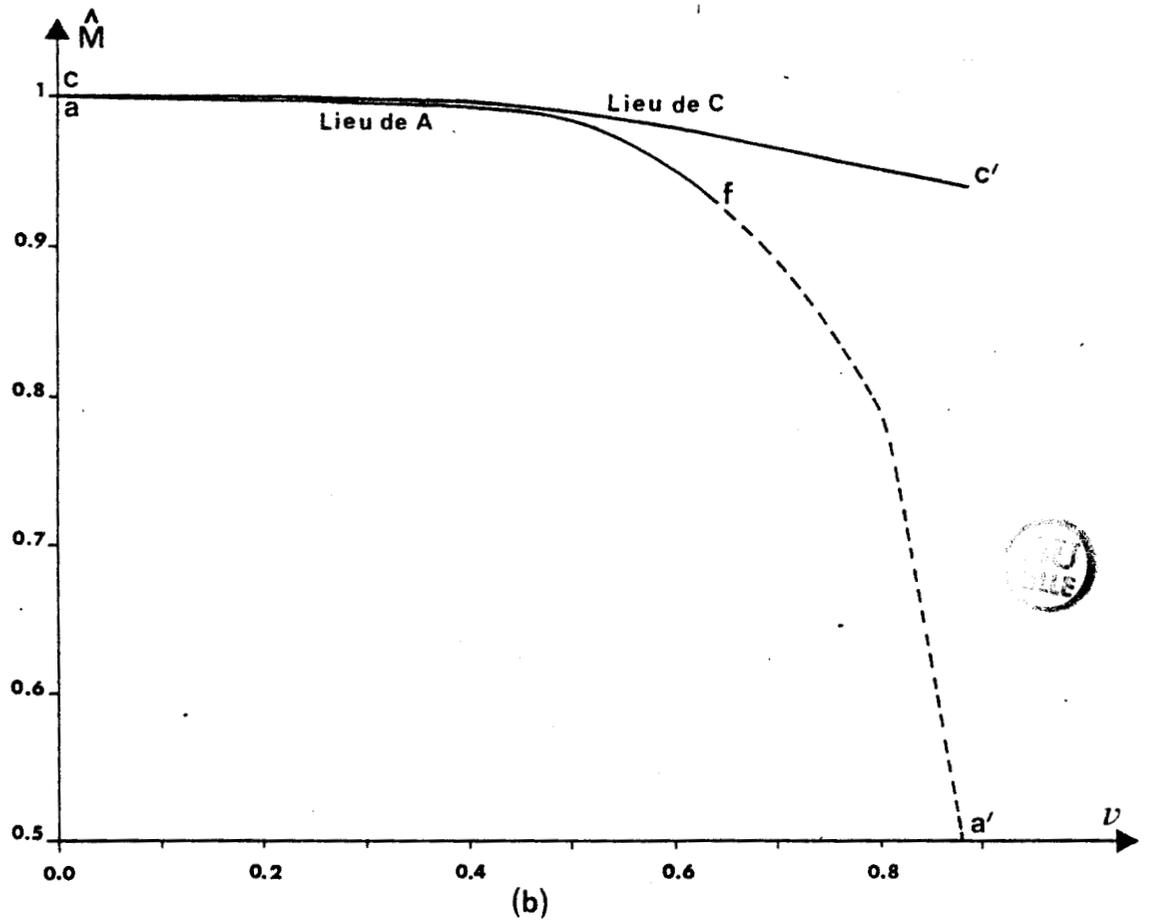
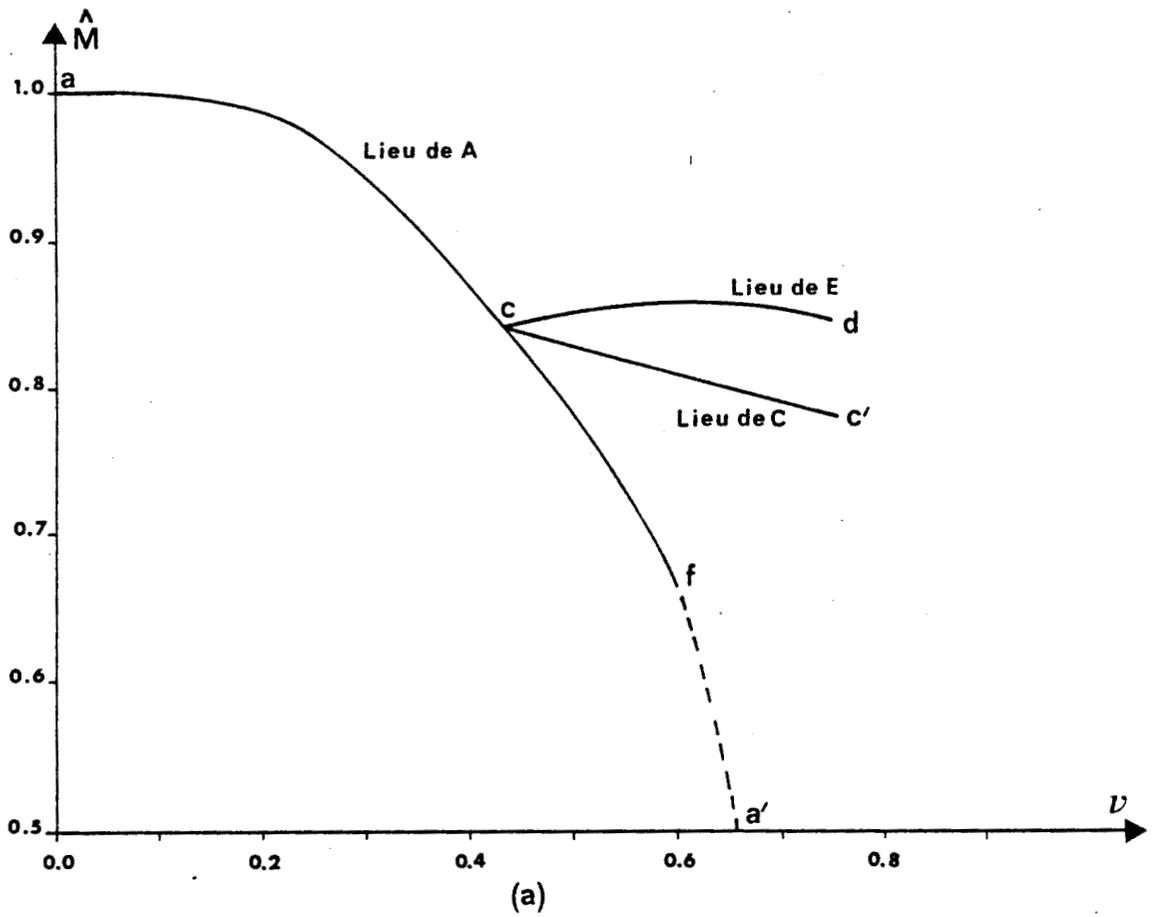


Fig. 14 : Valeurs particulières du paramètre M en fonction de ν
(a) : pour $n = 2$; (b) = pour $n = 24$.

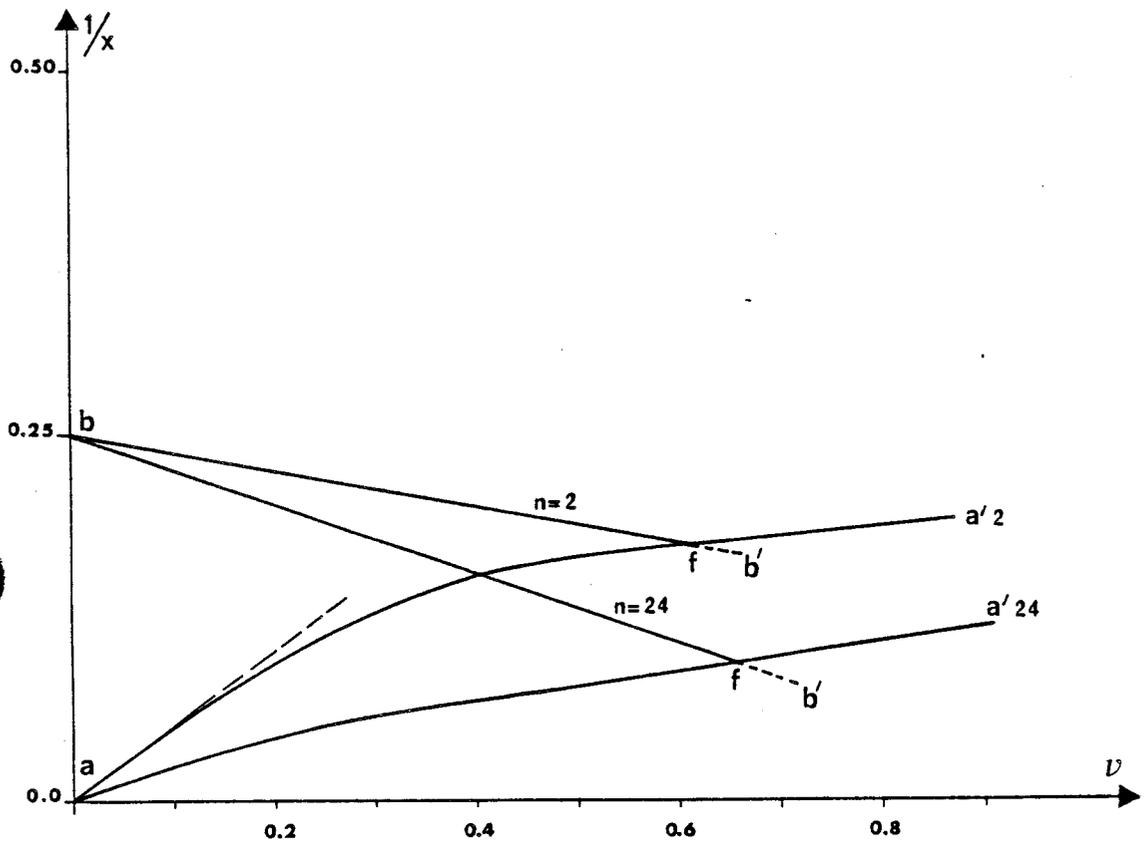
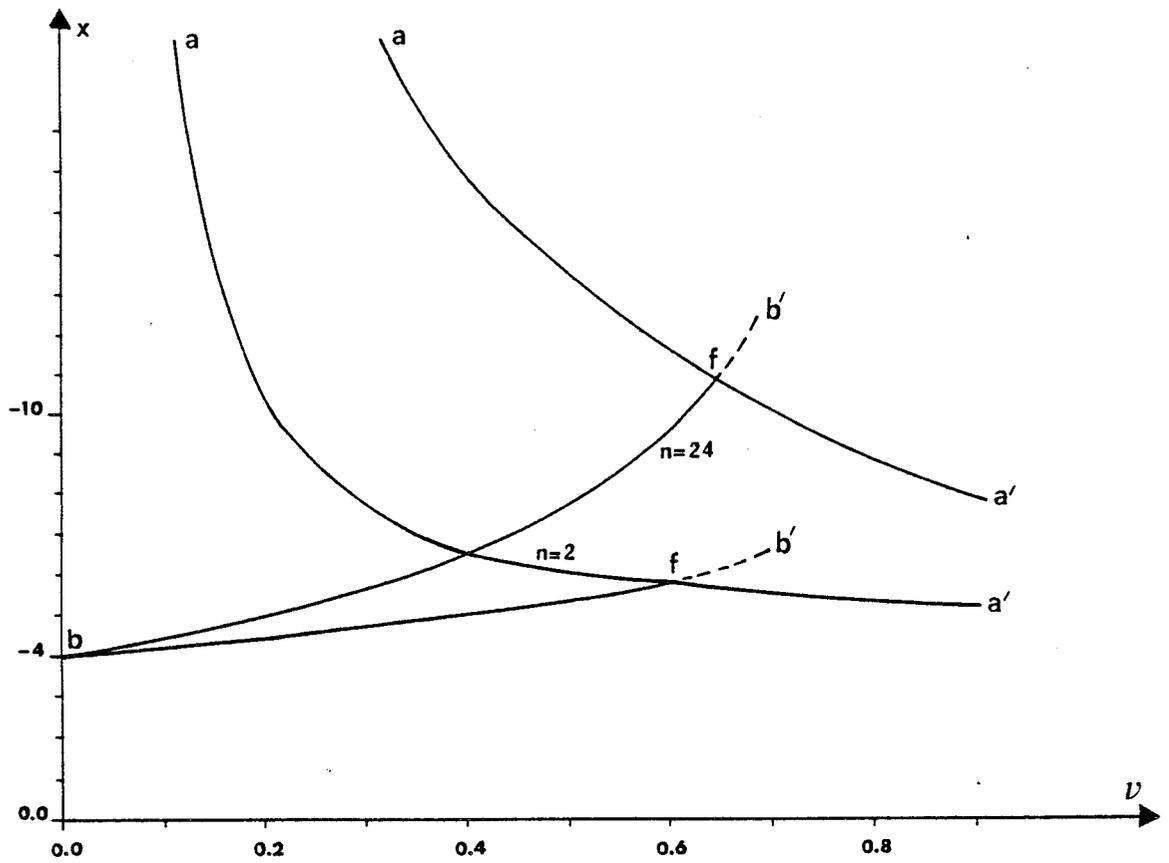


Fig. 15 : Valeurs de x pour les transitions en fonction de ν .

Fig. 16 : Valeurs de la température réduite $1/x$ pour les transitions en fonction de ν .

pour $m > 2$). Ceci se produit après que les pentes aient changé de signe (au point C), au moment où l'ordre d'orientation disparaît. Cette discontinuité peut être établie par méthode graphique (fig. 17). L'équation à résoudre est l'équation (8) et les solutions vérifient $y_1 = y_2$ avec :

$$y_1 = \ln \frac{Q(n-1)}{(1-Q)} \quad \text{et} \quad y_2 = A \frac{(nQ-1)}{n-1-\nu(n-2+2Q-nQ^2)}$$

A étant une fonction de M et ν , mais indépendante de Q.

Les courbes y_1 et y_2 se coupent toujours au point $(Q = \frac{1}{n}, y = 0)$. Il peut y avoir deux autres intersections dont il faut exclure a priori celle qui est inférieure à $1/n$. Pour $n=2$, ces deux intersections correspondent à des valeurs de Q symétriques par rapport à $Q = \frac{1}{2}$ et à la limite confondues avec elles, donc on tend sans discontinuité vers la valeur limite $Q = \frac{1}{2}$. Pour $n > 2$, les deux valeurs de Q ne sont pas toujours de part et d'autre de la valeur limite $Q = \frac{1}{n}$; elles sont donc toutes les deux solutions, mais si l'une correspond à un minimum de l'énergie libre F, l'autre correspond à un maximum. Ces deux séries de solutions sont reportées sur un seul des graphiques, celui de la figure 13, à titre d'illustration ; une des séries correspond au trait plein, l'autre au tracé en tirets. Quoi qu'il en soit, quand la courbe y_2 devient tangente à la courbe y_1 , on passe d'une solution en Q intermédiaire entre 1 et $\frac{1}{n}$ à la valeur $Q = \frac{1}{n}$. Il s'ensuit une discontinuité pour \hat{x} . Ceci empêche donc que la transition soit du second ordre. Comme ci-dessus, si à une température donnée, deux minimums de F ont la même valeur, il se produit à cette température une transition du 1er ordre.

D - Conclusion

L'étude précédente a choisi d'ignorer les variables pression et volume. Ceci permet de mieux voir l'influence respective des différents paramètres. La seule considération du nombre n d'orientations et du rapport ν des énergies liées à l'orientation et à la position a déjà permis de rendre compte d'un certain nombre de phénomènes.

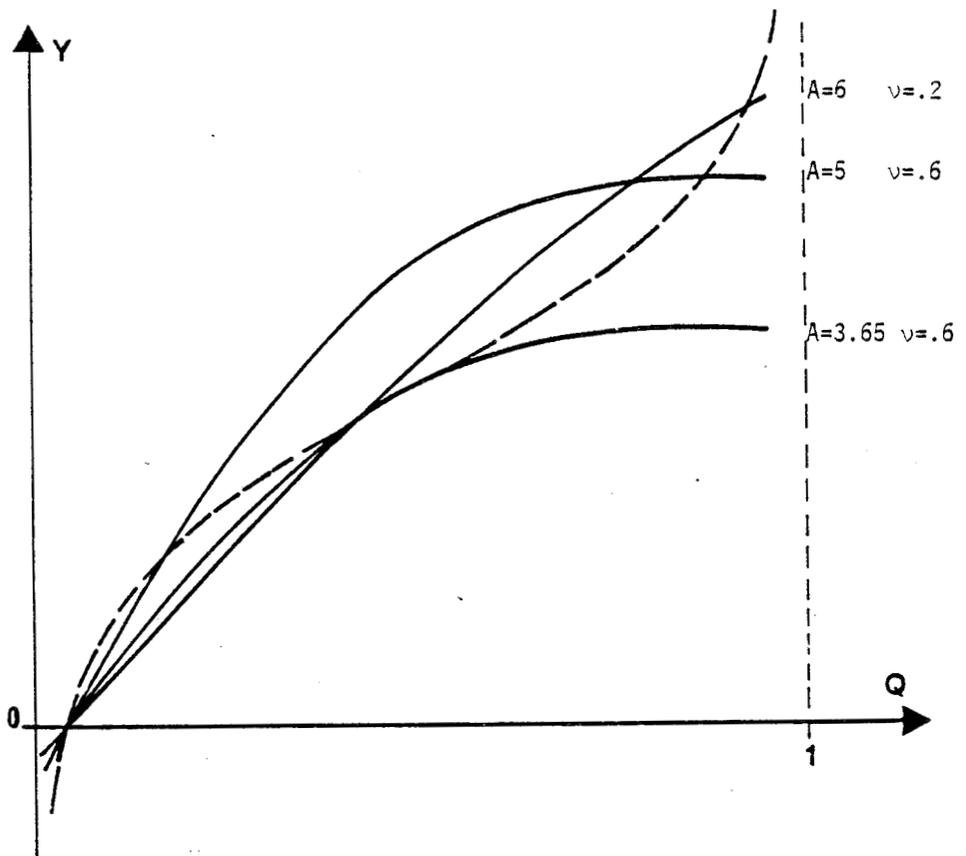
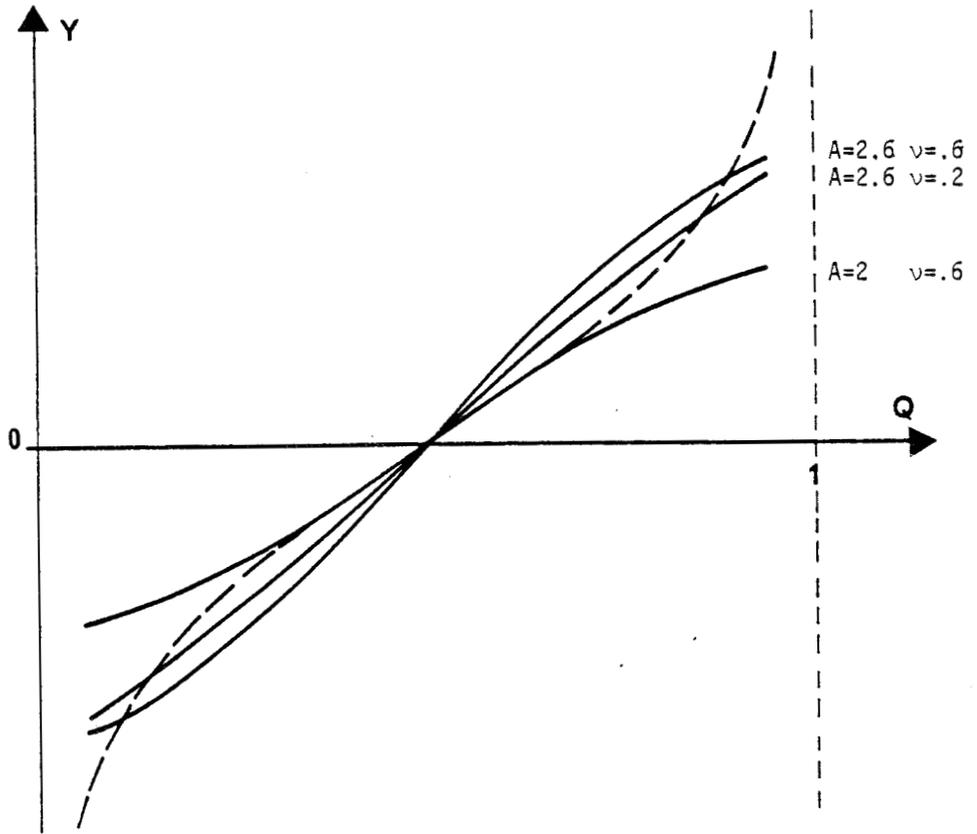


Fig. 17 : Résolution graphique de l'équation (4).

Ainsi en premier lieu, on a découvert le rôle du paramètre ν dans l'existence ou non d'une phase plastique. Les calculs précédents ont montré que pour une valeur suffisamment grande de ν , les désordres d'orientation et de position s'établissent en même temps. On a pu noter au passage que pour des valeurs encore plus grandes de ν (proches de l'unité) le phénomène inverse se produit : le désordre de position intervient avant le désordre d'orientation. C'est le cas des cristaux liquides, pour lesquels les centres de gravité des molécules sont disposés au hasard, alors que la direction moyenne de ces mêmes molécules est déterminée. Il faut préciser que dans ce cas les fluctuations d'orientation sont à la fois continues et limitées dans l'espace, ce qui conduit à une nouvelle définition des paramètres d'ordre. Néanmoins on perçoit de cette manière une certaine continuité à travers les différents comportements : celui des cristaux plastiques, celui des cristaux liquides et, entre les deux, celui des autres cristaux qui ne peuvent avoir aucune phase mésomorphe parce que les deux désordres s'établissent en même temps. Si cette distinction a été faite ci-dessus à partir du paramètre ν , elle peut aussi se faire à partir du rapport des dimensions de la molécule [46]. Quand ce rapport est sensiblement compris entre 0,8 et 1, il favorise une phase plastique. Quand il est inférieur à 0,36 il favorise une phase cristal liquide. Entre les deux, on passe directement de la phase solide à la phase liquide.

Par ailleurs, les paramètres n et ν ont un rôle déterminant pour fixer l'ordre des transitions. Bien que la transition à la phase plastique des cristaux globulaires soit un passage de l'ordre au désordre, les résultats expérimentaux du chapitre I prouvent que cette transition n'est presque jamais du second ordre. L'étude qui précède tente une explication : la transition ne peut être du second ordre que si un seul paramètre d'ordre est proche de sa valeur de haute température. On a vu en effet qu'elle était du premier ordre si le nombre d'orientations n est supérieur à deux (il y a alors plusieurs Q_i qui tendent ensemble vers la valeur $\frac{1}{n}$). De façon analogue, même pour $n=2$, la transition est du premier ordre lorsque le désordre d'orientation entre en compétition avec le désordre de position (M et Q tendent ensemble vers $\frac{1}{2}$) et ceci a lieu pour des valeurs suffisamment grandes de ν .

Il reste que l'étude précédente conduit parfois à des transitions plastique-liquide du second ordre, en contradiction avec l'expérience. Ceci est par contre tout à fait cohérent, puisqu'on a supposé que le nombre de sous-réseaux était égal à deux. On pourrait fixer à ce paramètre une autre valeur arbitraire. On peut songer aussi à l'influence des variations de volume.

II - ETUDE DES PARAMETRES D'ORDRE, COMPTE-TENU DES VARIATIONS DE VOLUME

Les calculs précédents n'ont pas envisagé l'influence de la pression ou, en d'autres termes, la variation avec le volume de W_r , W_p et de la fonction de partition moléculaire f .

Cette fonction de partition moléculaire prend en compte les énergies de vibration et de rotation qui ne dépendent pas du volume :

$$f_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 I kT}{h^2} \quad \text{ou} \quad \frac{8\pi^2 (2\pi k)^{3/2} (ABC)^{1/2}}{h^3}$$

$$f_{\text{vib}} = \prod_i \frac{\exp \frac{h\nu_i}{2kT}}{1 - \exp \left(- \frac{h\nu_i}{kT} \right)}$$

et enfin l'énergie de translation :

$$f_{\text{tr}} = \left(\frac{2 m k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{\bar{v}^N}{N!}$$

Le volume \bar{v} s'exprime en fonction de v , volume libre de chaque particule, pondéré grâce à Φ_0 , énergie potentielle de la particule. Pour calculer ces quantités, ainsi que W_r et W_p , il faut faire le choix d'un potentiel.

A - Choix d'un potentiel

Etant donnée la grande symétrie des molécules et donc la faible valeur des moments dipolaires électriques, on peut se limiter à des forces de Van der Waals. Une forme de potentiel couramment employée est due à Lennard-Jones et Devonshire [86]

$$\varepsilon = - \frac{\mu}{r^m} + \frac{v}{r^n} \quad , \quad - \frac{\mu}{r^m} \text{ étant attractif et } \frac{v}{r^n} \text{ étant répulsif.}$$

Nous conservons les notations m , n et v de Lennard Jones qui, bien sûr n'ont aucun rapport avec nos notations antérieures. Pour que le champ total soit attractif aux grandes distances et répulsif aux petites, on prend $n > m$.

Pour la valeur précise de m , on admet que $m=6$ car l'énergie de dispersion des ondes calculée par London, est en r^{-6} . Quant à n , les différents choix $n=8, 10, 12, 14$ donnent des résultats comparables entre eux [92]. La valeur de μ dépend de la valeur de n choisie. Par exemple pour l'Argon et le Néon

n	μ (en $\text{erg}/\text{\AA}^6$). 10^{-10}	
	A	Ne
8	2,37	0,207
10	1,37	0,114
12	1,03	0,0832
14	0,867	0,0678
∞ par extrapolation	0,5	0,04

Si on prend $n=\infty$, cela correspond à des sphères rigides et on a approximativement $\mu_{\infty} = \frac{\mu_{12}}{2}$

1) Cas du potentiel 12-6 de Lennard-Jones

Considérons d'abord le cas $m=6, n=12$

Pour $r = \infty$, $\epsilon = 0$;

pour $r = r_0$, $\epsilon = 0$ et r_0 est la distance de collision avec $r_0 = \left(\frac{v}{\mu_{12}}\right)^{1/6}$;

pour $r = r^*$, $\epsilon = -\epsilon^*$, $-\epsilon^*$ étant la valeur minimum obtenue pour $r^* = \left(\frac{2v}{\mu_{12}}\right)^{1/6}$

On a donc $(r^*)^3 = (r_0)^3 \sqrt{2}$.

Avec ces notations, ϵ peut s'écrire : $\epsilon = \epsilon^* \left[\left(\frac{r^*}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r^*}{r}\right)^6 \right]$

ou encore $\epsilon = 4\epsilon^* \left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right]$

Calculons la variation $(w_{\rho} - w_0)$ de l'énergie potentielle moyenne, dans une cage de dimension a , où la particule, entourée par z proches voisines, se meut à l'intérieur d'une sphère de rayon ρ .

$$w_{\rho} = \frac{1}{2} z \int_0^{\pi} \varepsilon \sin \theta \, d\theta = -2z \varepsilon^* \int_0^{\pi} \left(\frac{r_0^6}{\rho^6} - \frac{r_0^{12}}{\rho^{12}} \right) \sin \theta \, d\theta$$

Compte-tenu de $\rho^2 = r^2 + a^2 - 2ar \cos \theta$ il vient, en posant $x = \frac{\rho}{a}$:

$$w_{\rho} = -2z\varepsilon^* \frac{r_0^6}{a^6} \frac{(1-x)^{-4} - (1+x)^{-4}}{4x} + 2z\varepsilon^* \frac{r_0^{12}}{a^{12}} \frac{(1-x)^{-10} - (1+x)^{-10}}{10x}$$

Sachant que

$$\frac{(1-x)^{-4} - (1+x)^{-4}}{4x} = \frac{1}{4x} \frac{8x(1+x)^2}{(1-x^2)^4} = \frac{2(1+x^2)}{(1-x^2)^4}$$

et que

$$\frac{(1-x)^{-10} - (1+x)^{-10}}{10x} = \frac{1}{10x} \frac{(4x^2 + 10x^2 + 5x^4)(5 + 10x^2 + x^4)}{(1-x^2)^{10}} = \frac{2(1 + 12x^2 + 25x^4 + 12x^6 + x^8)}{(1-x^2)^{10}}$$

il vient
$$w_0 = -4z \varepsilon^* \left(\frac{r_0^6}{a^6} - \frac{r_0^{12}}{a^{12}} \right)$$

On peut en déduire le volume libre moyen, par l'intégrale suivante limitée supérieurement à $\rho = \frac{a}{2}$

$$v = \int_0^{a/2} 4\pi \rho \exp \left(- \frac{w_{\rho} - w_0}{kT} \right) d\rho = 4\pi a^3 \int_0^{1/2} x^2 \exp \left(- \frac{w_{\rho} - w_0}{kT} \right) dx$$

L'énergie potentielle d'équilibre ϕ_0 est supposée proche de $\frac{w_0}{2} = -2z\varepsilon^* \left(\frac{r_0^6}{a^6} - \frac{r_0^{12}}{a^{12}} \right)$ mais, si l'on veut tenir compte des molécules qui ne sont pas les plus proches voisines, on préfère prendre :

$$\phi_0 = -2z \varepsilon^* \left(1,2 \frac{r_0^6}{a^6} - \frac{r_0^{12}}{a^{12}} \right)$$

Il est à noter que :

$$\frac{r_0}{V_0} = \frac{r^*}{V^*} = \frac{a}{V} = \gamma$$

et que ce facteur de remplissage γ prend la valeur $\sqrt{2}$ pour le système cubique à faces centrées. Avec ces notations, et en conservant la première expression pour Φ_0 , le terme d'énergie libre \mathcal{F}' relatif à la fonction de partition moléculaire f , peut s'écrire de la manière suivante, à un terme \mathcal{F}'_0 près, indépendant de V :

$$\mathcal{F}' - \mathcal{F}'_0 = -2z N \varepsilon^* \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^2 - \left(\frac{V_0}{V}\right)^4 \right] - N kT \ln(4\pi V \gamma q) \text{ avec } q = \int_0^{1/2} x^2 \exp\left(-\frac{w_p - w_0}{kT}\right) dx$$

soit encore

$$\frac{\mathcal{F}' - \mathcal{F}'_0}{N kT} = - \left\{ \ln V - 2z \frac{\varepsilon^*}{kT} \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^2 - \left(\frac{V_0}{V}\right)^4 \right] + \ln q \right\}$$

2) Hypothèse des sphères rigides

Augmenter la valeur de m revient à renforcer les forces répulsives à courte distance. Le cas $m=6$, $n=\infty$ revient à considérer des sphères rigides. Les grandeurs précédentes prennent alors les valeurs ε' , w'_p , Φ'_0 et q' qui suivent.

$\varepsilon' = -\frac{\mu_{\infty}}{r_0^6}$ limité entre 0 et r_0 , distance de collision reliée aux constantes physiques précédentes par $r_0 = \frac{r^*}{1/6}$. D'où :

$$\varepsilon' = -\varepsilon_0 \frac{r_0^6}{r^6} \text{ avec } \varepsilon_0 = \frac{\mu_{\infty}}{r_0^6} = \frac{\mu_{12}}{r^{*6}} = 2\varepsilon^*$$

L'énergie potentielle moyenne est :

$$w'_p = \frac{1}{2} z \int_0^{\pi} \varepsilon' \sin\theta d\theta = -\frac{1}{2} z \varepsilon_0 \frac{r_0^6}{a^6} \left\{ \frac{(1-x)^{-4} - (1+x)^{-4}}{4x} \right\} \text{ en rappelant que}$$

$$\frac{(1-x)^{-4} - (1+x)^{-4}}{4x} = \frac{2(1+x^2)}{(1-x^2)^4} \approx 2(1+5x^2)$$

$$\text{et } \Phi'_0 = \frac{w'_0}{2} = -z \frac{\varepsilon_0}{2} \frac{r_0^6}{a^6}$$

Quand au volume libre moyen, il dépend de l'intégrale suivante :

$$q' = \int_0^{\alpha} x^2 \exp\left(-\frac{w_p - w_0}{kT}\right) dx \approx \frac{1}{3} \alpha^3 \exp\left[3,2 \frac{\alpha^2 (1-\alpha)^6}{kT}\right] \approx \frac{\alpha^3}{3}$$

limitée supérieurement à :

$$\alpha = 1 - \frac{r_0}{r} = 1 - \left(\frac{V_0}{V}\right)^{1/3}$$

En conclusion, à une constante près,

$$\mathcal{F}' = -z N \epsilon_0 \left(\frac{V_0}{V}\right)^2 - N kT \ln [4\pi V \gamma q']$$

soit encore :

$$\frac{\mathcal{F} - \mathcal{F}_0}{N kT} = - \frac{z \epsilon_0}{kT} \left(\frac{V_0}{V}\right)^2 - \ln \frac{V}{V_0} - 3 \ln \left[1 - \left(\frac{V_0}{V}\right)^{1/3} \right] \quad (9)$$

En constatant que les deux calculs ci-dessus supposent tous deux un certain nombre d'approximations et de corrections, nous n'hésitons pas à conserver cette dernière expression qui se prête mieux à un traitement algébrique.

B - Application au cas présent

Le terme \mathcal{F}' calculé ci-dessus est à ajouter au terme \mathcal{F} , dont la valeur a été donnée précédemment, en fonction de W_p entre autres. Il reste à relier ce paramètre W_p à la quantité ϵ_0 introduite ici. On peut considérer, avec Lennard-Jones [86] que W_p fait intervenir essentiellement la force de répulsion et écrire :

$$W_p = \frac{\epsilon_0}{K} \left(\frac{V_0}{V}\right)^4$$

On pourrait alors fixer la valeur de K de façon à retrouver par exemple les caractéristiques de l'Argon. Nous ne précisons pas non plus la valeur de z . Nous choisissons plutôt de faire varier la valeur du produit Kz et les courbes qui seront données correspondront aux valeurs $Kz = 6$ et $Kz = 12$.

La nouvelle valeur de l'énergie libre, corrigée du terme \mathcal{F}' (9) peut s'écrire, avec nos propres notations

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{F} - \mathcal{F}_0}{N kT} = \mathcal{F} = & 2M \ln M + 2(1-M) + Q \ln Q - (1-Q) \ln\left(\frac{1-Q}{n-1}\right) + x(M-M^2) + \\ & + x_V(1-2M+2M^2) \left(\frac{n-2+2Q-nQ^2}{2n-2} \right) - Kz x \left(\frac{V}{V_0}\right)^2 - \ln \frac{V}{V_0} - 3 \ln \left[1 - \left(\frac{V_0}{V}\right)^{1/3} \right] \end{aligned}$$

On peut en déduire certaines grandeurs thermodynamiques, dont la pression. Le tracé des isothermes permet de trouver, pour chaque température, la pression où s'opère la transition. En particulier, si l'isotherme présente deux extremums, la construction et le théorème de Maxwell définit comme pression de transitions, celle dont la droite représentative limite avec l'isotherme des surfaces égales. Une autre expression de ce théorème est de considérer la fonction $\mathcal{F}(V)$ et, lorsqu'elle présente un point d'inflexion, de tracer la tangente commune aux parties de la courbe situées de part et d'autre de ce point d'inflexion. La pression étant au signe près la dérivée de \mathcal{F} par rapport à V , la pression de transition est alors celle qui correspond à la pente de la tangente commune. Il est commode de chercher la température de transition à pression nulle. Alors

$$p = 0 = - \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V}$$

correspond au minimum de $\mathcal{F}(V)$. Pour déterminer les points caractéristiques de la transition, il faut donc chercher les minimums de \mathcal{F} , c'est-à-dire :

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial Q} = 0 \rightarrow \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial Q} = 0 = \ln \frac{\hat{Q}(n-1)}{1-\hat{Q}} + \hat{x}v(1-2\hat{M}+2\hat{M}^2) \frac{(1-n\hat{Q})}{(n-1)} \quad (10)$$

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial M} = 0 \rightarrow \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial M} = 0 = 2 \ln \frac{\hat{M}}{1-\hat{M}} + \hat{x}(1-2M) \left[1 - v \frac{(n-2+2\hat{Q}-n\hat{Q}^2)}{(n-1)} \right] \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V} = 0 \rightarrow \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V} = 0 = \frac{4}{V} \left[\hat{Q}(1-\hat{Q}) + v(1-2\hat{M}+2\hat{M}^2) \frac{(n-2+2\hat{Q}-n\hat{Q}^2)}{(n-1)} \right] + \\ + \frac{1}{V} \left[1 + \frac{\left(\frac{v_0}{V}\right)^{1/3}}{1 - \left(\frac{v_0}{V}\right)^{1/3}} - 2Kz \hat{x} \left(\frac{v_0}{V}\right)^2 \right] \end{aligned}$$

d'où

$$4\hat{Q}(1-\hat{Q}) + 4(1-2\hat{M}+2\hat{M}^2) \frac{(n-2+2\hat{Q}-n\hat{Q}^2)}{(n-1)} + \frac{1}{1 - \left(\frac{v_0}{V}\right)^{1/3}} - 2Kz \hat{x} \left(\frac{v_0}{V}\right)^2 = 0 \quad (12)$$

C - Courbes de variation des paramètres d'ordre

Comme précédemment, ont été tracées quelques courbes donnant \hat{R} , \hat{P} et \hat{F} d'équilibre en fonction de $\hat{I} = \frac{1}{kT} \left(\frac{\epsilon_0}{K}\right) = \hat{x} \left(\frac{V}{V_0}\right)^4$. Celles qui sont reproduites

(fig. 18 à 25) correspondent aux deux valeurs de n ($n=2$ et $n=24$) et aux deux valeurs de ν ($\nu=0.2$ et $\nu=0.6$) choisies précédemment et à deux valeurs de produit Kz (d'abord $Kz=12$, puis $Kz=6$). On peut faire plusieurs constatations :

1) Les équations (10) et (11) étant les mêmes que précédemment (équations (6) et (7)), il reste vrai que les cristaux globulaires correspondent toujours aux faibles valeurs de ν , alors que les cristaux liquides correspondraient aux plus fortes de ν . Ainsi donc pour $\nu < 0,66$ (quand $n=2$) ou pour $\nu < 0,8$ (quand $n=24$) le désordre total d'orientation (point A des graphiques) intervient avant le désordre de position. Le lieu des points A sur les diagrammes (M, ν) $(1, \nu)$ et $(\frac{1}{T}, \nu)$ est le même. C'est la portion aa' des figures 26 à 31.

2) Les valeurs de \hat{I} sont des fonctions univoques de \hat{R} , \hat{P} et \hat{F} , uniquement pour $n=2$ et encore pour ν petit et Kz grand. Elles sont des fonctions discontinues lorsque $n > 2$ pour les raisons développées et illustrées plus haut (fig. 17).

3) Lorsque ν augmente ou lorsque Kz diminue, les fonctions \hat{I} présentent un extremum que nous continuons de représenter par le point C. Les lieux de C (position cc' des diagrammes) sont représentés pour $Kz=6$ et $Kz=12$. Lorsque Kz tend vers l'infini, on se rapproche des figures 14 à 16 de la section précédente. Le point d'intersection E, s'il existe, correspondant à deux minimums de même valeur, définit une transition du 1er ordre.

4) Un élément nouveau est que les fonctions \hat{I} peuvent présenter un second extremum I lorsque Kz devient suffisamment petit, sensiblement inférieur à 10. On conçoit que cette caractéristique n'apparaissait pas dans la section précédente, dans la mesure où elle concerne des valeurs de Kz proches de l'infini. On a représenté les lieux de I pour des valeurs de Kz situées entre 6 et 9,6 (fig. 26).

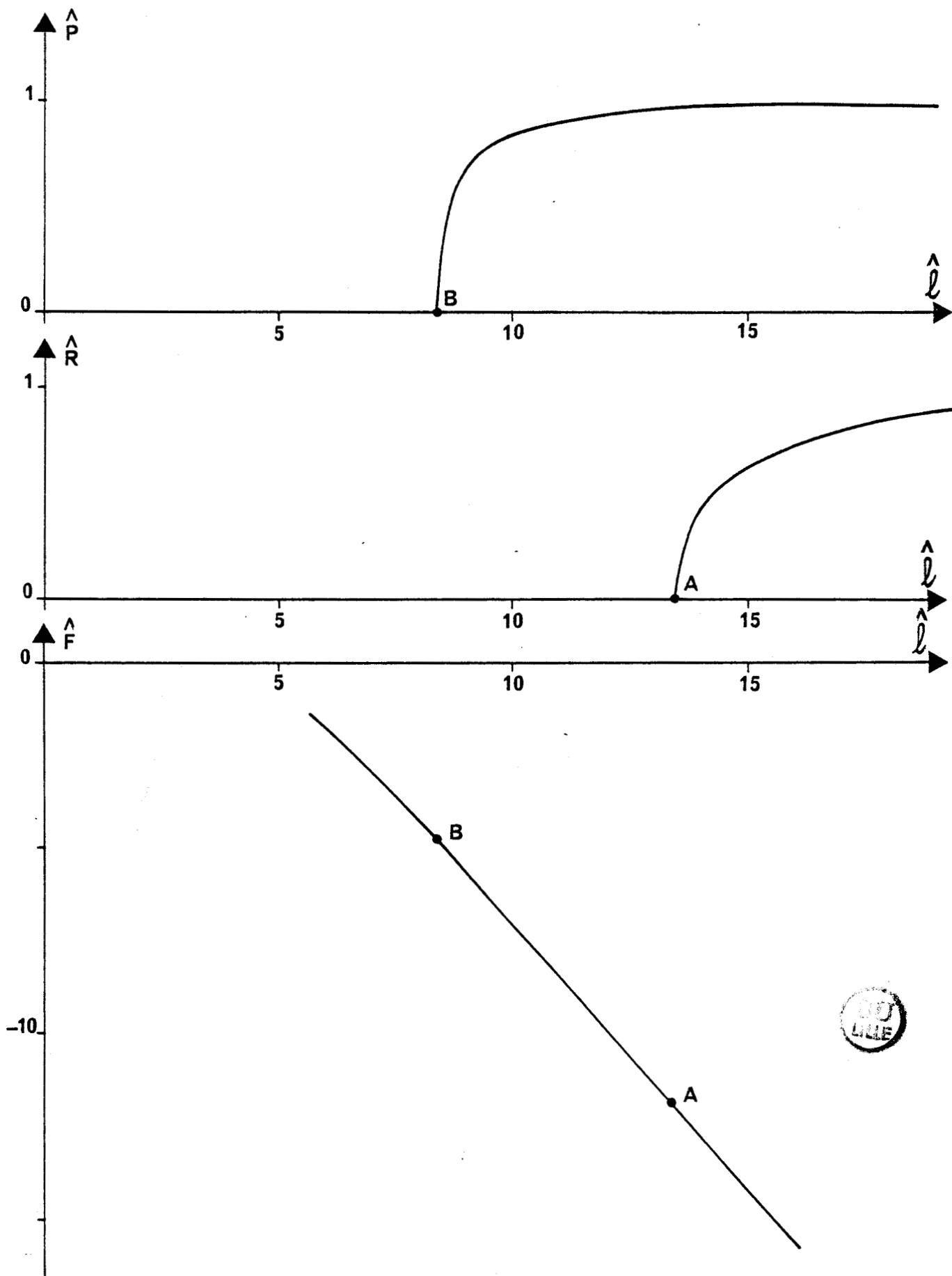


Fig. 18 : Variation des paramètres d'ordre \hat{P} et \hat{R} et de l'énergie libre \hat{F} pour $n = 2$; $\nu = 0.2$ et $Kz = 12$.



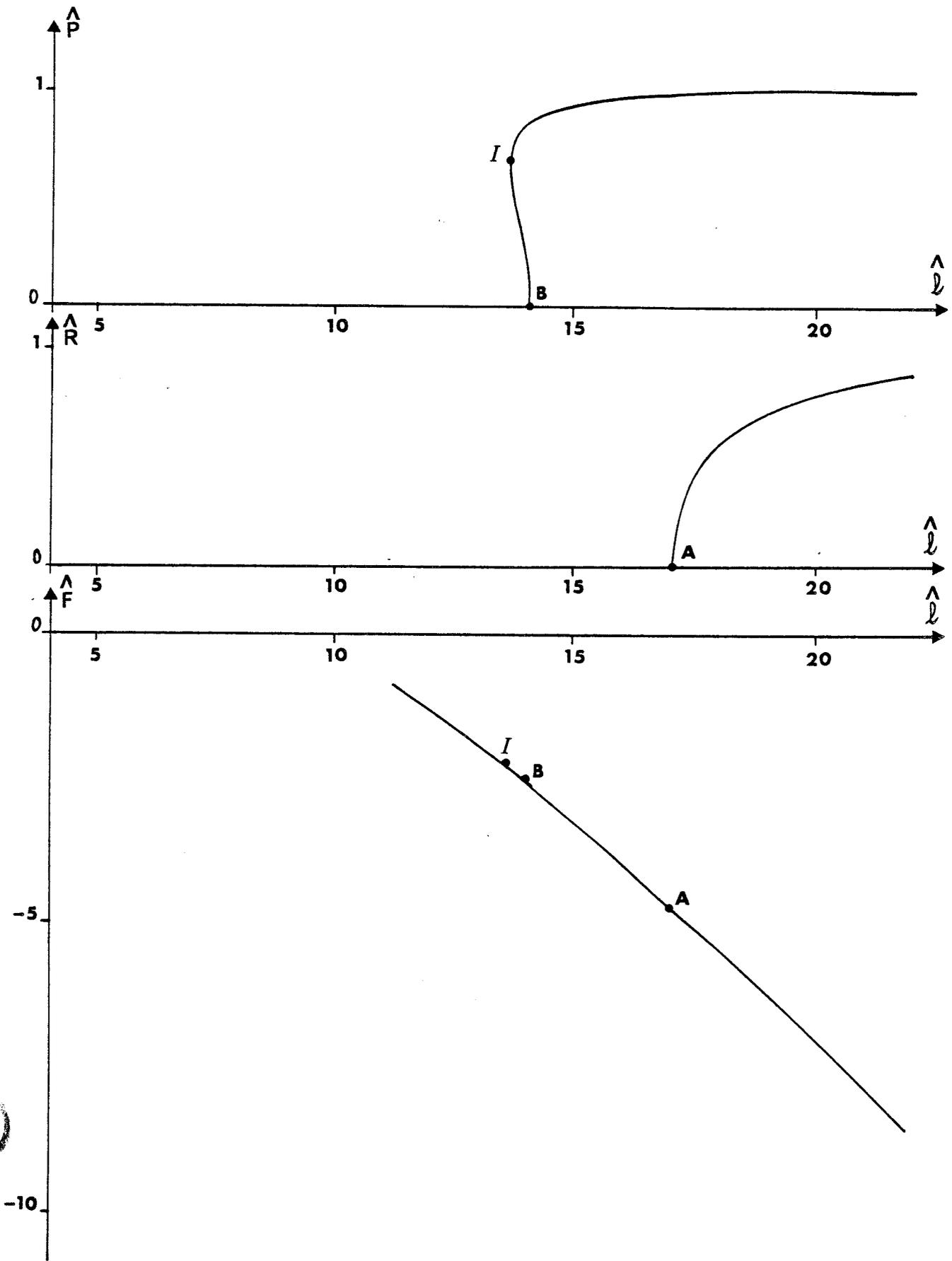


Fig. 19 : Variation des paramètres d'ordre \hat{P} et \hat{R} et de l'énergie libre \hat{F} pour $n = 2$; $\nu = 0.2$ et $Kz = 6$.

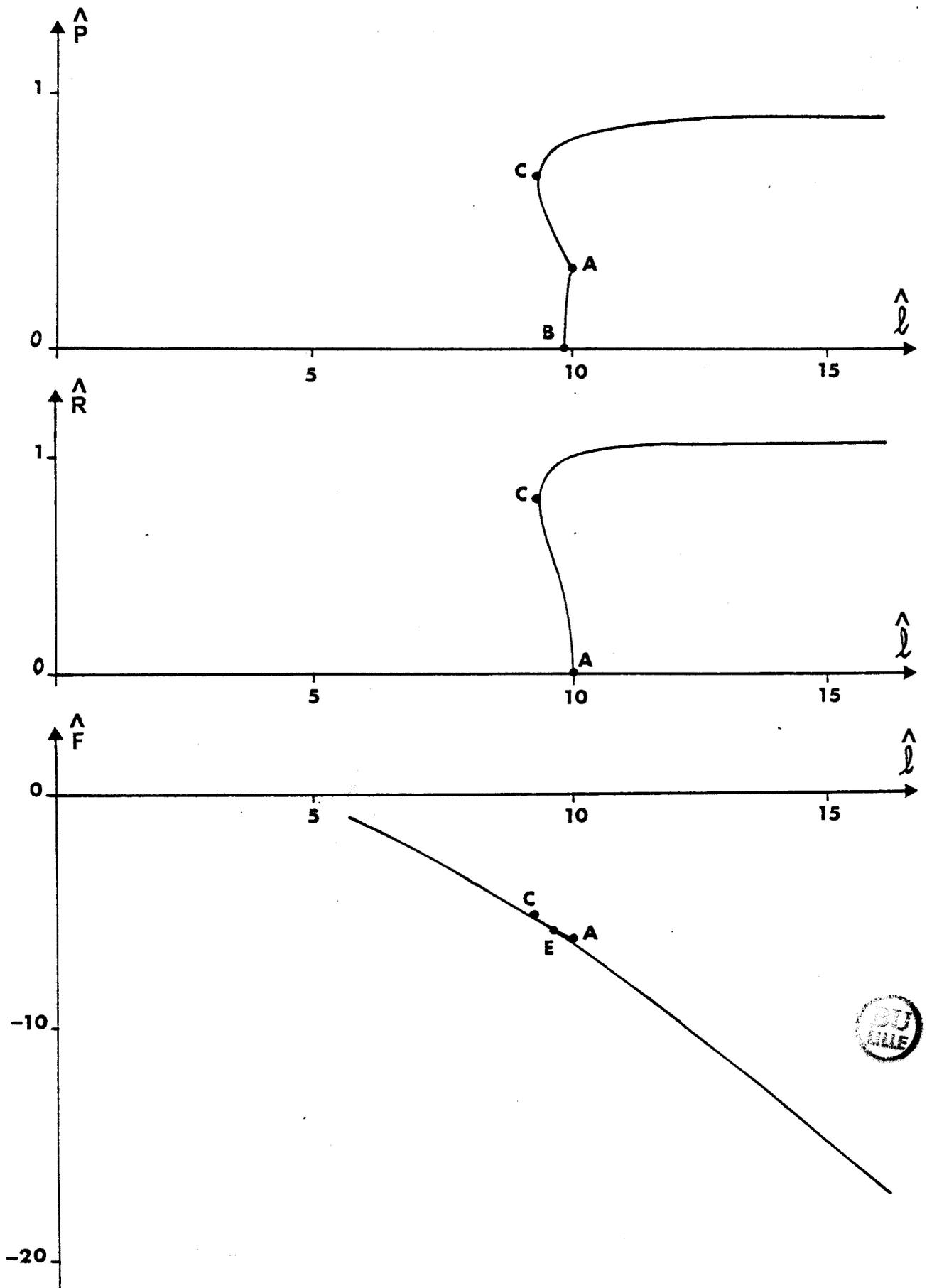


Fig. 20 : Variation des paramètres d'ordre \hat{P} et \hat{R} et de l'énergie libre \hat{F} pour $n = 2$; $\nu = 0.6$ et $Kz = 12$.

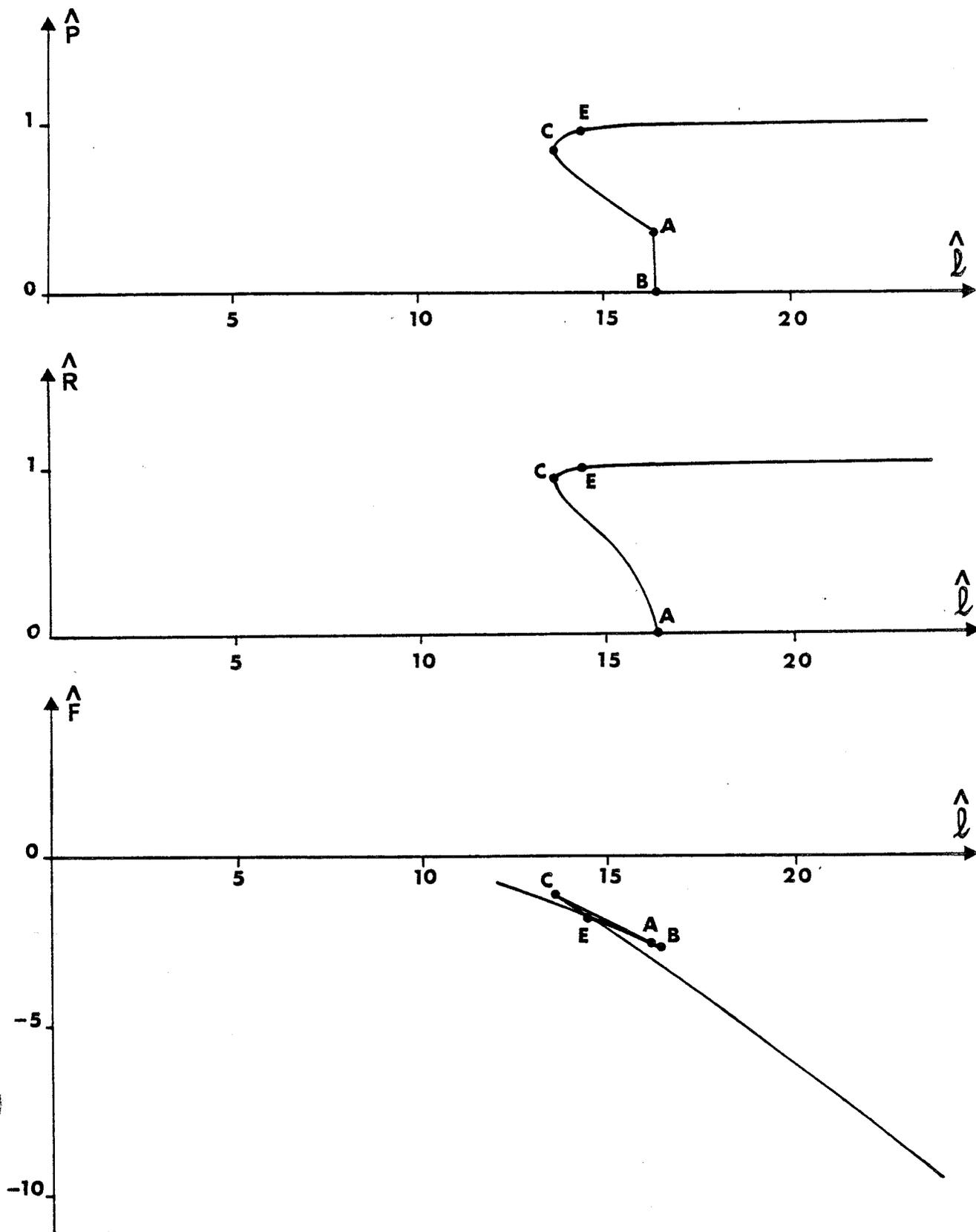


Fig. 2.1 : Variation des paramètres d'ordre \hat{P} et \hat{R} et de l'énergie libre \hat{F} pour $n = 2$; $\nu = 0.6$ et $Kz = 6$.

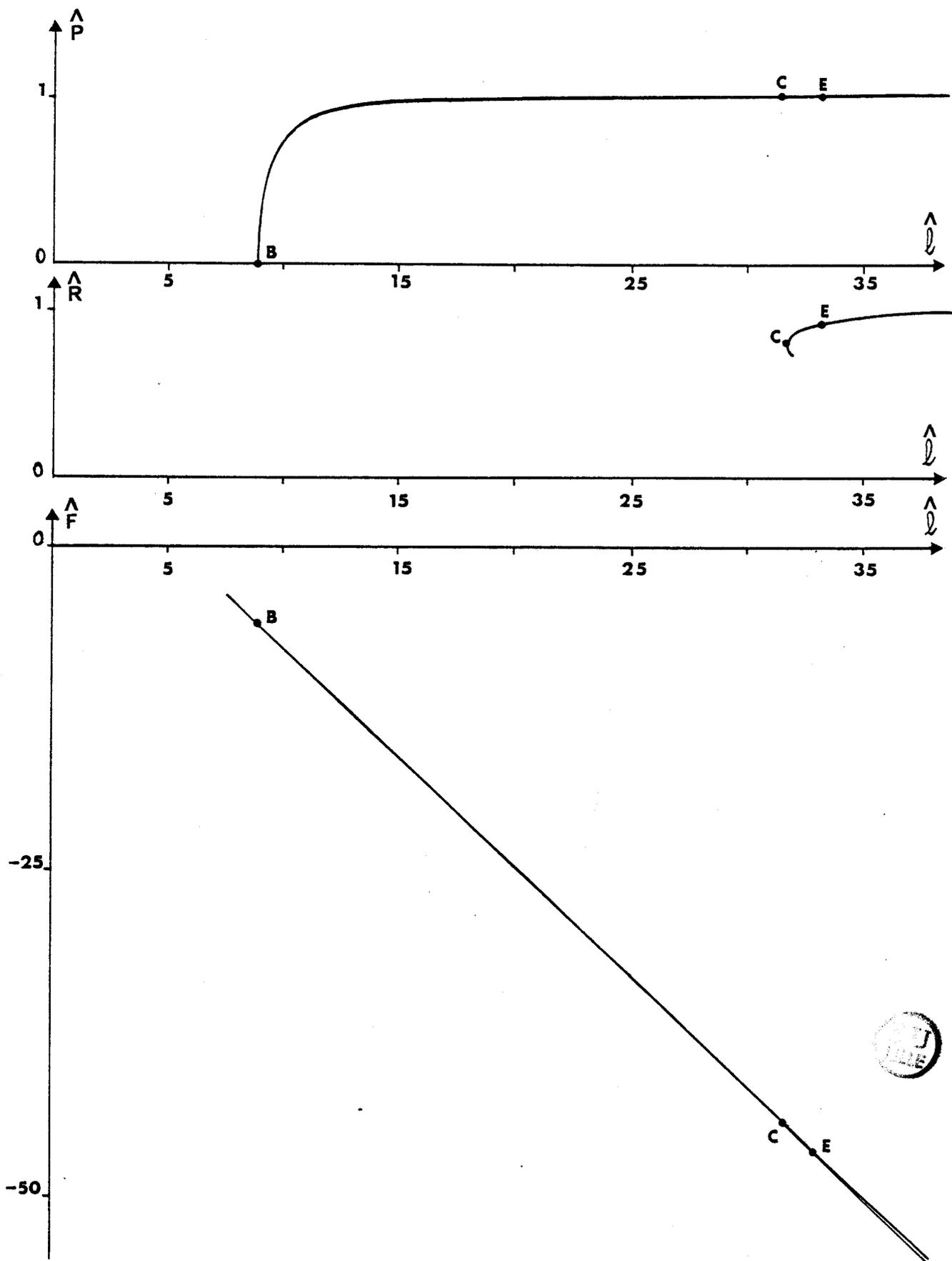


Fig. 22 : Variation des paramètres d'ordre \hat{P} et \hat{R} et de l'énergie libre \hat{F} pour $n = 24$; $\nu = 0.2$ et $Kz = 12$.

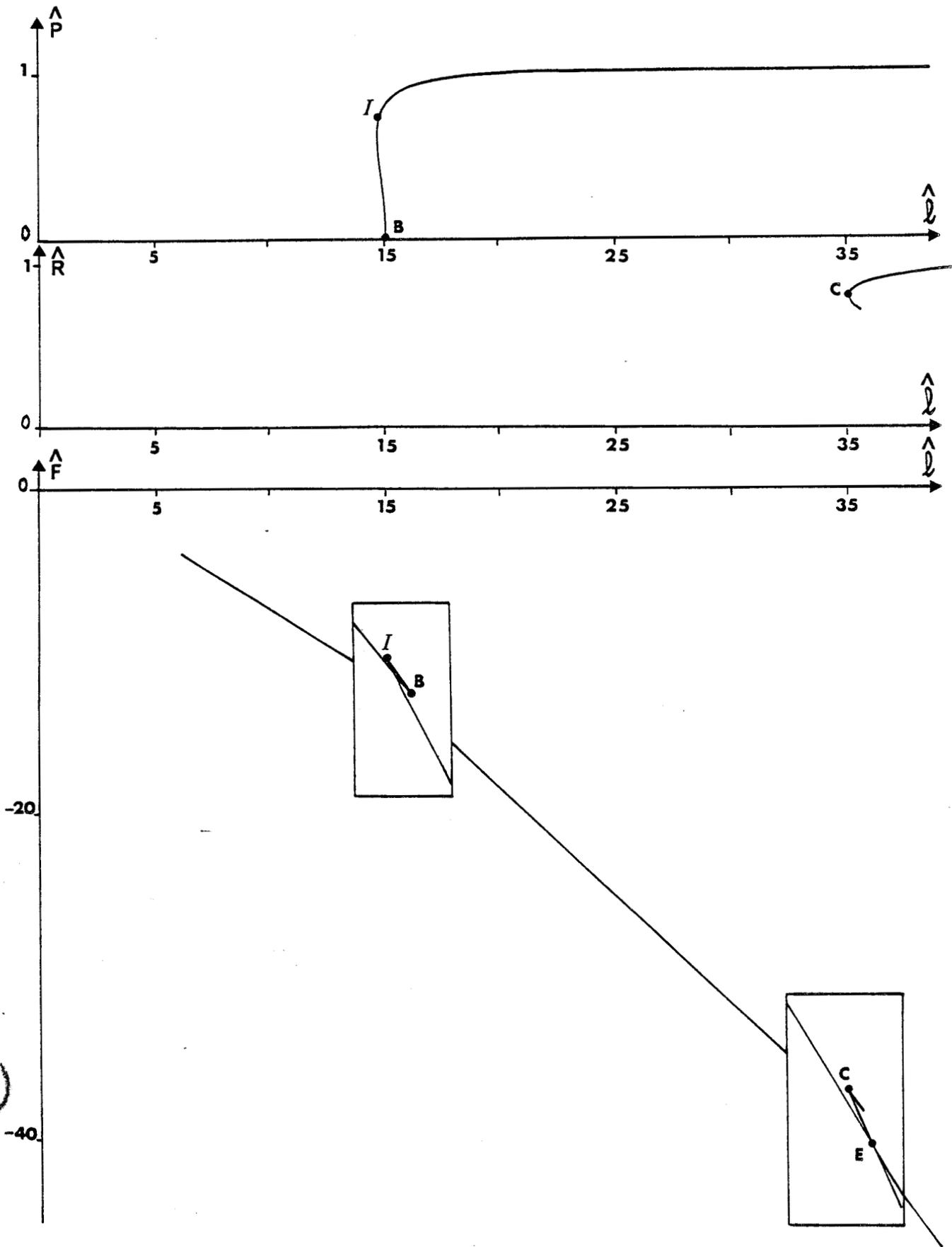


Fig. 23 : Variation des paramètres d'ordre \hat{P} et \hat{R} et de l'énergie libre \hat{F} pour $n = 24$; $\nu = 0.2$ et $Kz = 6$.

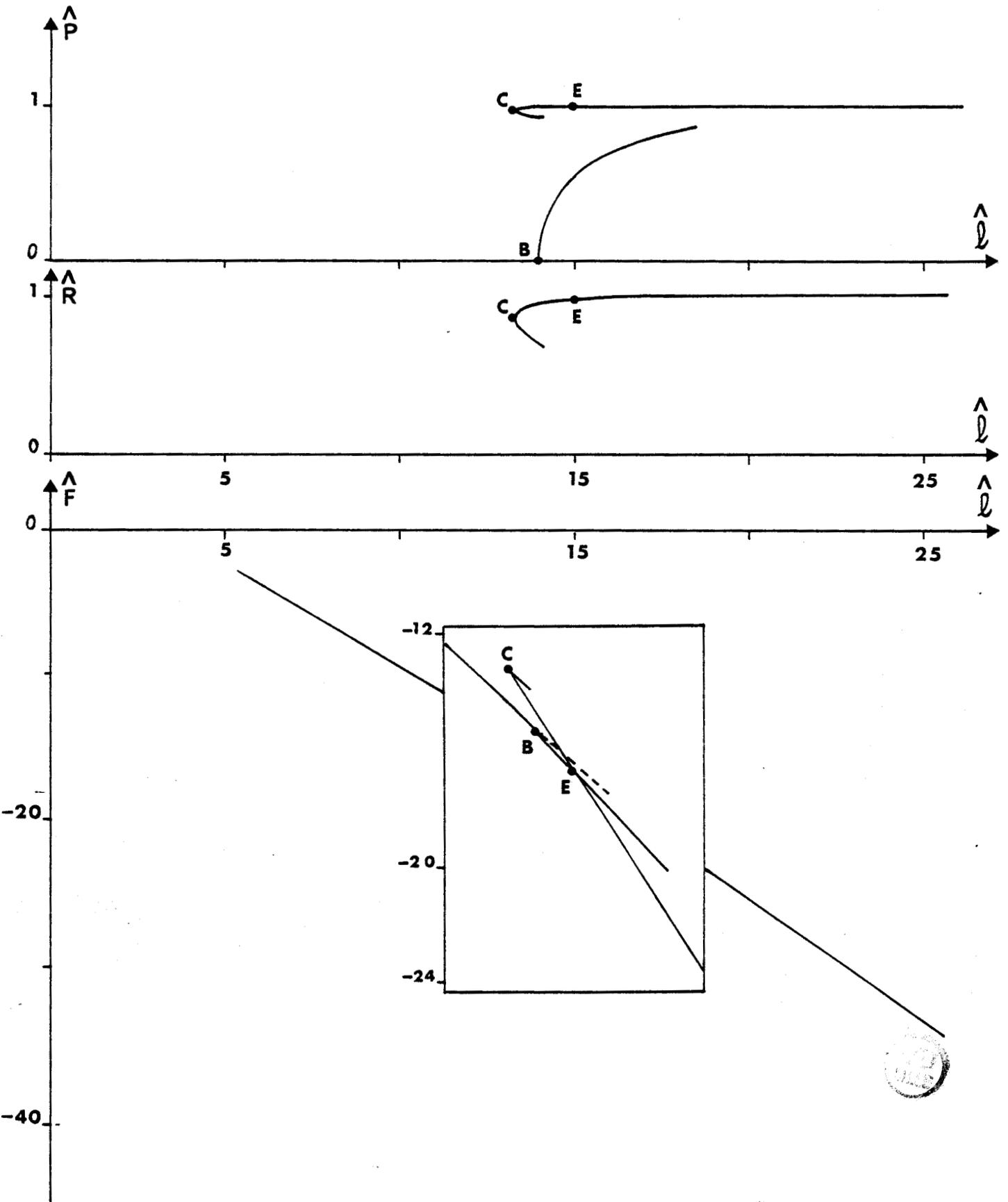


Fig. 24 : Variation des paramètres d'ordre \hat{P} et \hat{R} et de l'énergie libre \hat{F} pour $n = 24$; $\nu = 0.6$ et $Kz = 12$.

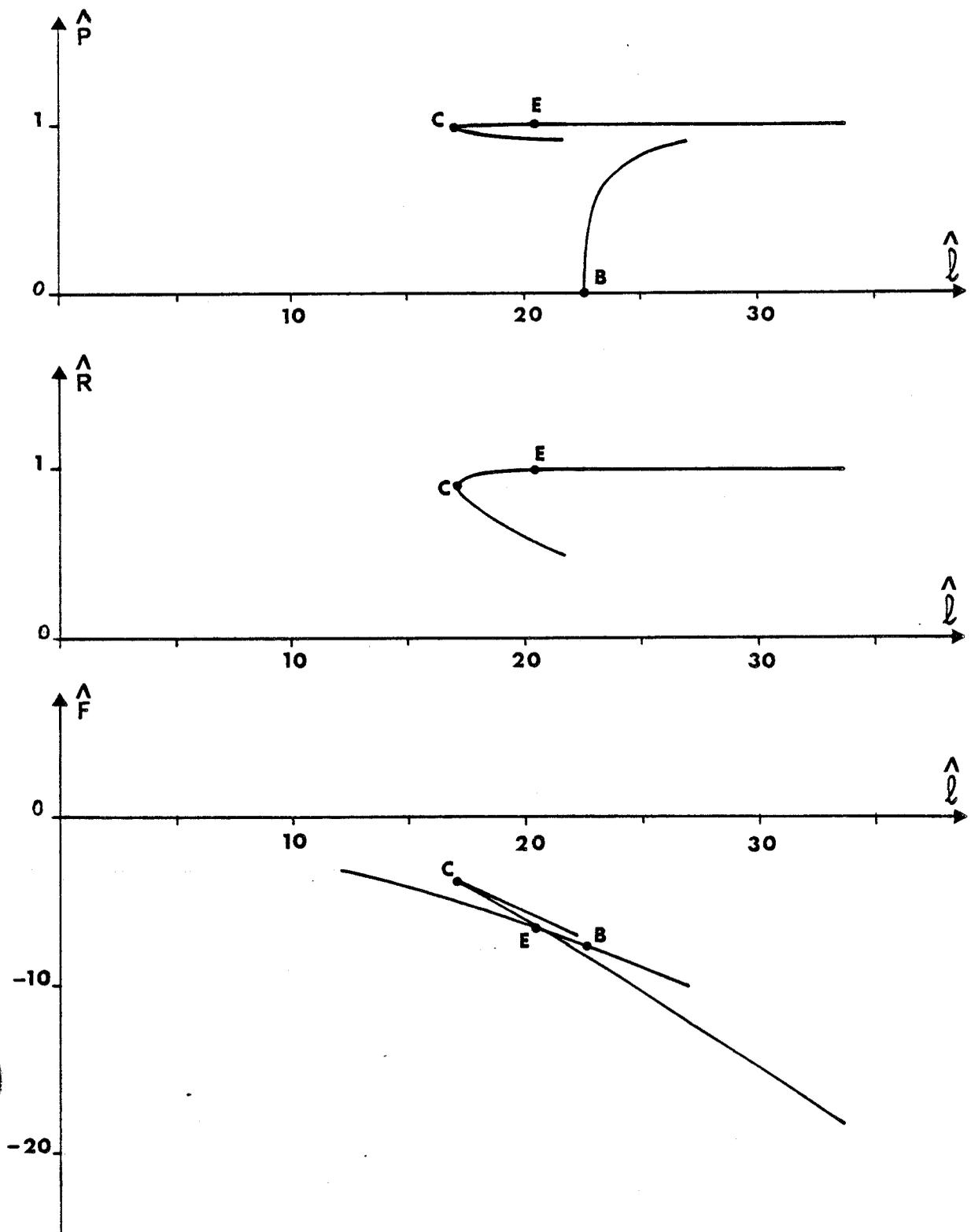


Fig. 25 : Variation des paramètres d'ordre \hat{P} et \hat{R} et de l'énergie libre \hat{F} pour $n = 24$; $\nu = 0.6$ et $Kz = 6$.

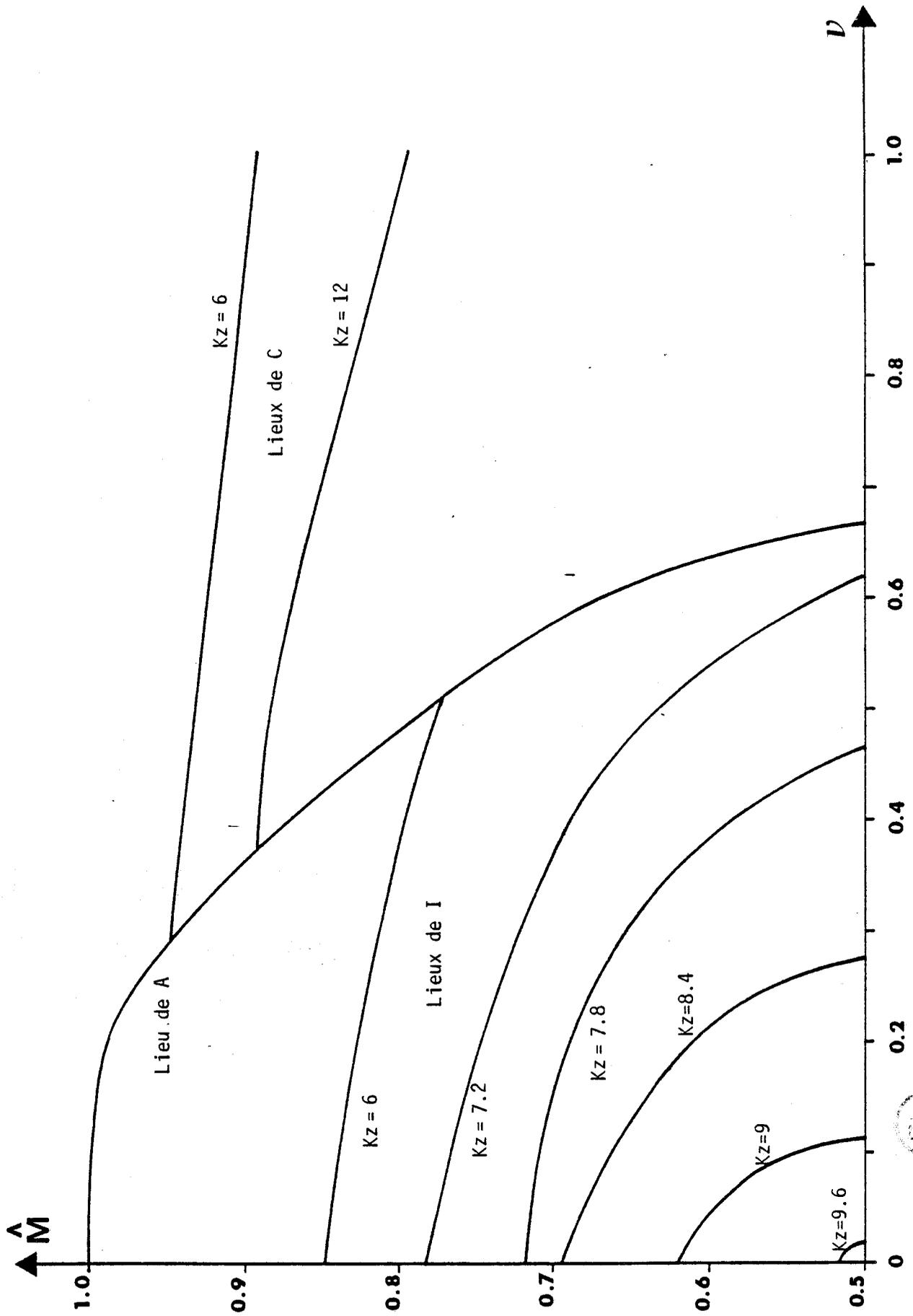


Fig. 26 : Valeurs particulières du paramètre M en fonction de D pour $n = 2$.

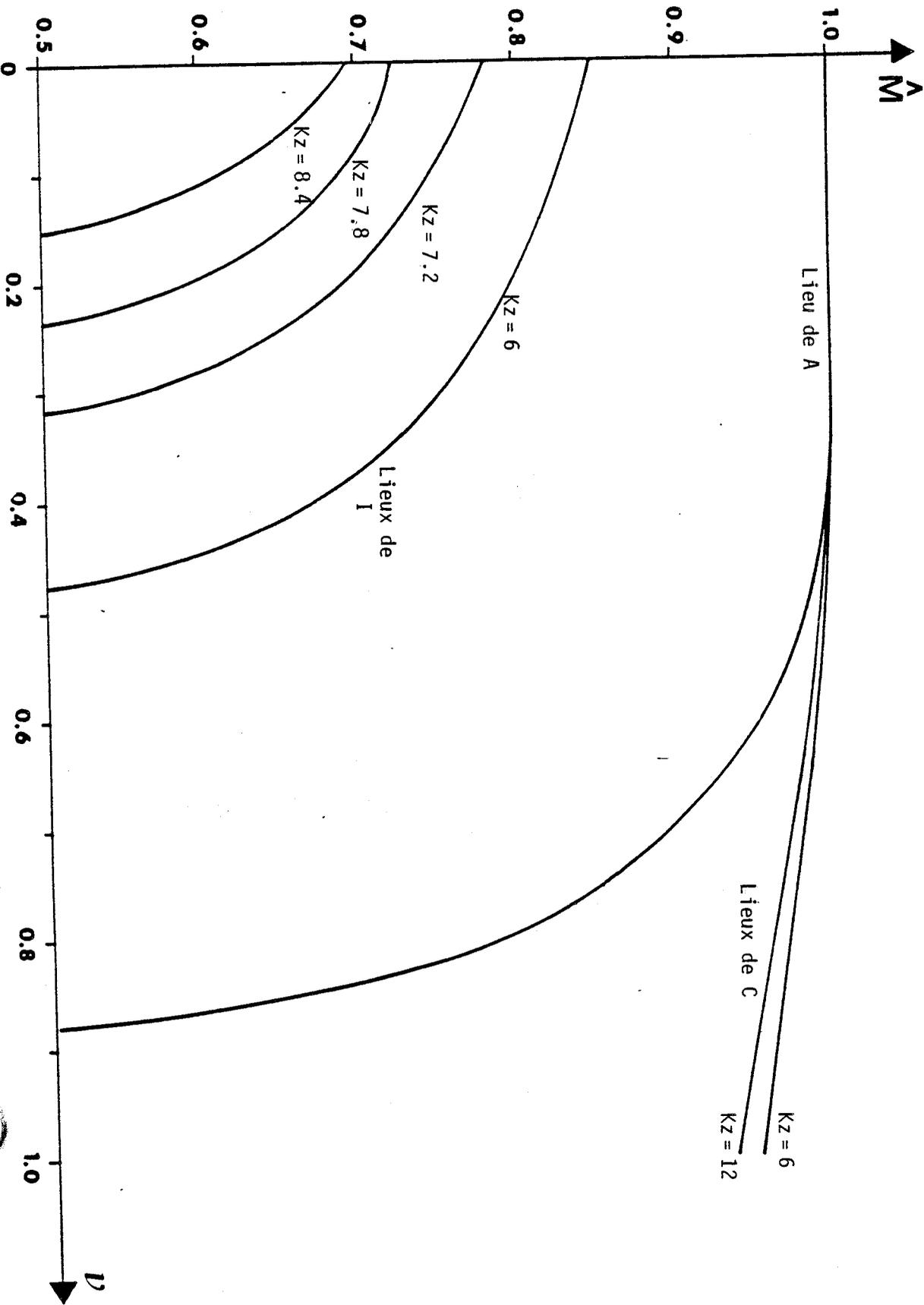


Fig. 27 : Valeurs particulières du paramètre M en fonction de v pour $n = 24$.



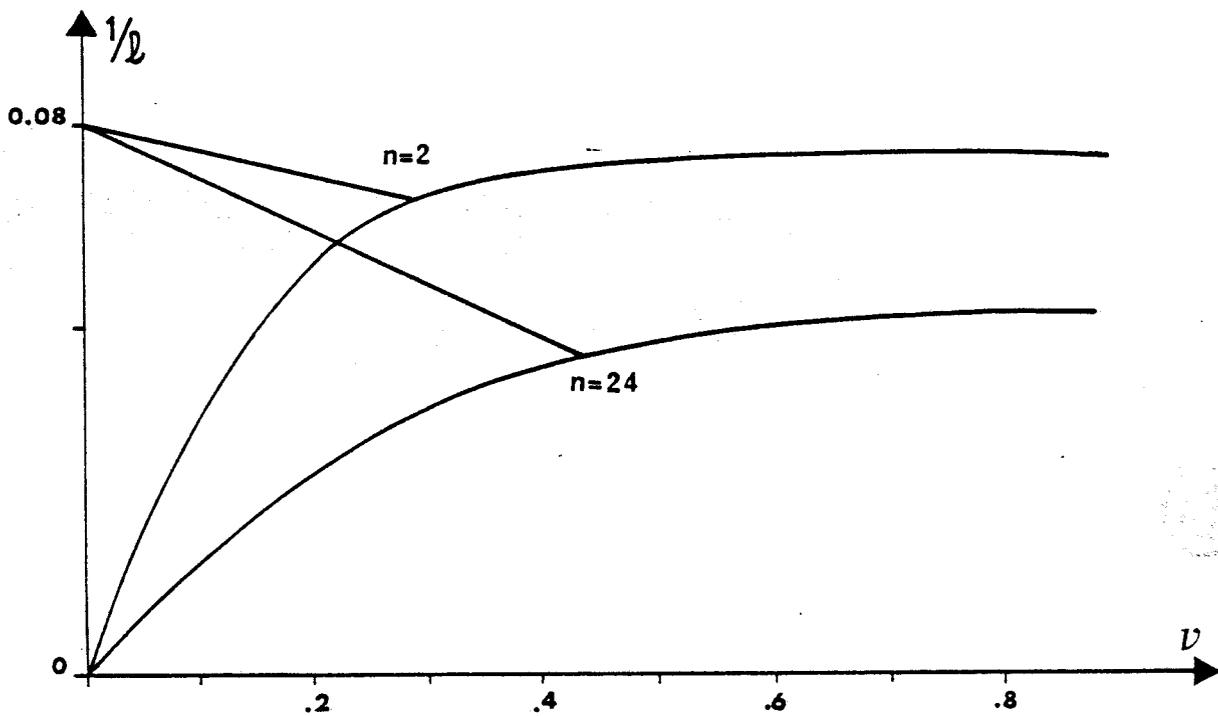
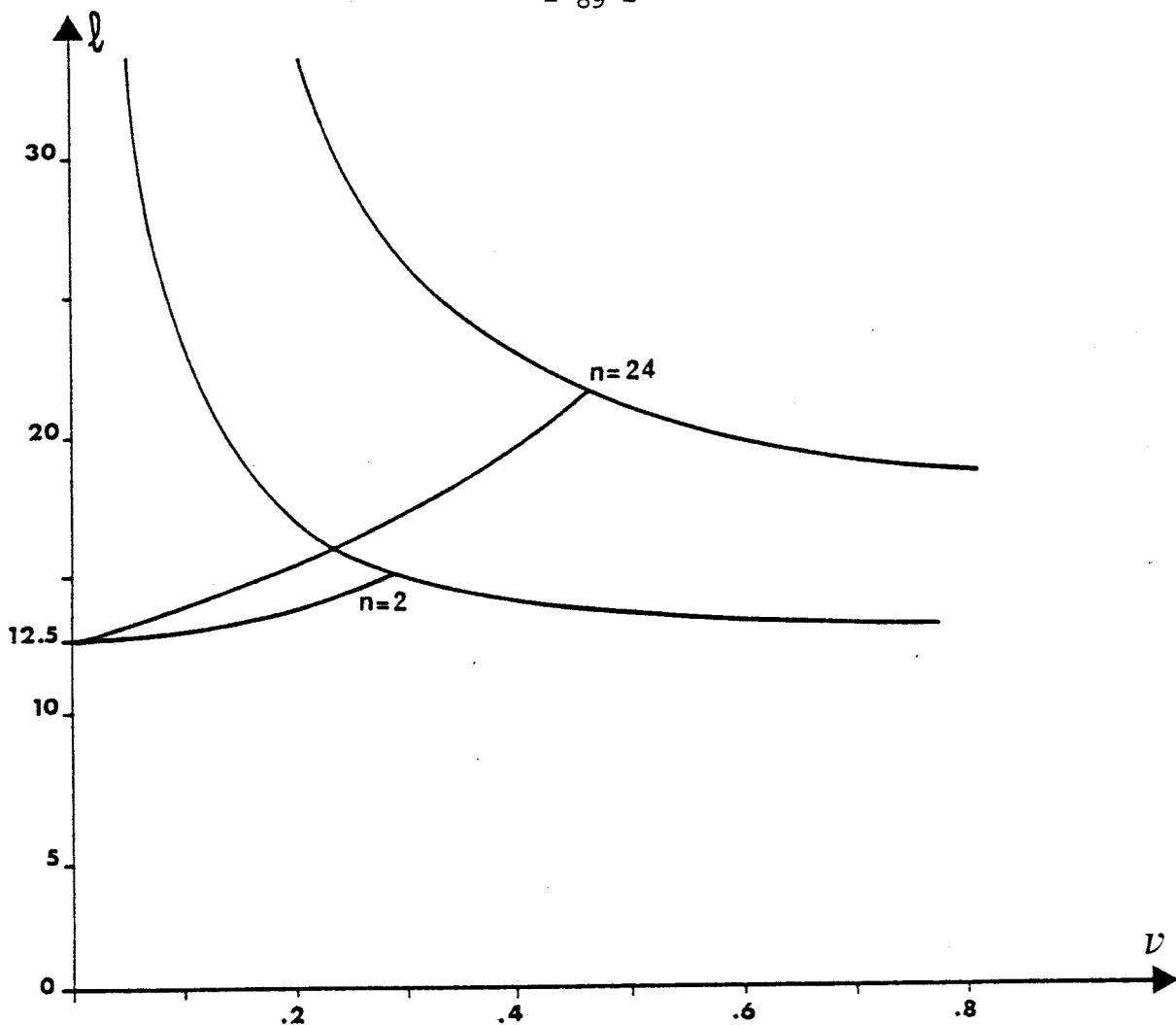


Fig. 28 : Valeurs de l pour les transitions en fonction de ν pour $Kz = 12$.

Fig. 29 : Valeurs de la température réduite $1/l$ pour les transitions en fonction de ν pour $Kz = 12$.

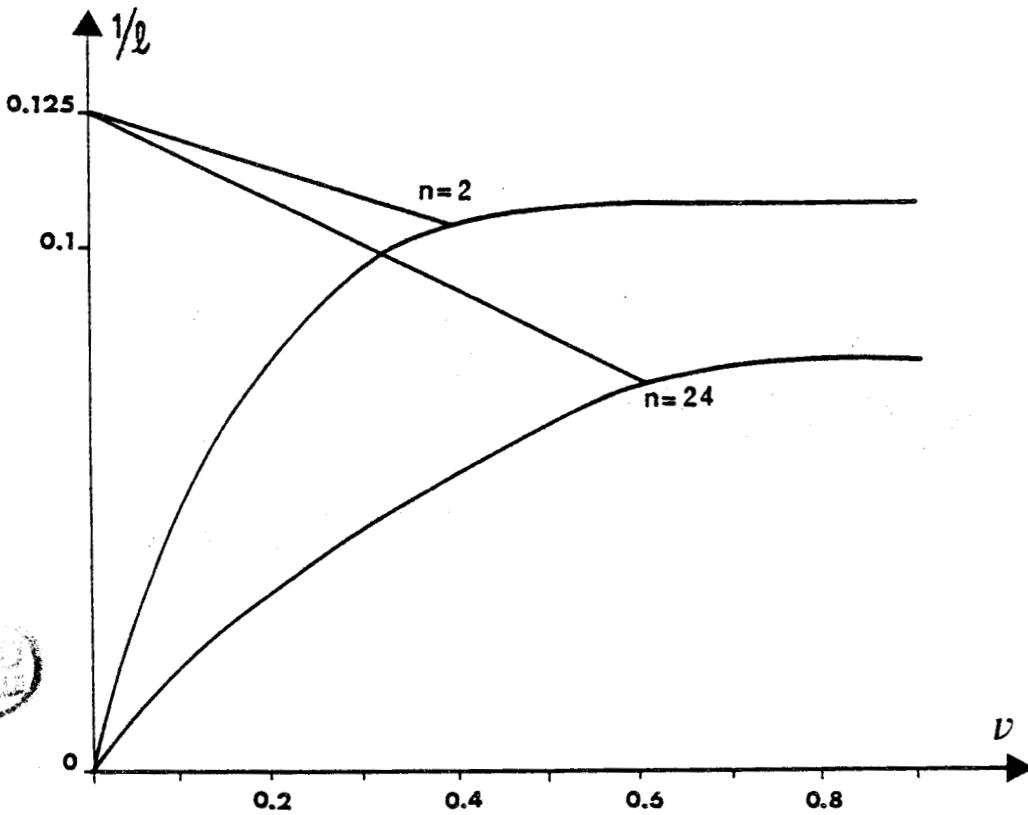
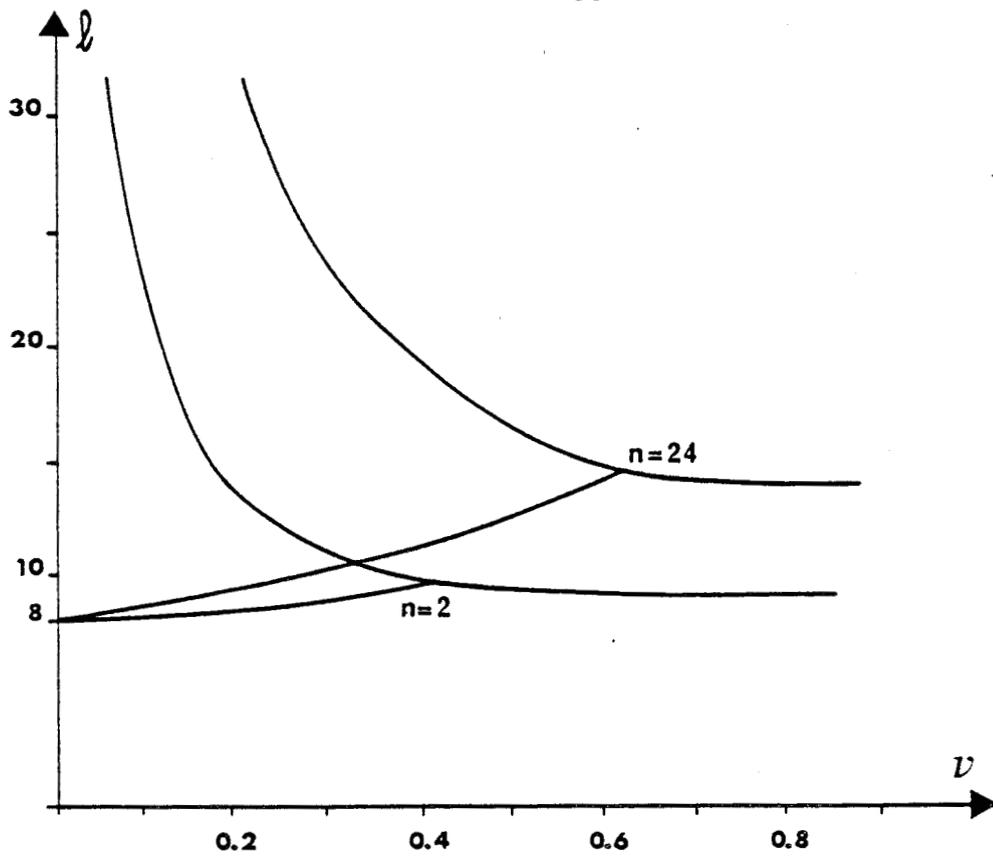


Fig. 30 : Valeurs de l pour les transitions en fonction de ν pour $Kz = 6$.

Fig. 31 : Valeurs de la température réduite $1/l$ pour les transitions en fonction de ν pour $Kz = 6$.

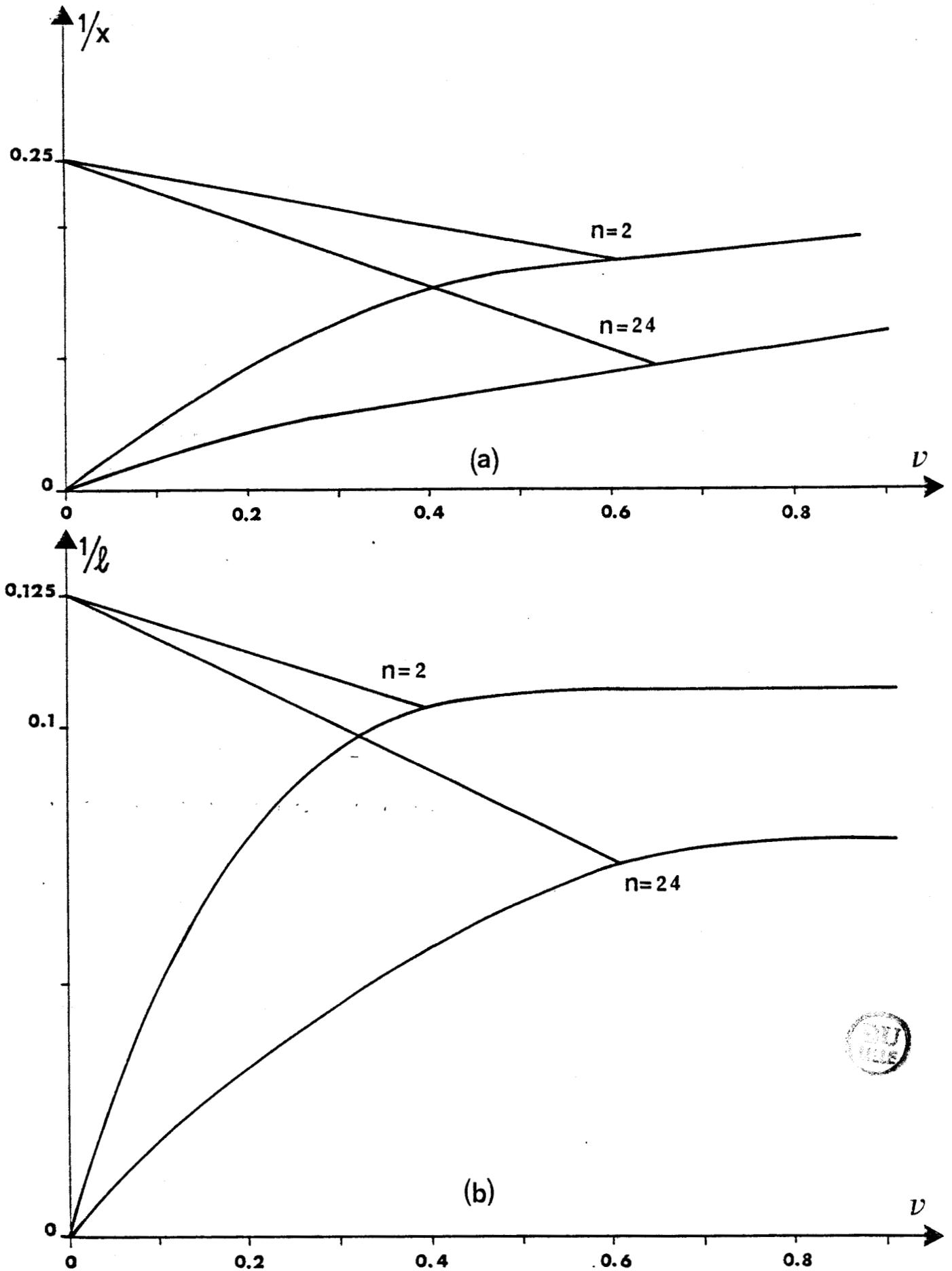
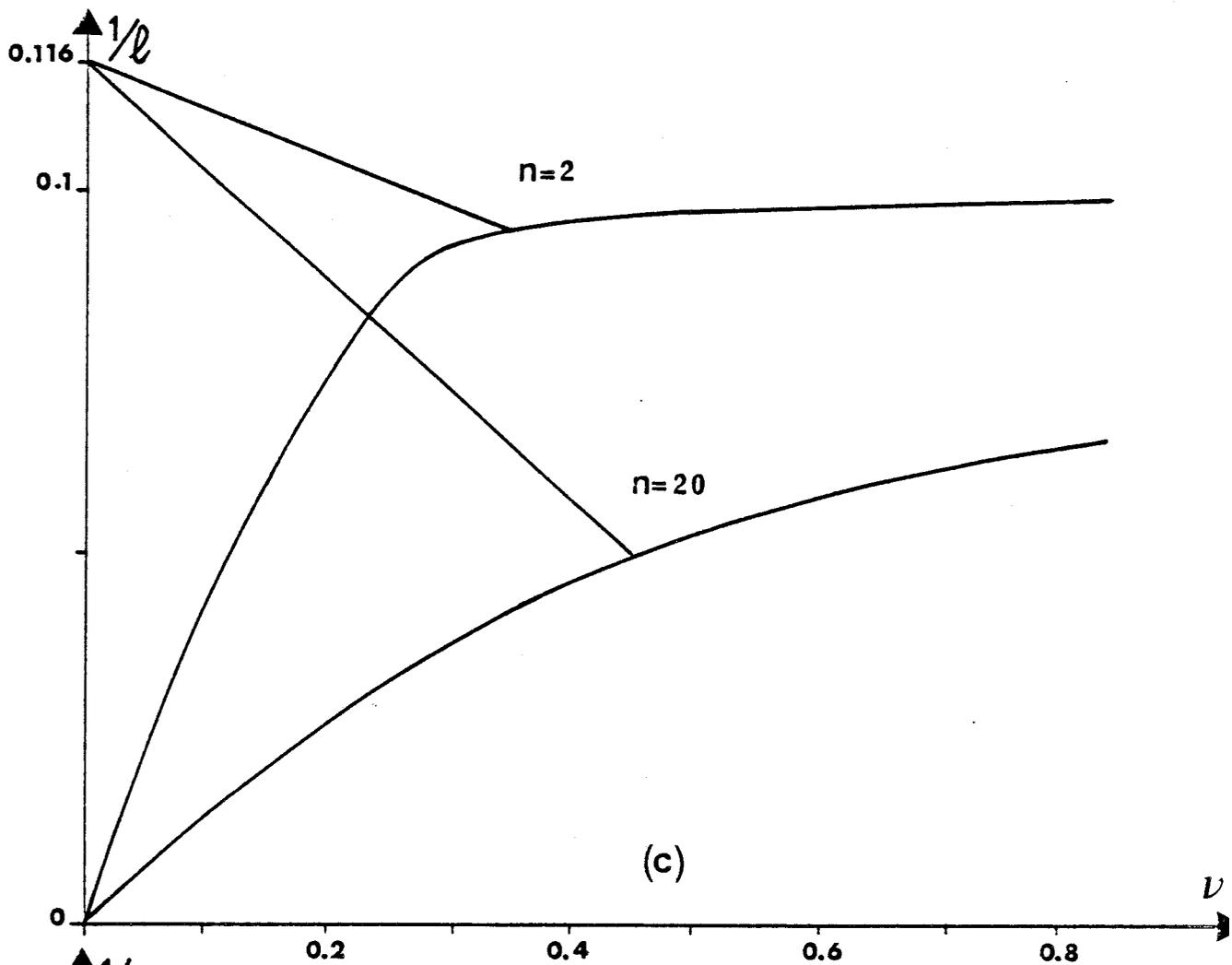
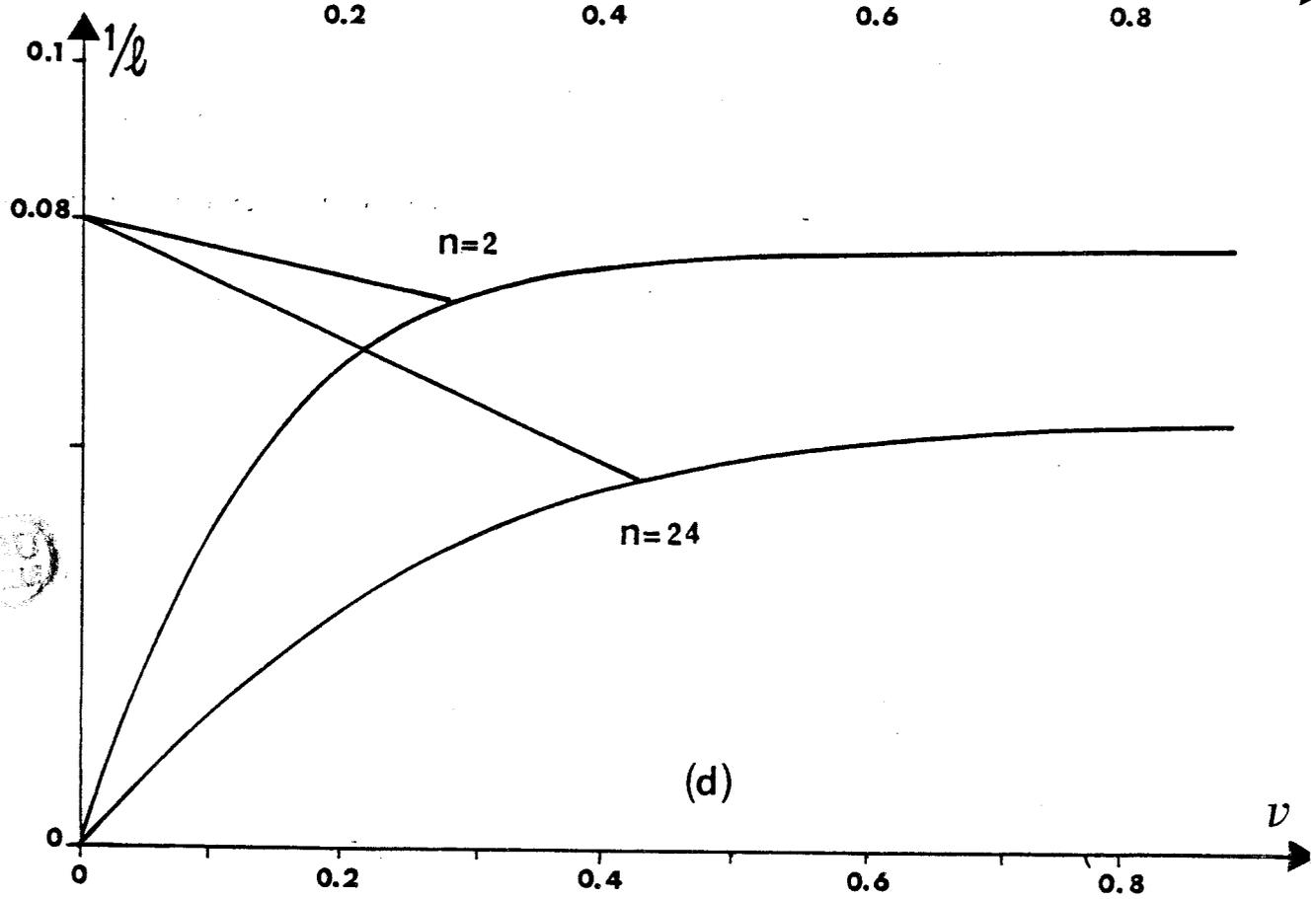


Fig. 32 : Valeurs des températures réduites de transition en fonction de ν
(a) : indépendamment du volume ; (b) : pour $Kz = 12$



(c)



(d)

(c) : selon Amzel et Becka ; (d) : pour $Kz = 6$.

D - Conclusion

L'intérêt de cette étude est de mieux situer l'influence de la pression et des variations de volume sur les deux phénomènes mentionnés plus haut : d'une part l'existence ou non d'une transition solide-plastique, d'autre part l'ordre des transitions.

En ce qui concerne les conditions d'existence d'une phase plastique, la prise en compte des variations de volume ne change pas qualitativement l'ensemble du phénomène, mais apporte seulement des corrections quantitatives parfois au prix des calculs longs et peu rigoureux. Une très bonne illustration de cette remarque est la présentation comparée des diagrammes $(1/x, \nu)$ ou $(1/l, \nu)$ obtenus soit en négligeant les variations de volume (fig. 32a) soit en les prenant en compte avec $Kz=12$ (fig. 32b) et avec $Kz=6$ (fig. 32d) et enfin tel qu'il est donné par Amzel et Becka [88] (fig. 32c). On voit que ce dernier diagramme correspondrait à une valeur de Kz intermédiaire entre 6 et 12. Notre phrase est au conditionnel, car les résultats de Amzel et Becka sont établis avec un potentiel (12-6) de Lennard Jones. Ainsi donc l'influence des variations de volume sur l'existence d'une transition solide plastique n'est que secondaire et le choix du potentiel n'est pas déterminant.

On peut dire qu'il en est de même quant à l'ordre des transitions. C'est seulement pour $n=2$ que la transition solide plastique peut être du second ordre. Elle le serait toujours si on négligeait les variations de volume. Lorsque l'on en tient compte, la transition n est du second ordre que pour les faibles valeurs de ν . Avec un potentiel simplifié, la limite supérieure se situe entre 0,2 et 0,3. Le calcul de Pople et Karacz conduit à une valeur seuil de 0,17 qui, de l'aveu même des auteurs, n'est pas satisfaisante. La meilleure façon d'interpréter l'absence quasi totale de transition solide-plastique du second ordre réside dans l'hypothèse tout à fait plausible que le nombre d'orientations mis en jeu est pratiquement toujours supérieur à deux.

III - VARIATION DE C_V

Parmi les grandeurs que l'on peut déduire de l'énergie libre, nous nous limitons, dans la présente étude, à la chaleur molaire à volume constant. Ceci

permet en effet une approche des phénomènes prétransitionnels.

$$\text{De : } \mathcal{F} = - N kT \ln \Omega = N kT F ,$$

on déduit
$$\frac{C_V}{R} = - T^2 \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V - 2T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

La quantité F est fonction de T , M et Q et ses valeurs à l'équilibre \hat{F} sont réalisées pour les solutions des équations (10 et 11)

$$\frac{\partial \hat{F}}{\partial \hat{Q}} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial \hat{F}}{\partial \hat{M}} = 0$$

De ce fait :

$$\left(\frac{\partial \hat{F}}{\partial T} \right)_{\hat{V}} = \left(\frac{\partial \hat{F}}{\partial T} \right)_{\hat{Q}, \hat{M}, \hat{V}} + \left(\frac{\partial \hat{F}}{\partial \hat{Q}} \right)_{\hat{M}, \hat{V}} \left(\frac{\partial \hat{Q}}{\partial T} \right) + \left(\frac{\partial \hat{F}}{\partial \hat{M}} \right)_{\hat{Q}, \hat{V}} \left(\frac{\partial \hat{M}}{\partial T} \right) \text{ se réduit à } \left(\frac{\partial \hat{F}}{\partial T} \right)_{\hat{V}} = \left(\frac{\partial \hat{F}}{\partial T} \right)_{\hat{Q}, \hat{M}, \hat{V}}$$

et
$$\left(\frac{\partial^2 \hat{F}}{\partial T^2} \right)_{\hat{V}} = \left(\frac{\partial^2 \hat{F}}{\partial T^2} \right)_{\hat{Q}, \hat{M}, \hat{V}} + \left(\frac{\partial^2 \hat{F}}{\partial \hat{Q} \partial T} \right)_{\hat{M}, \hat{V}} \left(\frac{\partial \hat{Q}}{\partial T} \right) + \left(\frac{\partial^2 \hat{F}}{\partial \hat{M} \partial T} \right)_{\hat{Q}, \hat{V}} \left(\frac{\partial \hat{M}}{\partial T} \right)$$

On vérifie que :

$$T^2 \left(\frac{\partial^2 \hat{F}}{\partial T^2} \right)_{\hat{Q}, \hat{M}, \hat{V}} = -2T \left(\frac{\partial \hat{F}}{\partial T} \right)_{\hat{Q}, \hat{M}, \hat{V}}$$

D'où :

$$\frac{C_V}{R} = -T^2 \left[\left(\frac{\partial^2 \hat{F}}{\partial \hat{Q} \partial T} \right)_{\hat{M}, \hat{V}} \left(\frac{\partial \hat{Q}}{\partial T} \right) + \left(\frac{\partial^2 \hat{F}}{\partial \hat{M} \partial T} \right)_{\hat{Q}, \hat{V}} \left(\frac{\partial \hat{M}}{\partial T} \right) \right] = -T^2 \left(a \frac{\partial \hat{Q}}{\partial T} + b \frac{\partial \hat{M}}{\partial T} \right)$$

Pour déterminer $\frac{\partial \hat{Q}}{\partial T}$ et $\frac{\partial \hat{M}}{\partial T}$, on dérive les équations (10 à 12) par rapport à \hat{T} . D'où :

$$\frac{\partial^2 \hat{F}}{\partial \hat{Q} \partial T} + \frac{\partial^2 \hat{F}}{\partial \hat{Q}^2} \frac{\partial \hat{Q}}{\partial T} + \frac{\partial^2 \hat{F}}{\partial \hat{Q} \partial \hat{M}} \frac{\partial \hat{M}}{\partial T} + \frac{\partial^2 \hat{F}}{\partial \hat{Q} \partial \hat{V}} \frac{\partial \hat{V}}{\partial T} = 0 = a + c \frac{\partial \hat{Q}}{\partial T} + d \frac{\partial \hat{M}}{\partial T} + f \frac{\partial \hat{V}}{\partial T}$$

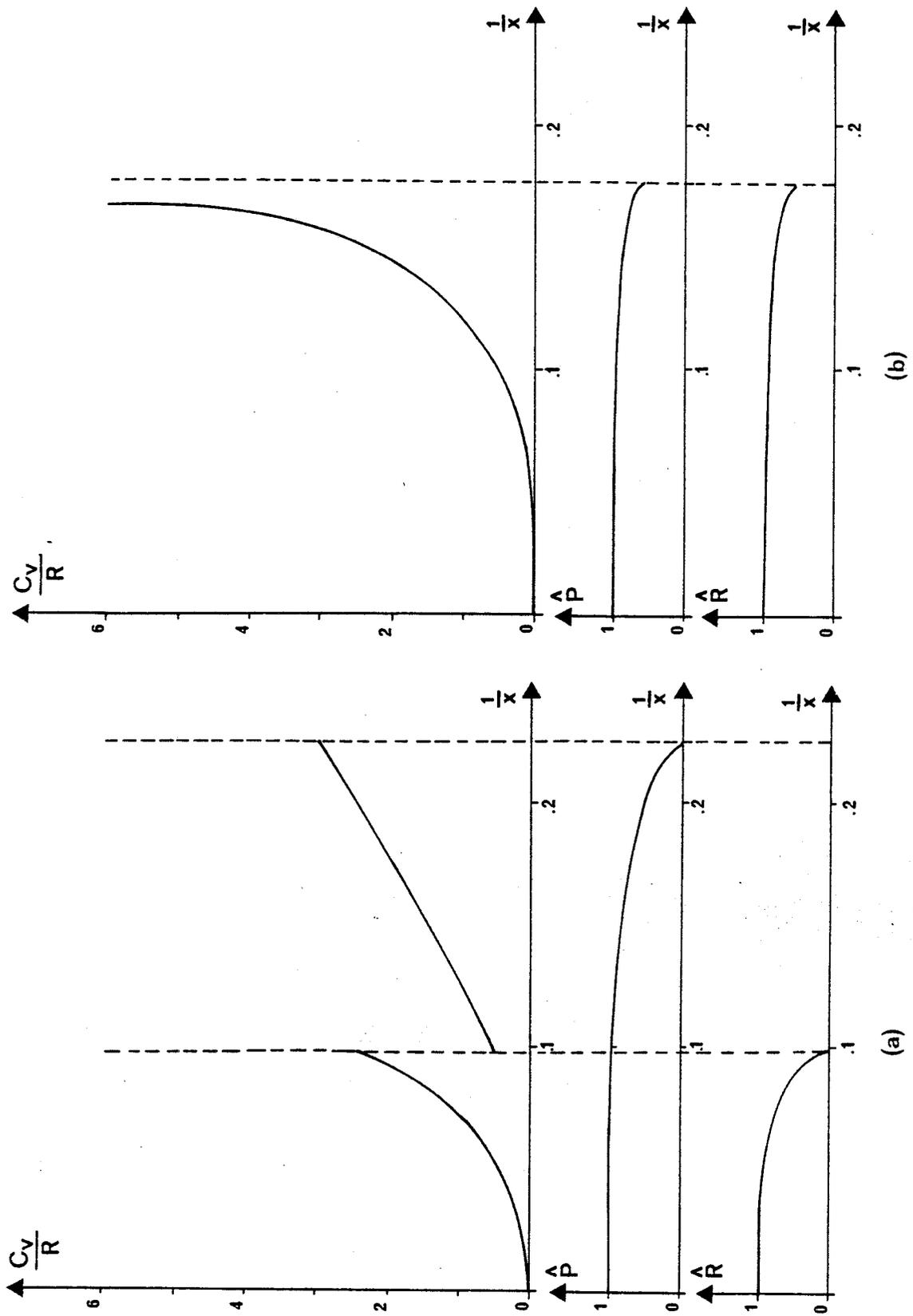


Fig. 33 : Variation de la chaleur molaire à volume fixe
(a) : pour $n = 2$ et $v = 0.2$
(b) : pour $n = 2$ et $v = 0.6$.



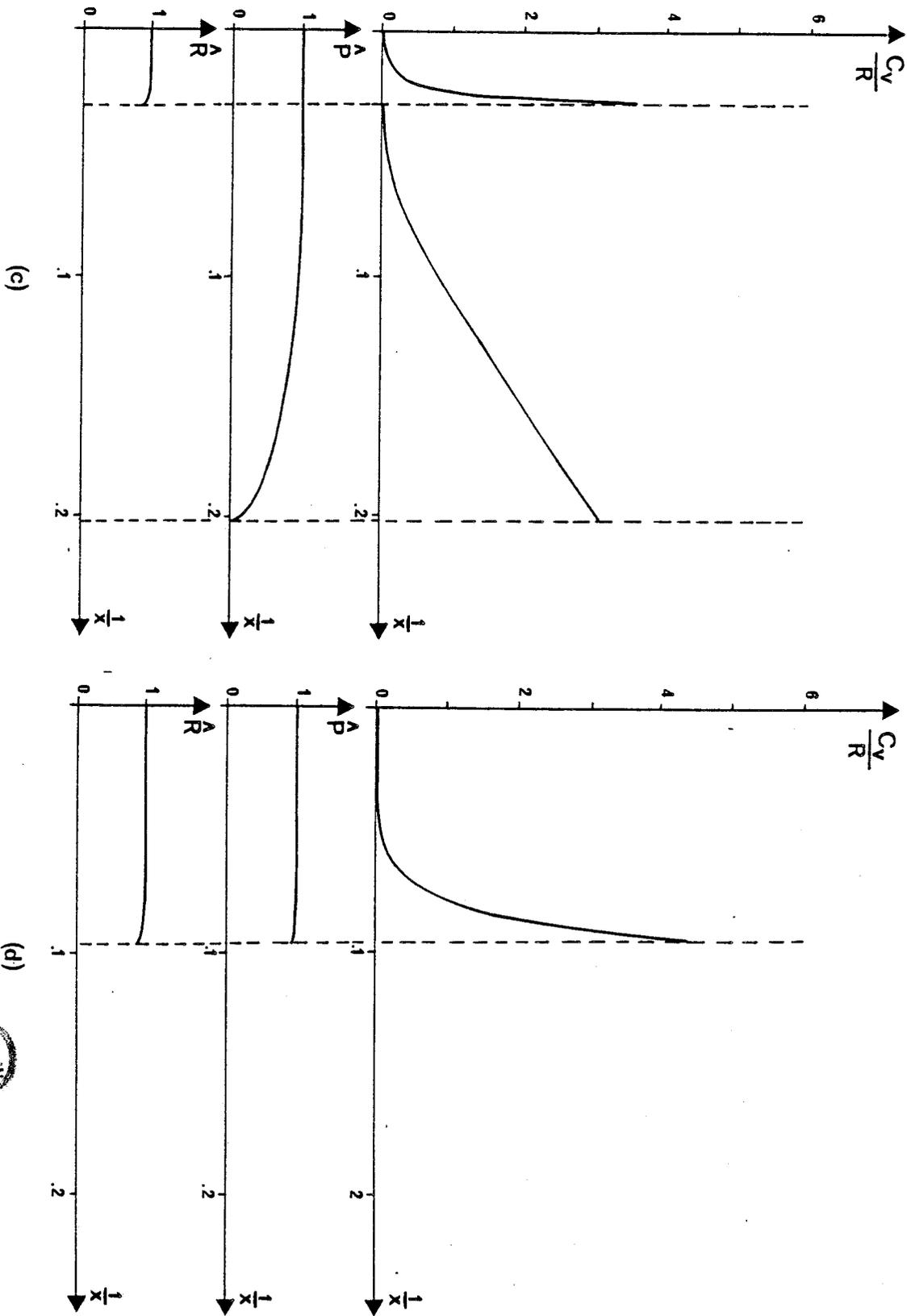


Fig. 33 : Variation de la chaleur molaire à volume fixe

(c) : pour $n = 24$ et $v = 0.2$

(d) : pour $n = 28$ et $v = 0.6$.



$$\frac{\partial^2 \hat{F}}{\partial \hat{M} \partial \hat{T}} + \frac{\partial^2 \hat{F}}{\partial \hat{M} \partial \hat{Q}} \frac{\partial \hat{Q}}{\partial \hat{T}} + \frac{\partial^2 \hat{F}}{\partial \hat{M}^2} \frac{\partial \hat{M}}{\partial \hat{T}} + \frac{\partial^2 \hat{F}}{\partial \hat{M} \partial \hat{V}} \frac{\partial \hat{V}}{\partial \hat{T}} = 0 = b + d \frac{\partial \hat{Q}}{\partial \hat{T}} + e \frac{\partial \hat{M}}{\partial \hat{T}} + g \frac{\partial \hat{V}}{\partial \hat{T}}$$

$$\frac{\partial^2 \hat{F}}{\partial \hat{V} \partial \hat{T}} + \frac{\partial^2 \hat{F}}{\partial \hat{V} \partial \hat{Q}} \frac{\partial \hat{Q}}{\partial \hat{T}} + \frac{\partial^2 \hat{F}}{\partial \hat{V} \partial \hat{M}} \frac{\partial \hat{M}}{\partial \hat{T}} + \frac{\partial^2 \hat{F}}{\partial \hat{V}^2} \frac{\partial \hat{V}}{\partial \hat{T}} = 0 = h + f \frac{\partial \hat{Q}}{\partial \hat{T}} + g \frac{\partial \hat{M}}{\partial \hat{T}} + k \frac{\partial \hat{V}}{\partial \hat{T}}$$

Dans l'hypothèse particulière où on ne tient pas compte de l'influence de la pression, les deux premières équations de ce système donnent :

$$\frac{\partial \hat{Q}}{\partial \hat{T}} = - \frac{ae-bd}{ec-d^2} ; \quad \frac{\partial \hat{M}}{\partial \hat{T}} = - \frac{bc-ad}{ec-d^2} \quad \text{et} \quad \frac{C_v}{R} = T^2 \frac{a^2e+b^2c-2abd}{ec-d^2}$$

avec $a = \frac{\partial^2 \hat{F}}{\partial \hat{Q} \partial \hat{T}} = - \frac{\hat{x}}{\hat{T}} \nu \frac{(1-n\hat{Q})}{(n-1)} (1-2\hat{M}+2\hat{M}^2)$

$$b = \frac{\partial^2 \hat{F}}{\partial \hat{M} \partial \hat{T}} = - \frac{\hat{x}}{\hat{T}} (1-2\hat{M}) \left[1 - \nu \frac{n-2+2\hat{Q}-2\hat{Q}^2}{n-1} \right]$$

$$c = \frac{\partial^2 \hat{F}}{\partial \hat{Q}^2} = \frac{1}{\hat{Q}(1-\hat{Q})} - \frac{\hat{x} \nu n}{n-1} (1-2\hat{M}+2\hat{M}^2)$$

$$d = \frac{\partial^2 \hat{F}}{\partial \hat{Q} \partial \hat{M}} = -2 \hat{x} \nu (1-2\hat{M}) \frac{(1-n\hat{Q})}{(n-1)}$$

$$e = \frac{\partial^2 \hat{F}}{\partial \hat{M}^2} = \frac{2}{\hat{M}(1-\hat{M})} - 2\hat{x} \left[1 - \nu \frac{n-2+2\hat{Q}-2\hat{Q}^2}{n-1} \right]$$

Les courbes donnant les variations de C_v en fonction de T , c'est-à-dire de $\frac{1}{\hat{x}}$, sont représentées sur les figures (33 abcd) pour différentes valeurs de n et de ν .

Si l'on tient compte de l'influence de la pression, on est conduit à résoudre les trois équations en donnant aux quatre coefficients supplémentaires les valeurs suivantes :

$$f = \frac{\partial^2 \hat{F}}{\partial \hat{Q} \partial \hat{V}} = - \frac{4}{\hat{V}} \hat{x} \nu (1-2\hat{M}+2\hat{M}^2) \frac{(1-n\hat{Q})}{(n-1)}$$

$$g = \frac{\partial^2 \hat{F}}{\partial \hat{M} \partial \hat{V}} = - \frac{4}{\hat{V}} \hat{x}(1-2\hat{M}) \left[1 - \nu \frac{n-2+2\hat{Q}-n\hat{Q}^2}{n-1} \right]$$

$$h = \frac{\partial^2 \hat{F}}{\partial \hat{V} \partial \hat{T}} = - \frac{\hat{x}}{\hat{T}} \left\{ (\hat{M}-\hat{M}^2) + \nu(1-2\hat{M}+2\hat{M}^2) \frac{(n-2+2\hat{Q}-n\hat{Q}^2)}{n-1} - 2Kz \left(\frac{\hat{V}}{V_0}\right)^2 \right\}$$

$$k = \frac{\partial^2 \hat{F}}{\partial \hat{V}^2} = + \frac{20}{\hat{V}^2} \left[x(\hat{M}-\hat{M}^2) + x(1-2\hat{M}+2\hat{M}^2) \frac{n-2+2\hat{Q}-n\hat{Q}^2}{n-1} \right] - \frac{6}{V_0^2} Kz \hat{x} - \frac{1}{V} \frac{\left(\frac{V_0}{\hat{V}}\right)^{1/3}}{\left[1 - \left(\frac{V_0}{\hat{V}}\right)^{1/3}\right]^2}$$

Conclusion

Les résultats qui précèdent sont loin d'épuiser la thermodynamique des cristaux plastiques à l'état pur. Parmi les prolongements possibles, il y a l'établissement des thermobarogrammes, le calcul des entropies de transition,...

En ce qui concerne l'entropie de la transition solide-plastique, notons simplement qu'elle est de l'ordre de grandeur de $R \ln(n)$, mais ne peut s'identifier avec cette valeur pour plusieurs raisons :

- Ceci supposerait que la valeur du paramètre d'ordre n n'a pas évolué avant la transition et que, par exemple, elle est de 1 avant la transition et de $1/n$ après celle-ci,
- Toutes les orientations sont supposées équivalentes. Si l'on veut tenir compte des empêchements stériques, on peut introduire un terme d'entropie de corrélation,
- Il faut tenir compte d'une augmentation d'entropie due à l'abaissement des fréquences de vibration du réseau cristallin,
- Il faut enfin considérer l'augmentation d'entropie liée à la variation de volume.

Ces remarques illustrent la difficulté d'appliquer nos résultats à des cas expérimentaux. Ainsi la détermination du nombre n d'orientations ne peut se déduire, à coup sûr, ni des mesures d'entropie, ni des considérations de symétrie. De même les valeurs de W_r , de W_p ou de leur rapport ν ne peuvent être

déduites ni de l'expérience, ni de nos connaissances actuelles des forces inter-moléculaires. Par contre, l'ajustement de ces paramètres est toujours possible, par exemple, pour retrouver la valeur du rapport T_1/T_t tiré de la figure 32.

Il serait sans doute utile de reprendre l'étude statistique ci-dessus en considérant que toutes les orientations ne sont plus équivalentes. Peut-être pourrait-on ainsi expliquer que certaines substances présentent plusieurs phases plastiques. La possibilité d'envisager plus que deux sous-réseaux paraît une perspective également intéressante, au moment où nous allons aborder l'étude des mélanges binaires de cristaux plastiques.



chapitre 3

ETUDE EXPERIMENTALE
DES MELANGES BINAIRES

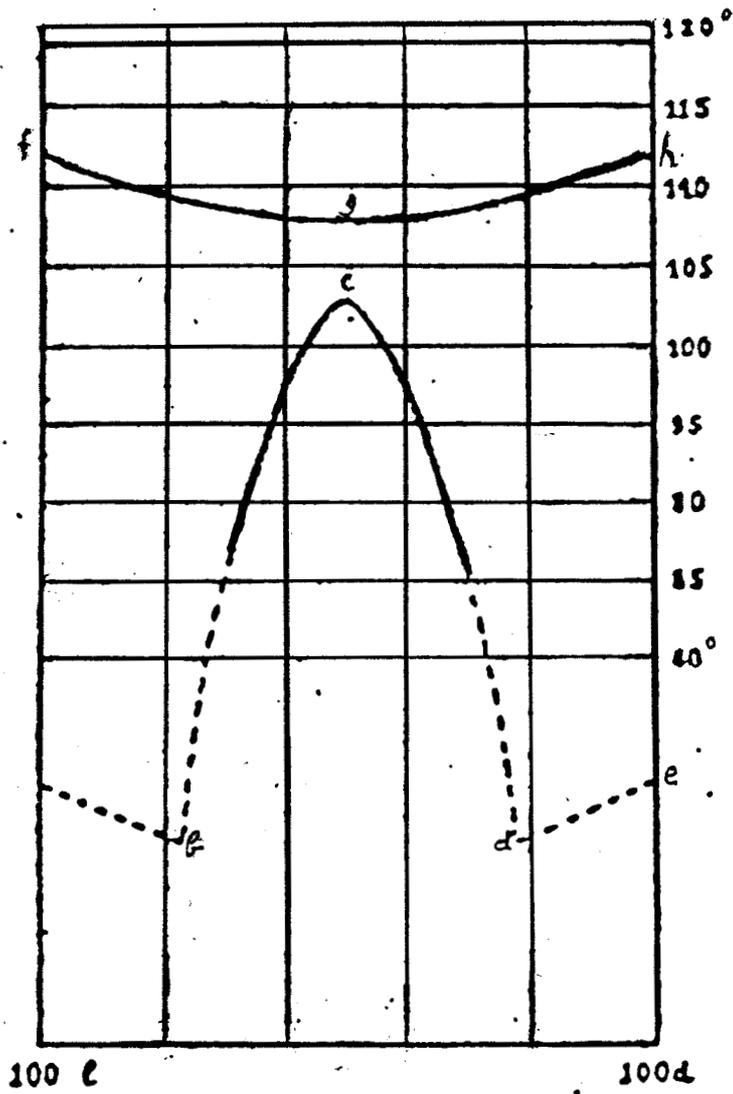
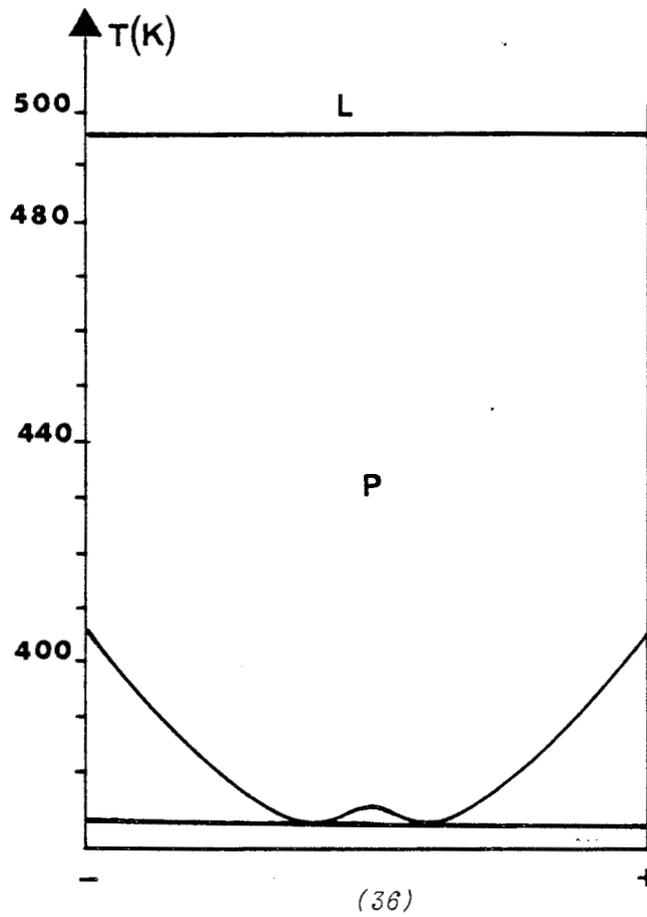
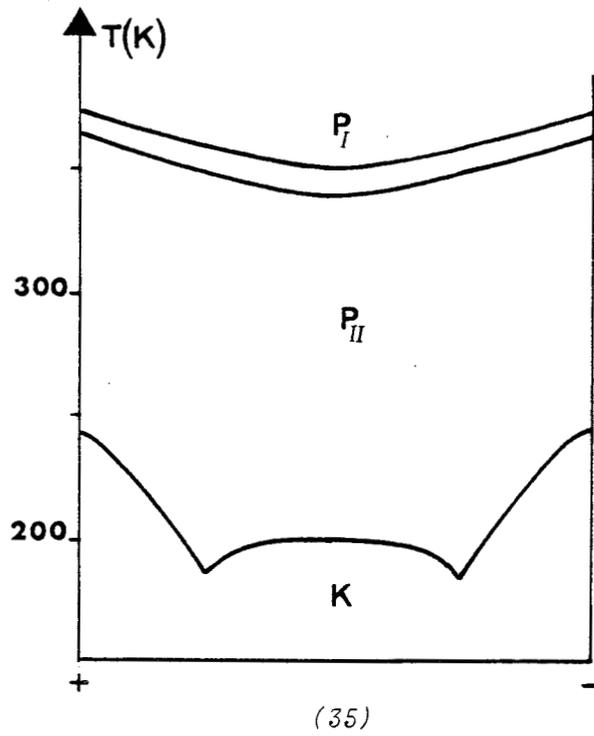


Fig. 34 : Diagramme de phase des camphoroximes énantiomères.

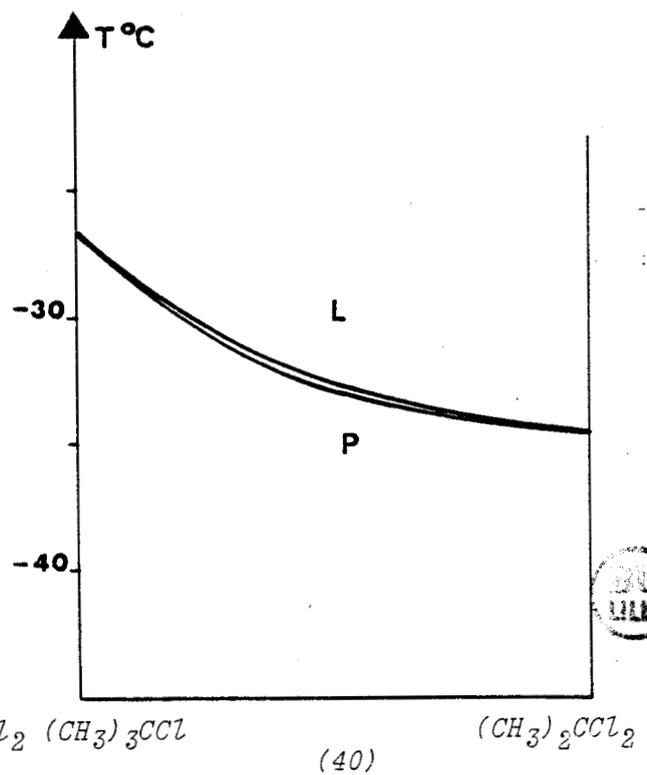
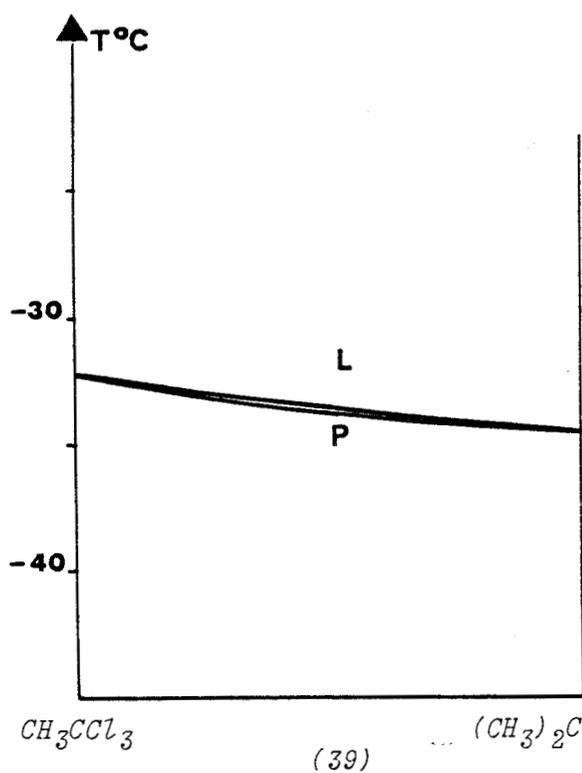
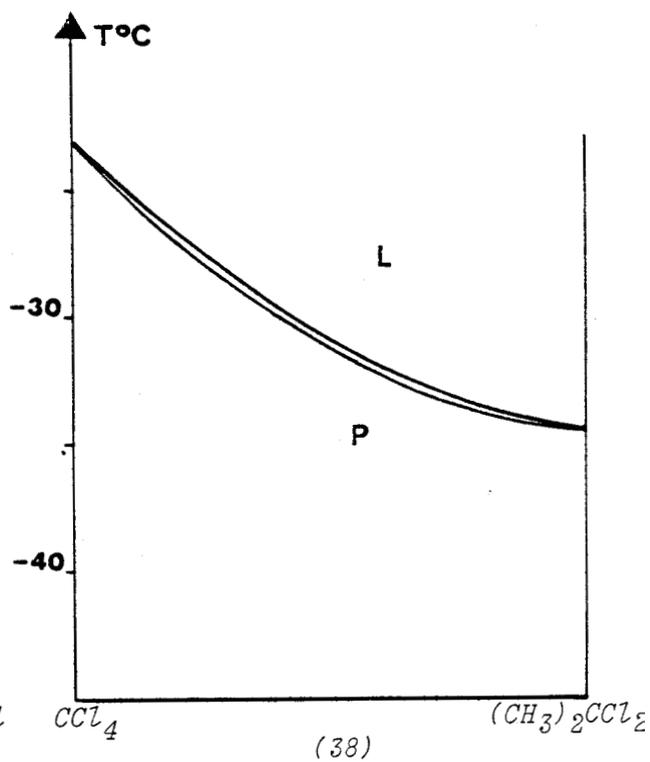
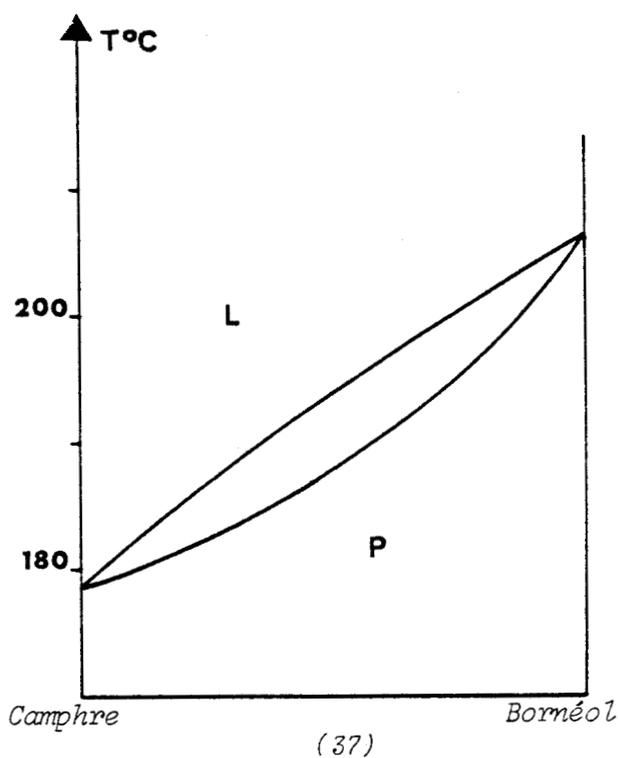




Diagrammes de phase des mélanges binaires suivants :

Fig. 35 : Camphres énantiomères

Fig. 36 : Anhydrides camphoriques énantiomères.



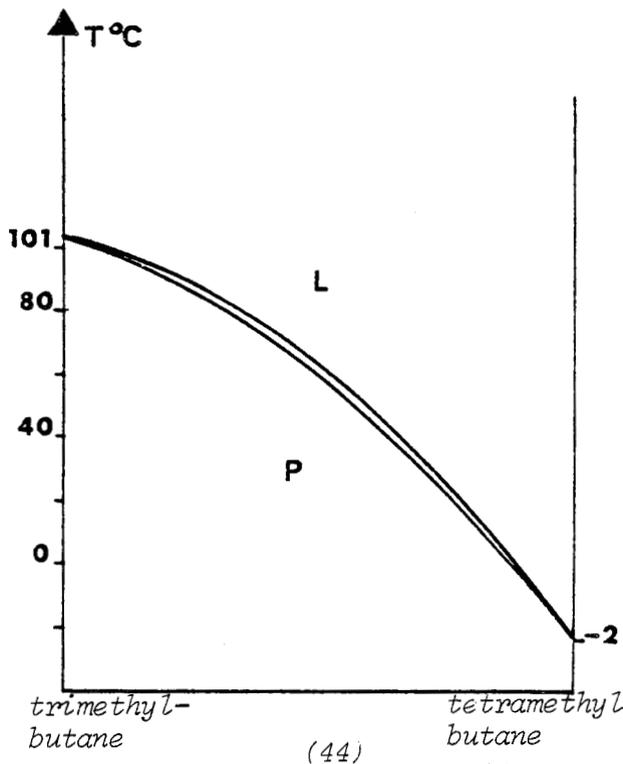
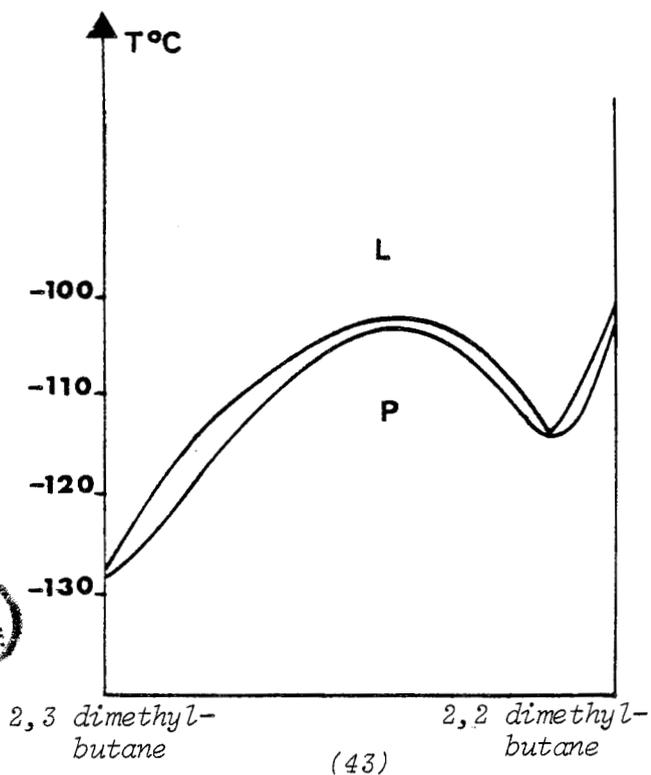
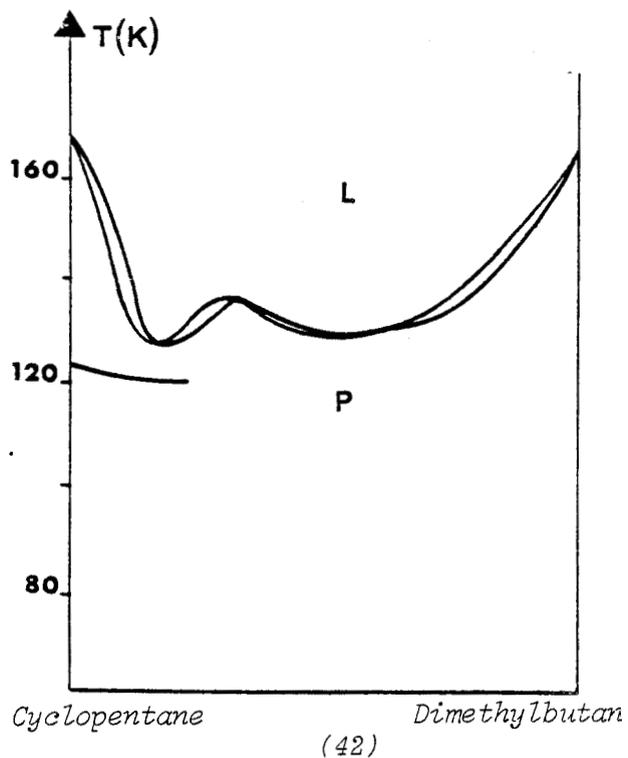
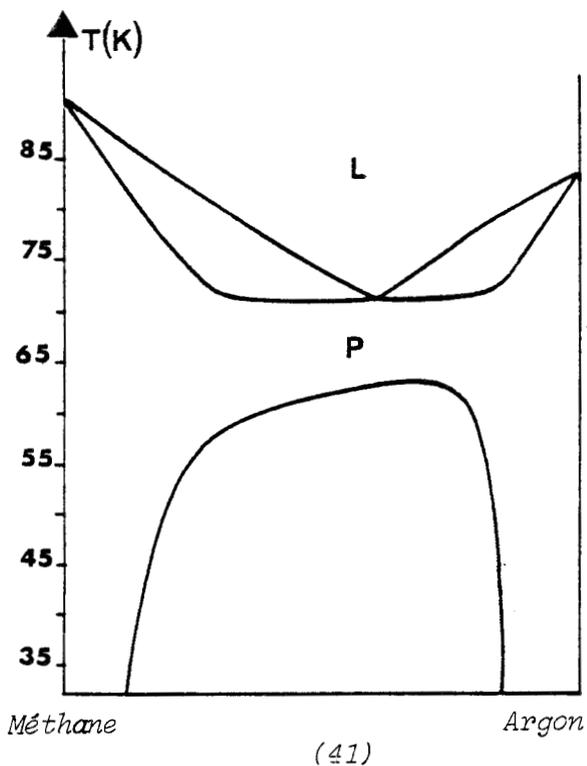
Diagrammes de phase des mélanges binaires suivants :

Fig. 37 : Camphre et Borneol

Fig. 38 : CCl_4 et $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$

Fig. 39 : CH_3CCl_3 et $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$

Fig. 40 : $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$



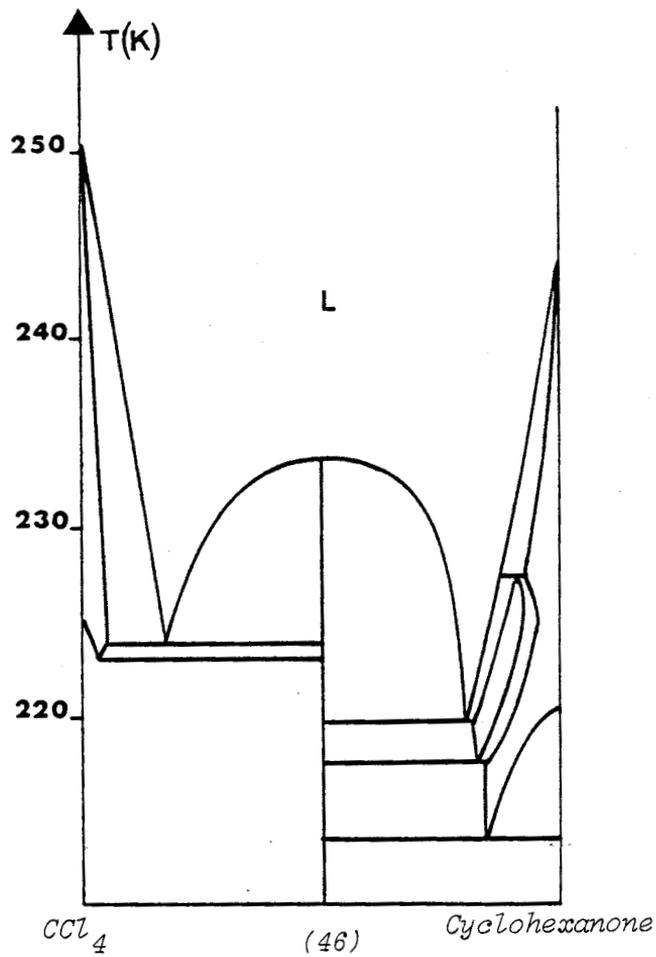
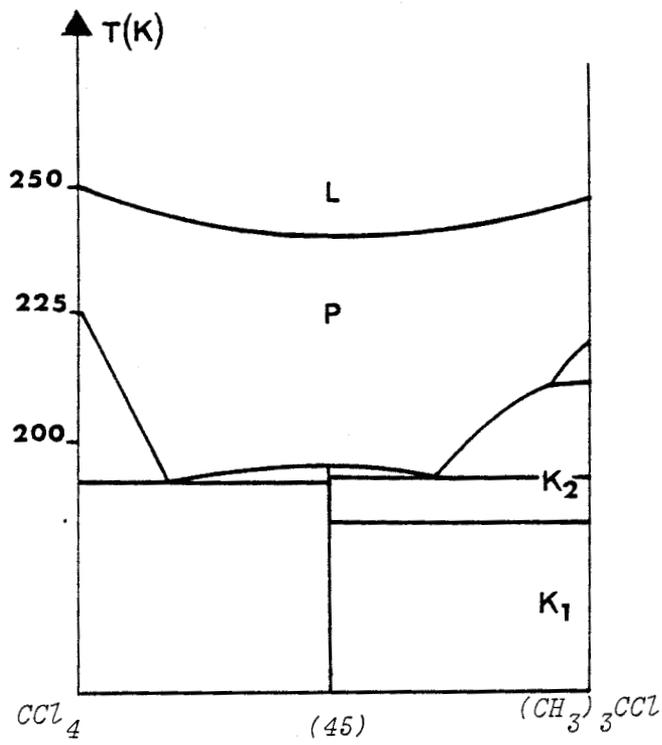
Diagrammes de phase des mélanges binaires suivants :

Fig. 41 : Methane et Argon

Fig. 42 : Cyclopentane et 2,2 dimethylbutane

Fig. 43 : 2,3 dimethylbutane et 2,2 dimethylbutane

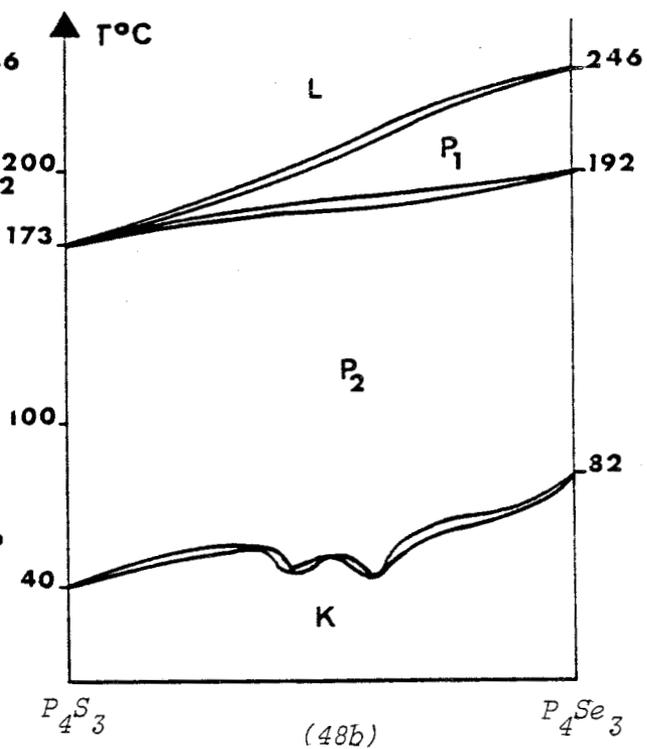
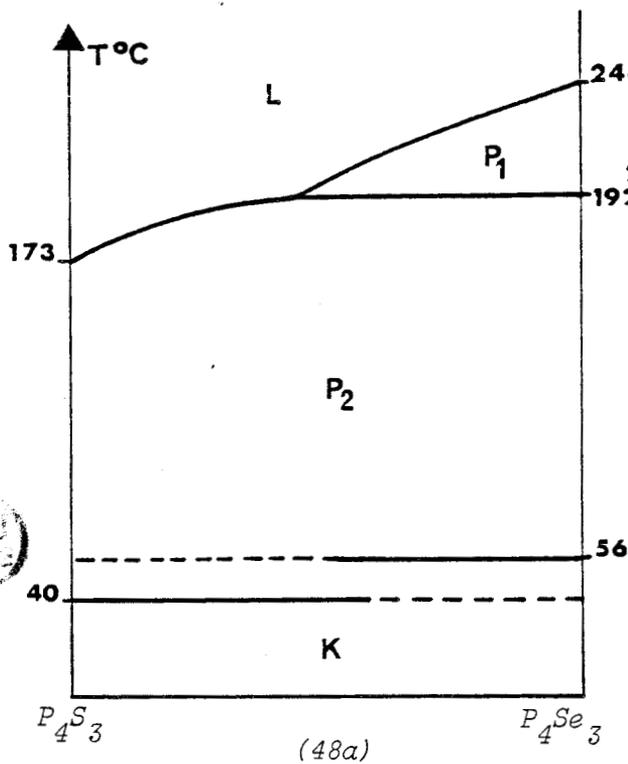
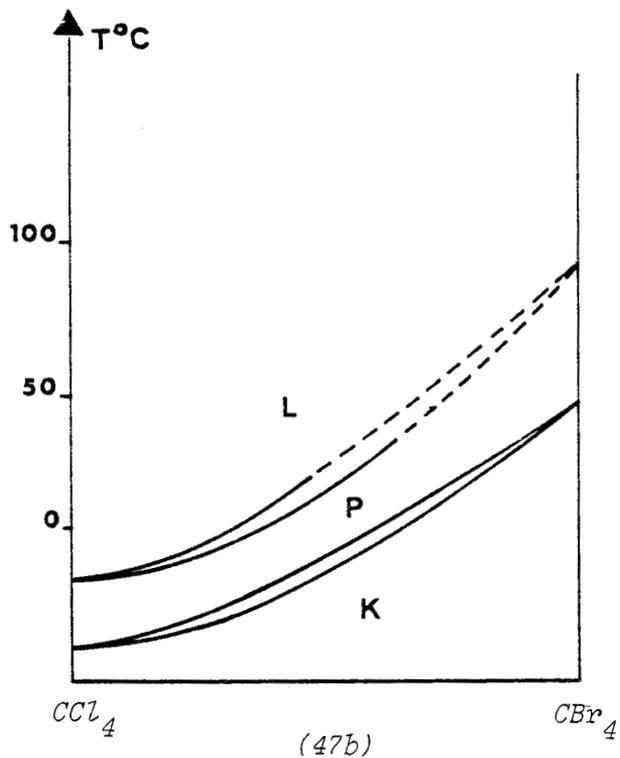
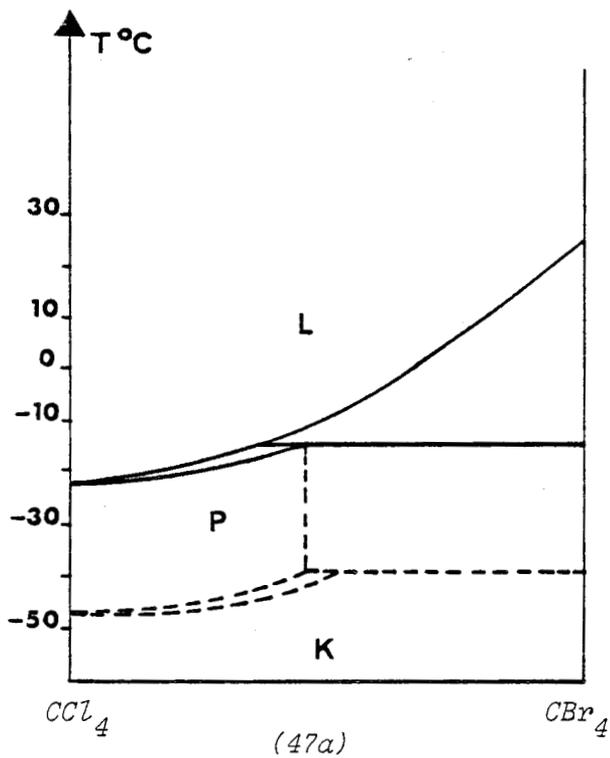
Fig. 44 : 2,2,3 trimethylbutane et 2,2,3,3 tetramethylbutane



Diagrammes de phase des mélanges binaires suivants

Fig. 45 : CCl_4 et $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$

Fig. 46 : CCl_4 et cyclohexanone



Diagrammes de phase des mélanges binaires suivants :

Fig. 47 : C Cl₄ et C Br₄ (a) : d'après Sohler ; (b) : d'après Sackmann

Fig. 48 : P₄S₃ et P₄Se₃ (c) : d'après Monteil et al. ;

(d) : d'après Bachnik et al.

Le but de ce chapitre est de présenter les résultats connus concernant les mélanges binaires de cristaux plastiques, essentiellement les diagrammes de phase. On en trouve très peu dans la littérature.

1) Concernant les mélanges d'énantiomères, nous pouvons citer Adriani [93] pour la camphoroxime (fig. 34), Schäfer et Wagner [94] pour le camphre (fig. 35), Mjojo [72] pour l'anhydride camphorique (fig. 36).

2) Concernant d'autres mélanges binaires, il y a quelques diagrammes incomplets, qui ne concernent que la transition plastique-liquide, pour les couples suivants :

- . Camphre et Borneol [95] : fig. 37
- . CCl_4 et $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$ [96] : fig. 38
- . CH_3CCl_3 et $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$ [96] : fig. 39
- . $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$ [96] : fig. 40
- . Méthane et Argon [97] : fig. 41
- . Cyclo-pentane et $(\text{CH}_3)_3\text{-C-C}_2\text{H}_5$ [98] : fig. 42
- . $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH-(CH}_3)_2$ et $(\text{CH}_3)_3\text{-C-C}_2\text{H}_5$ [99] : fig. 43
- . $(\text{CH}_3)_3\text{-C-CH-(CH}_3)_2$ et $(\text{CH}_3)_3\text{-C-C-(CH}_3)_3$ [100] : fig. 44

Il existe un diagramme un peu plus complet pour les couples suivants :

- . CCl_4 et $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ [96;99;101] : fig. 45
- . CCl_4 et Cyclohexanone [102] : fig. 46
- . CCl_4 et CBr_4 [103;104] : fig. 47 a et b
- . P_4S_3 et P_4Se_3 [79;105] : fig. 48 a et b

Une partie du travail entrepris a donc eu pour but d'enrichir cette collection de diagrammes.

I - Les méthodes expérimentales

1) Le procédé le plus rapide pour établir les diagrammes binaires est la méthode de Kofler [106], qui donne pour les cristaux liquides des préparations de contact où toutes les compositions possibles de mélange sont présentes, avec

un gradient satisfaisant de concentration. En ce qui concerne les cristaux plastiques, la forte tension de vapeur nécessite d'adapter l'appareillage. Dans une capsule étanche, les deux corps sont placés simultanément à l'état de poudre cristalline. Au chauffage, le corps le plus fusible s'étend en général à travers toute la préparation, d'autant mieux que la phase liquide est souvent très fluide. Le corps le moins fusible se dissout dans l'autre assez lentement. Le résultat est donc moins l'établissement d'un gradient de concentration qu'une variation, dans le temps, de la concentration. Les inconvénients sont la nécessité d'effectuer et de relire un grand nombre de cycles d'observations. Il est à noter enfin que même, en capsule étanche, le phénomène de sublimation fractionnée fait disparaître préférentiellement certaines zones de la préparation.

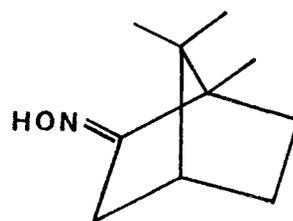
2) Il a parfois été nécessaire de préciser les diagrammes obtenus par des mesures calorimétriques sur des échantillons de composition déterminée. La plupart de ces mesures ont été effectuées sur l'appareil Mettler FP 85.

II - Mélanges d'énantiomères

1) La camphoroxime (fig. 49)

L'étude a été faite en se servant de la camphoroxime (-) et de la camphoroxime racémique. La camphoroxime (-) de formule (1) passe de la phase solide monoclinique [107] à la phase plastique cubique à 112°C. Le passage à l'état liquide ou clarification est à 118°C [91]. Pour le mélange racémique, la transition se produit à 109°C [91] et la clarification est trouvée à 116°C plutôt qu'à 120°C [108].

Des observations répétées nous ont convaincu que le fuseau d'équilibre plastique-solide présente deux minimums à 108°C (symétriques par rapport à la composition racémique). Par ailleurs, entre 90°C et 103°C pour le racémique et notablement en-dessous pour les compositions voisines, on observe au chauffage la disparition de petits domaines existants au profit de plages plus grandes aux contours arrondis.



Formule 1

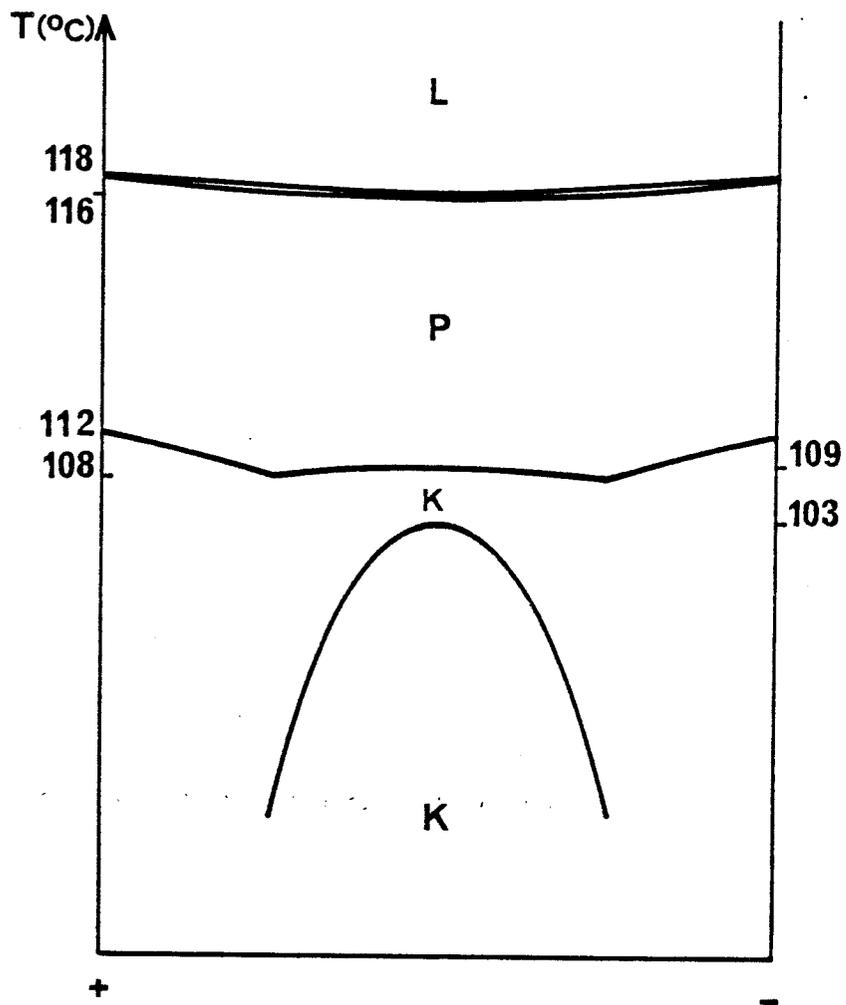


Fig. 49 : Diagramme de phase des camphoroximes énantiomères.

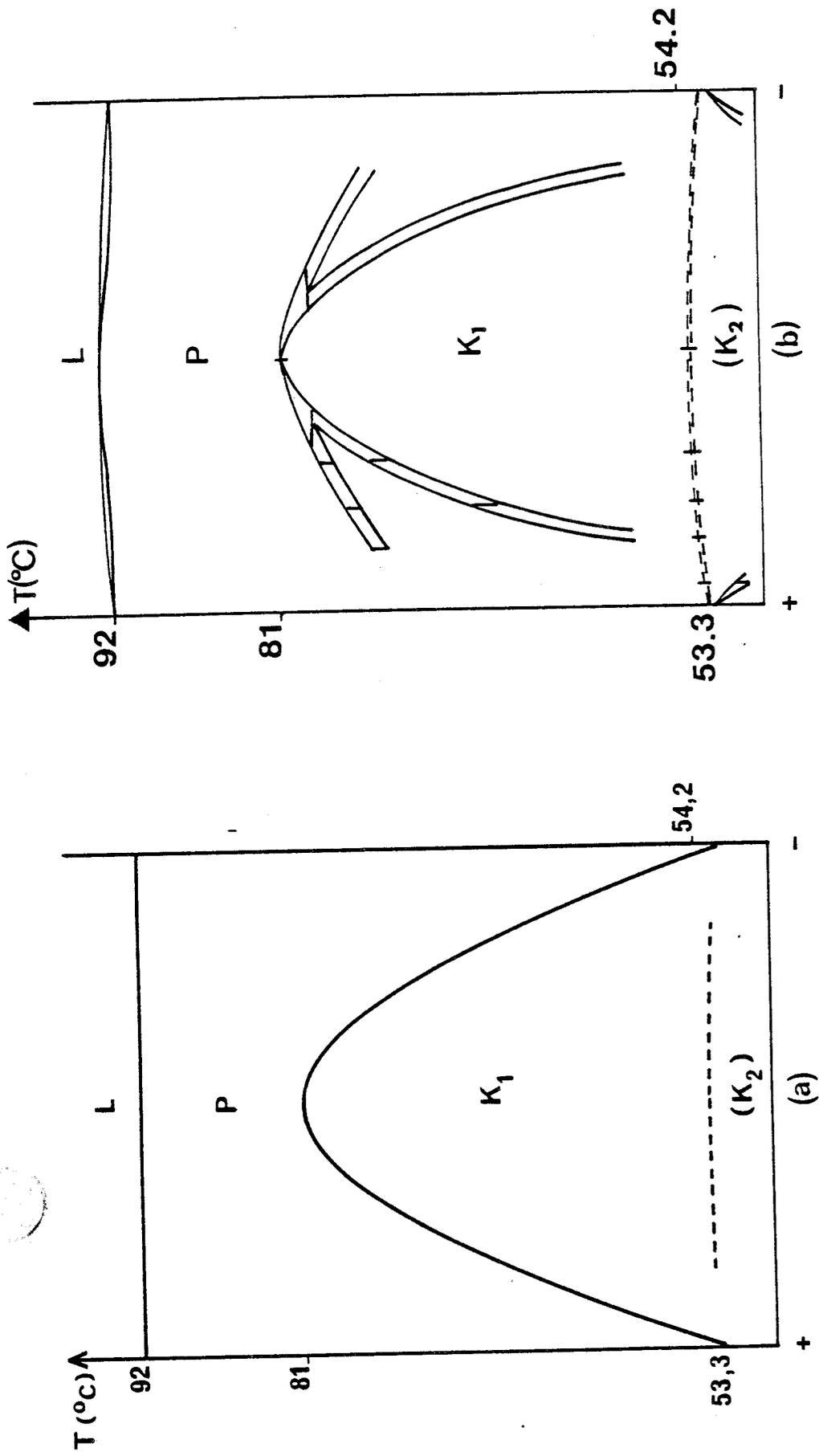


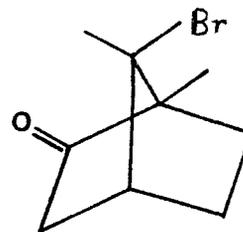
Fig. 50 : Diagrammes de phase des 8-Bromocamphres énantiomères

(a) : par méthode de contact

(b) : par mesures calorimétriques.

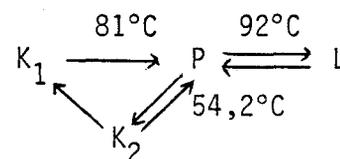
2) Le 8 Bromocamphre (ou trans π bromocamphre) (fig. 50a)

L'étude a été faite sur le racémique et l'énantiomère (+). Le 8 Bromocamphre (+), de formule 2, subit la clarification à 92°C. La transition à la phase plastique se situe à 53°8 C. La phase plastique optiquement isotrope est cubique ; la structure de la phase basse température n'est pas encore connue.



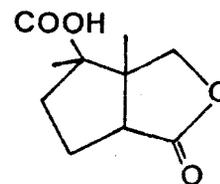
Formule 2

Pour le mélange racémique et les mélanges chiraux il y a apparition d'une phase instable. Au premier chauffage, la biréfringence décroît notablement à partir d'une certaine température (75°C pour le racémique) et finit par s'annuler (à 81°C pour le racémique). La clarification est trouvée à 92°C. Par retour à l'ambiante on aboutit à une phase K_2 qui immédiatement réchauffé devient isotrope à 54°2 C pour le racémique, très légèrement moins pour les mélanges chiraux. Cette phase K_2 redevient semblable à la phase d'origine K_1 après quelques heures à 20°C.

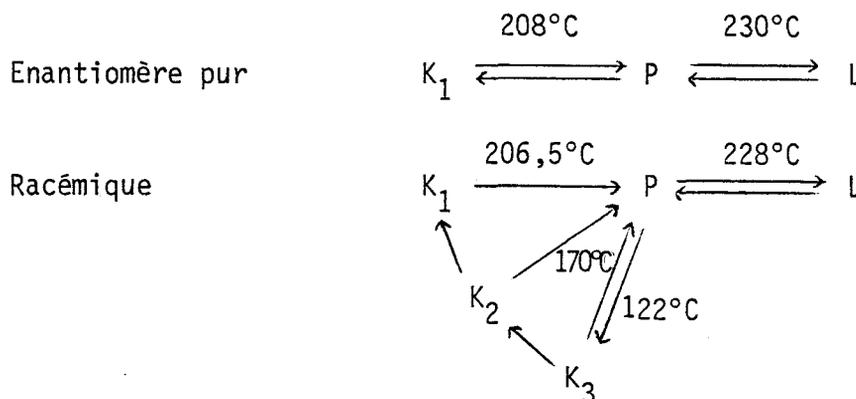


On a tenté de préciser le diagramme de 8 Brocamphre par des mesures calorimétriques (fig. 50b). Malheureusement, les résultats recueillis sont encore insuffisants. Par exemple pour des compositions de l'ordre de 10-90, les pics enthalpiques sont pratiquement inexistants. Au moins peut-on en déduire l'absence de comportement eutectique.

3) La même présence de phases instables a été observée pour les mélanges d'énantiomères de l'acide cis π camphanique. Il y a même deux phases instables K_2 et K_3 et il n'a pas été possible de construire un diagramme binaire sérieux.



Formule 3

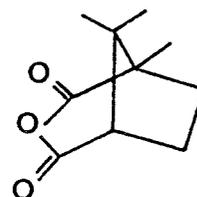


III - Autres mélanges binaires

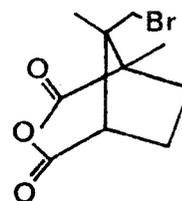
La miscibilité dans la phase plastique des cristaux globulaires n'a pas été seulement constatée pour des édifices moléculaires ressemblants, comme les énantiomères, mais aussi avec des composés de formules très différentes. En effet, l'existence d'une solution plastique en équilibre avec une solution liquide est prouvée par la présence d'un fuseau dans les diagrammes de phase, même si celui-ci est interrompu.

1) Pour les mélanges du Tétrabromure de carbone (CBr_4) avec la camphoroxime (-) (fig. 51) et avec le 8-Bromocamphre (+) (fig. 52), le fuseau d'équilibre liquide-plastique est tellement incurvé vers le bas qu'il permet l'apparition d'un eutectique "liquide" et qu'il empêche les phases plastiques de manifester une solubilité en toutes proportions.

2) Pour les mélanges du 8-Bromocamphre (+) avec l'anhydride camphorique (de formule 4) ou l'anhydride π bromo camphorique (de formule 5), une transition plastique-liquide est observée en tout point de la préparation à une température qui augmente globalement quand on s'éloigne des compositions riches en bromocamphre. Pour la transition de la phase solide K de basse température à la phase plastique P, elle se produit de façon tellement progressive qu'on ne peut dire quand elle est terminée et qu'on ne peut non plus être affirmatif sur la présence d'un eutectique.

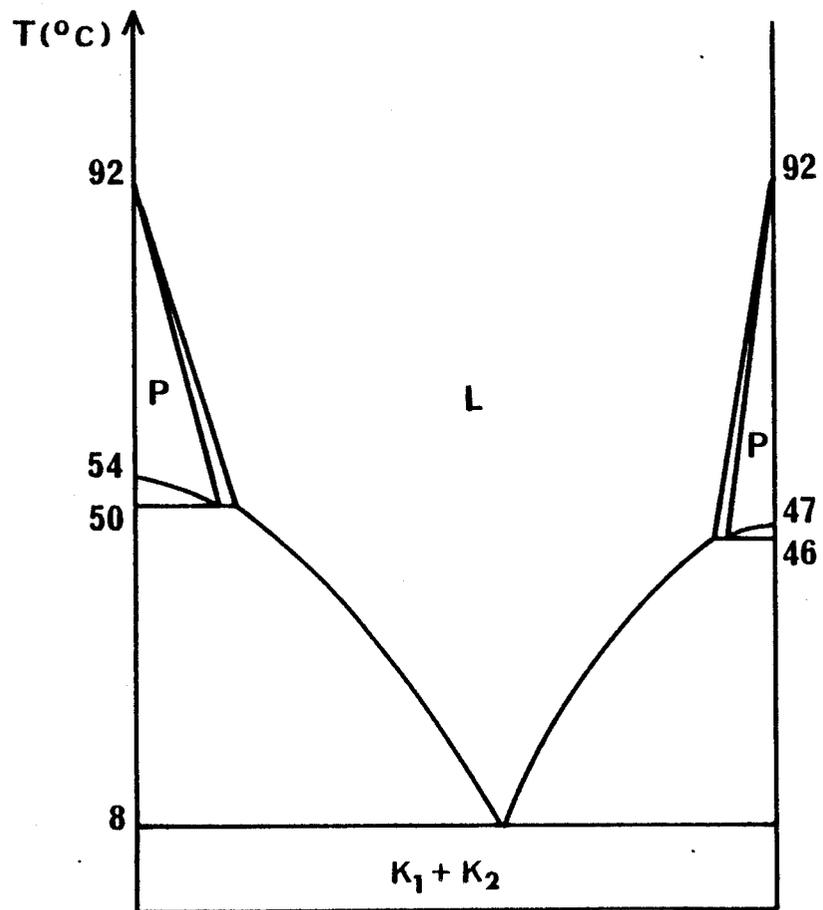


Formule 4



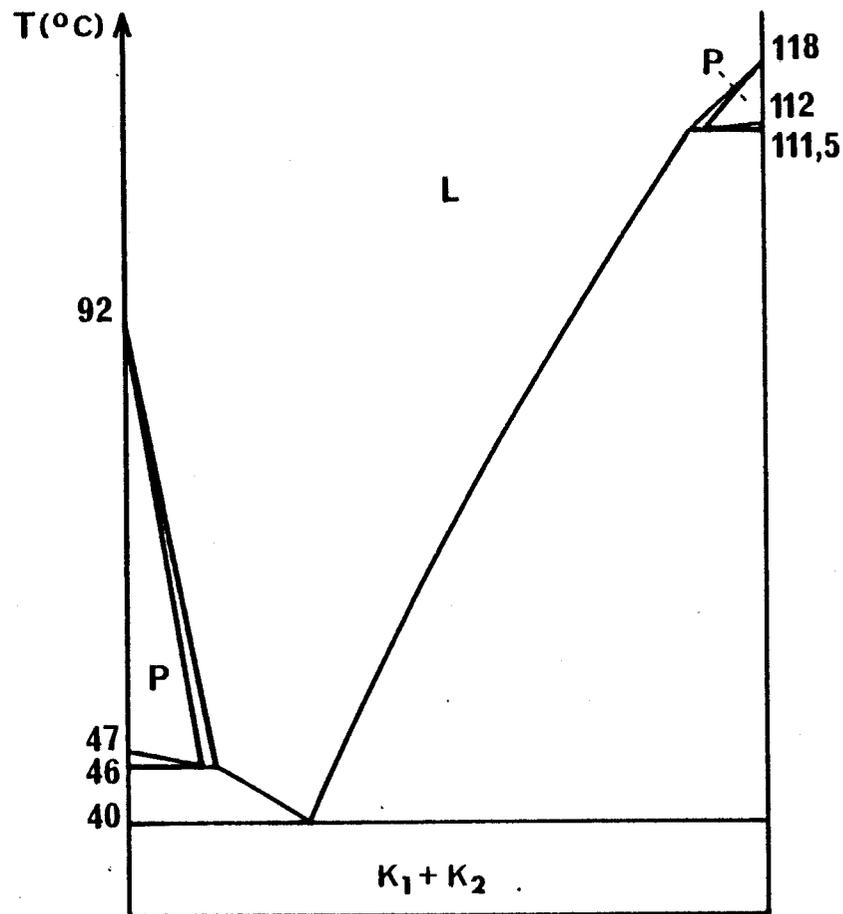
Formule 5

Nous allons illustrer plus en détail cette remarque par le mélange de 8-Bromocamphre et d'anhydride π -bromocamphorique qui a conduit au diagramme de la figure 53. Nous avons toujours observé une variation notable de la biréfringence sur une gamme étendue de température. Ainsi pour une zone de composition, correspondant sensiblement à la droite Cc de la figure 53, le microscope polarisant montre une variation des teintes de biréfringence depuis environ 75°C jusque 96°C. La préparation est alors sensiblement isotrope et passe à l'état liquide



Tétrabromométhane

Camphoroxime (-)



Bromocamphre (+)

Tétrabromométhane



Diagrammes de phase des mélanges binaires suivants :

Fig. 51 : Tétrabromométhane et Camphoroxime (-)

Fig. 52 : Tétrabromométhane et 8-Bromocamphre (+)

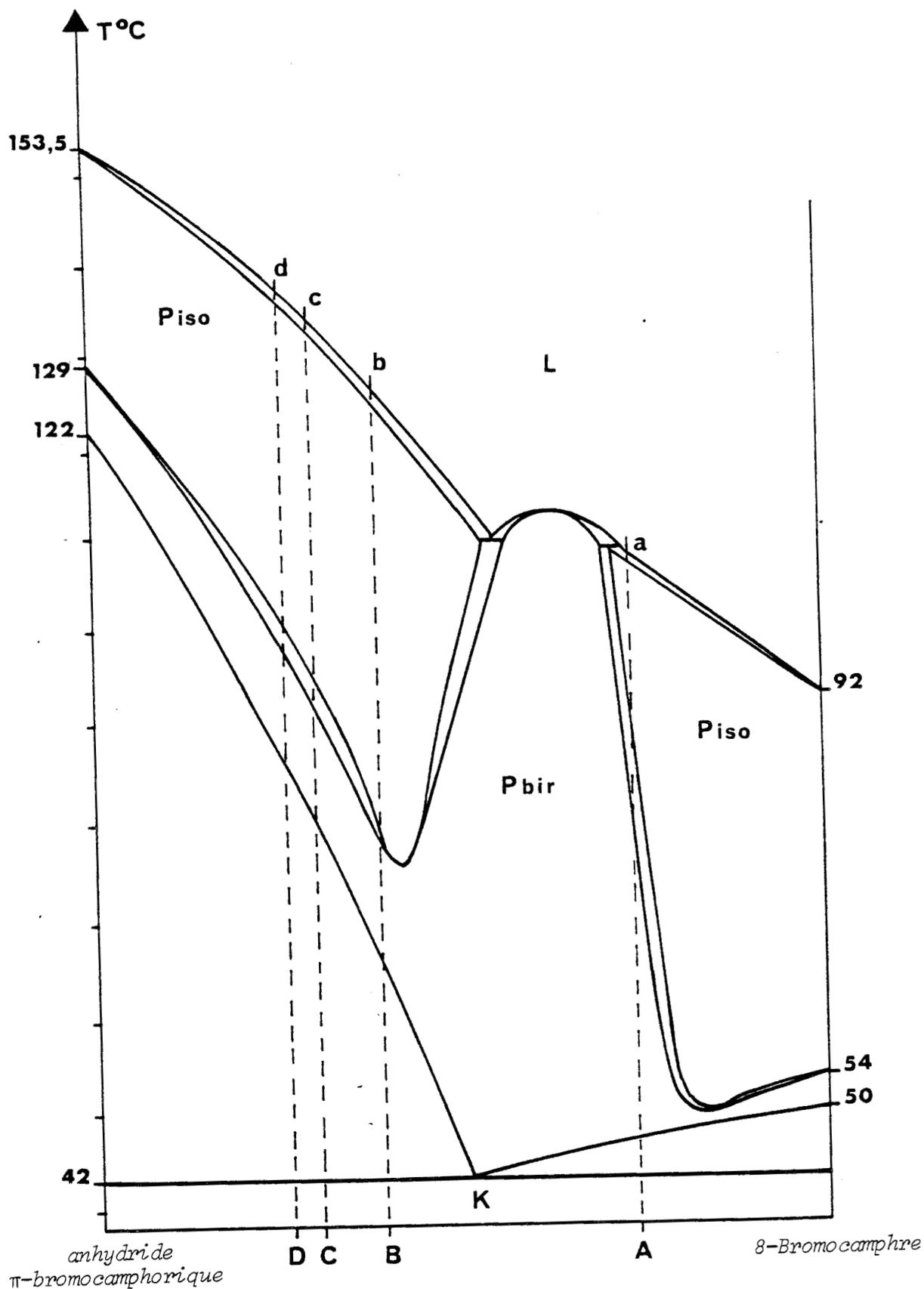


Fig. 53 : Diagramme de phase du mélange anhydride π -bromocamphorique et 8-Bromocamphre.

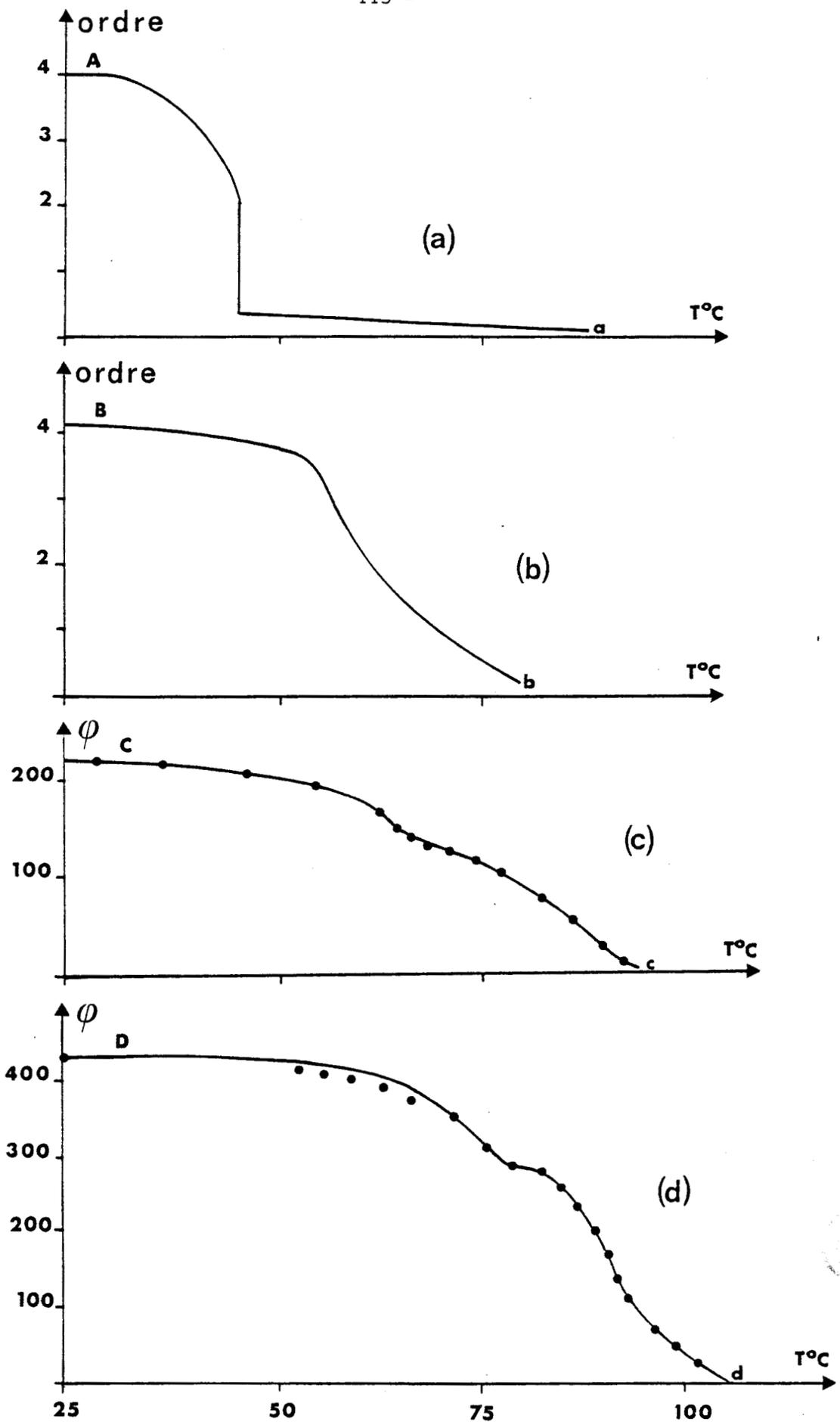


Fig. 54 : Variation de la biréfringence pour différentes compositions du mélange 8-Bromocamphre et anhydride π -bromocamphorique.

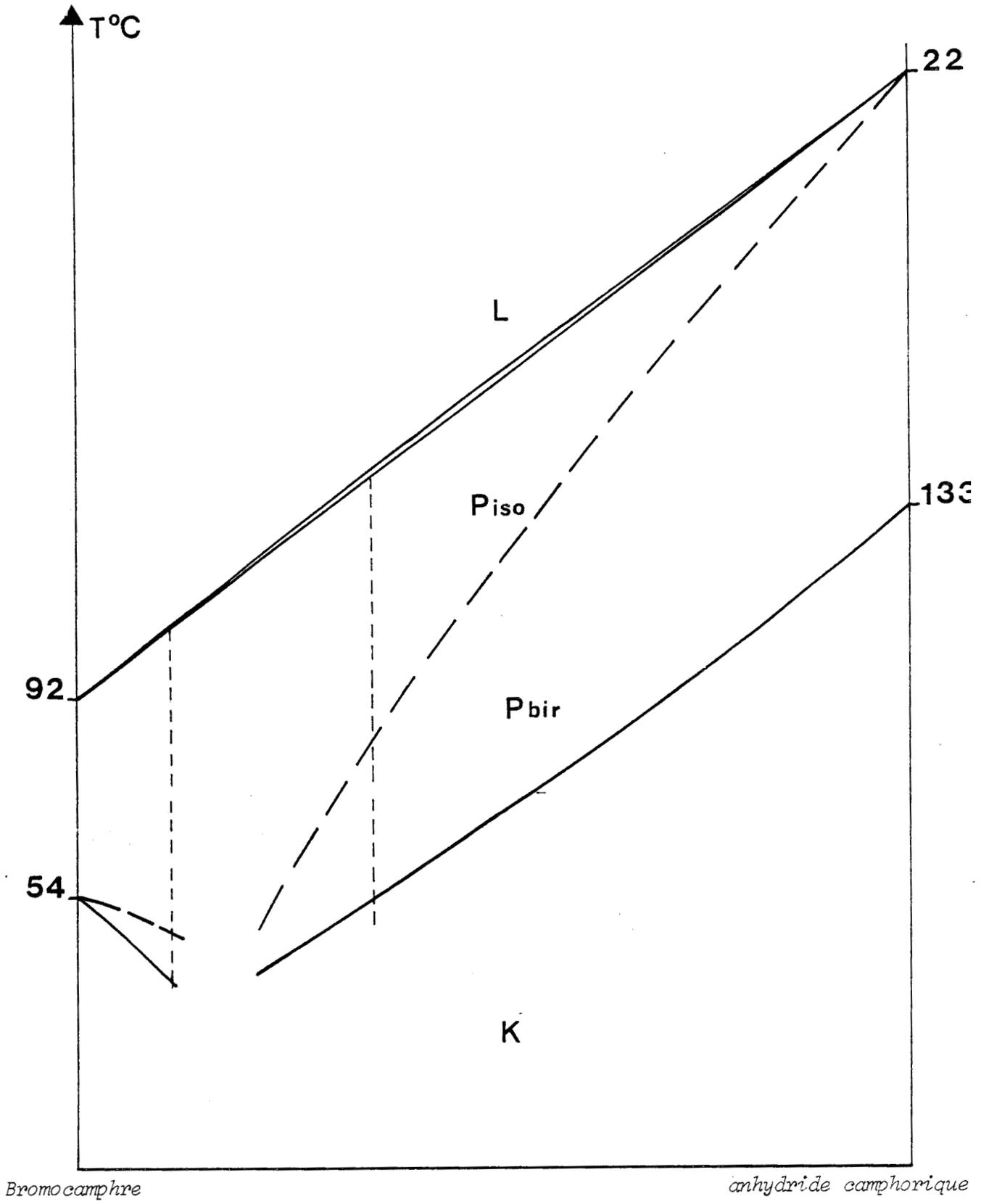


Fig. 55 : Diagramme de phase du mélange 8-Bromocamphre et anhydride camphorique.

vers 136°C. Pour une autre zone de composition (droite Bb) la variation de biréfringence s'étale de 57°C à 85°C et la clarification a lieu vers 125°C. Dans la région correspondant à la droite Aa, le changement de teinte se manifeste à une température assez basse, vers 32°C et se continue jusque environ 42°C. A cette température de 42°C, on observe un passage brusque à une phase très faiblement biréfringente, non seulement pour cette composition, mais pour un domaine assez vaste de concentration situé de part et d'autre. Ces premières constatations proviennent du fait que nous avons pu suivre l'évolution de la biréfringence en observant, en un point de la préparation, l'évolution des teintes de Newton avec la température depuis les teintes du 4ème ordre jusqu'à la teinte noire (fig. 54 a,b). Une étude quantitative a été tentée : pour déterminer l'ellipticité de la vibration produite par une petite zone cristalline, sensiblement homogène et dont l'axe optique est orienté à 45° de la direction de polarisation, on place une lame quart d'onde et on mesure la rotation de l'analyseur. Les résultats, présentés sur la figure 54 c,d montrent que la biréfringence Δn , liée à la rotation φ de l'analyseur, est sensiblement proportionnelle à $(T_c - T)$. Si on écrit $\Delta n = a(T_c - T)^\gamma$, les très faibles concavités des courbes obtenues correspondent à un exposant γ voisin de l'unité. On ne peut obtenir de résultats plus précis, étant donné l'impossibilité d'avoir une préparation homogène, sensiblement monocristalline, et qui conserve dans le temps ce caractère homogène et monocristallin.

Par ailleurs l'interprétation de l'ensemble des observations est périlleuse et le tracé de la figure 53 est sujet à discussion. Nous proposons d'admettre l'existence d'un eutectique à 42°C car la variation de biréfringence se produit brusquement dans une large zone. Les variations de biréfringence qui se produisent juste au-delà de cette température proviendraient essentiellement de la dissolution progressive du corps pur en excès dans la solution eutectique. Le passage à un état monophasé, qui correspond à la fin de la dissolution, se marquerait par un changement de pente sur les graphiques de biréfringence (fig. 54). En continuant à chauffer, on passe d'une solution plastique peu biréfringente à une solution plastique isotrope. Il semble bien qu'il s'agisse de deux solutions et que la courbe d'équilibre présente deux minimums. On observe en effet l'apparition et l'extension progressive de la phase isotrope en des points très précis de la préparation de contact, d'une part vers 45°C du côté du bromocamphre pur, d'autre part vers 79°C du côté

de l'anhydride π bromo camphorique pur. Il est à noter que c'est vers le centre de la préparation que la phase biréfringente disparaît en dernier lieu, vers 113°C, en passant directement à la phase liquide par une transition du 1er ordre. Ailleurs, on pourrait admettre que la transition à la phase isotrope est du 2ème ordre. Mais c'est en supposant par contre que cette transition du 2ème ordre est tronquée et qu'il existe une transition faiblement du 1er ordre, que nous avons tracé un fuseau d'équilibre.

Pour le mélange du 8 Bromocamphre avec l'anhydride camphorique (fig. 55), les phénomènes sont analogues. On a pu suivre l'évolution de la biréfringence

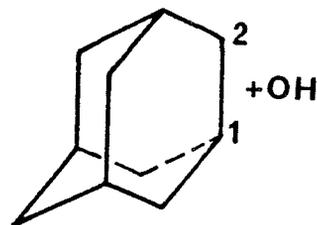
- entre 50 et 90°C pour une région qui devient liquide vers 106°C,
- entre 34 et 50°C pour une région qui devient liquide vers 100°C.

Ce qui est remarquable c'est que de cette manière, on passe d'une phase plastique biréfringente analogue à celle de l'anhydride camphorique pur, à une phase plastique isotrope comme celle du 8 bromo-camphre pur, sans que l'on puisse déterminer sur le diagramme un fuseau diphasé attestant que l'on aurait deux phases insolubles.

3) Pour le mélange de l'anhydride camphorique (+) avec la camphroxime (-), on a le même passage progressif d'une phase plastique biréfringente à la phase plastique isotrope de la camphroxime (fig. 56). On a, de plus, observé nettement que le fuseau d'équilibre plastique-liquide passe par un minimum à 103°C.

4) La question de savoir s'il y a eutectique ou non, s'est posée également pour le mélange des adamantanols 1 et 2. L'adamantanol 1 (formule 6) passe de la phase solide quadratique [109] à la phase plastique cubique à 87°C et la phase liquide apparaît vers 240°C.

Pour l'adamantanol 2 (formule 6) une transition solide-solide, visible au microscope polarisant, se produit à 53°C ; la phase plastique cubique intervient à 117°C et la phase liquide vers 260°C.



Formule 6

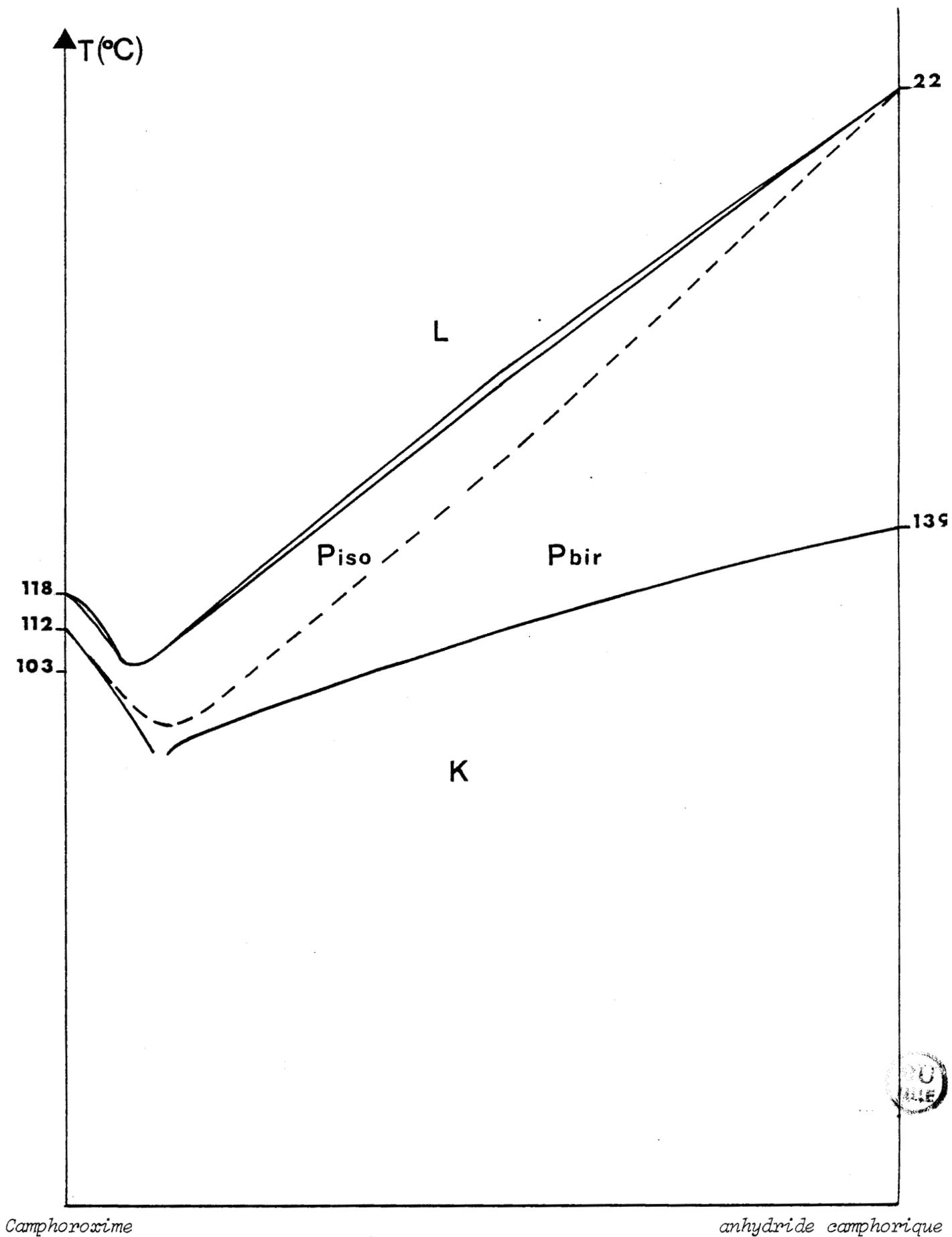


Fig. 56 : Diagramme de phase du mélange camphoroxime et anhydride camphorique.

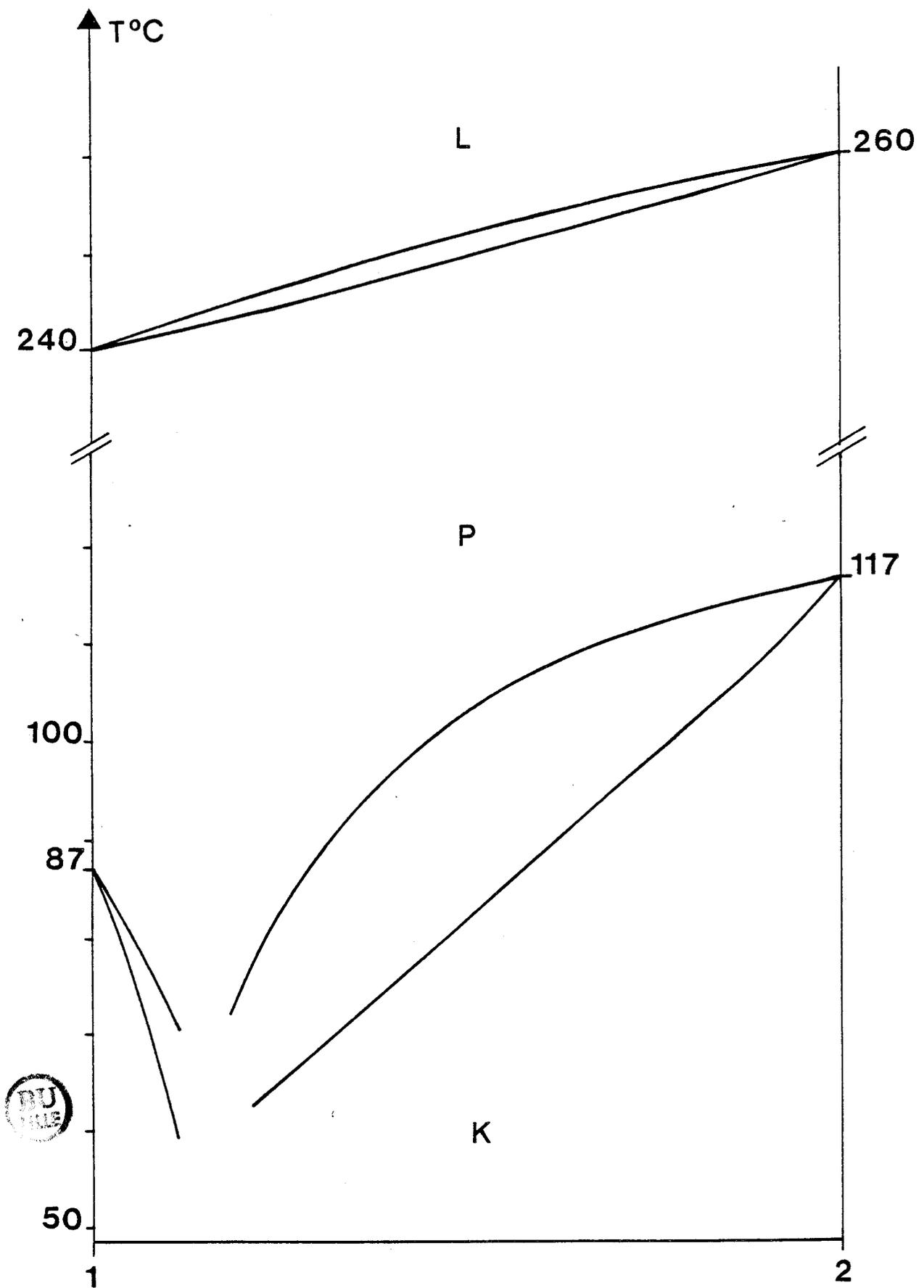


Fig. 57 : Diagramme de phase des adamantanols 1 et 2.

En vue de préciser le diagramme de phase, une étude calorimétrique a été effectuée sur une dizaine de mélanges.

a) Aucun diagramme enthalpique ne comporte de pics correspondant à un eutectique. Or, quelques mesures ont été faites jusqu'à des températures de -100°C .

b) Ces diagrammes possèdent un pic plus ou moins aigu, ou en d'autres termes plus ou moins étalé. Les températures estimées de transition commençante et finissante conduisent à tracer les deux fragments de fuseaux de la figure (fig. 57). Ce diagramme présente une lacune. Il est tentant de le compléter en supposant la formation d'un azéotrope. C'est un des points qu'il faudra examiner dans la suite.

c) Comparaisons entre les différents diagrammes enthalpiques

Il est intéressant de confronter quelques uns des diagrammes enthalpiques obtenus. Ils ont été faits avec un DSC Mettler FP85 avec une sensibilité de 2mV/cm à des vitesses de chauffe de $2,5\text{K/mn}$ et des défilements de $2,5\text{ cm/mn}$. Il n'a pas semblé utile de présenter une reproduction de ces relevés enthalpiques. Leur forme n'est d'ailleurs pas vraiment répétitive. Une des raisons en est sans doute le phénomène de sublimation fractionnée qui fait se déposer du produit pur dans les endroits libres de la capsule. Ce phénomène, non vérifiable pour les capsules métalliques du DSC, a été observé dans les préparations de contact où du produit pur se dépose lentement sur les bords de la préparation. Intervient d'autre part la cinétique des différents phénomènes. Comparons les surfaces comprises entre les courbes enthalpiques et les lignes de base.

- Pour l'adamantanol 1 pur, la surface du pic, pour la transition solide plastique, est d'environ $12\text{ cm}^2/\text{mg}$,

- Pour les pics de l'adamantanol 2, la première transition correspond à $0,6\text{ cm}^2/\text{mg}$ et la seconde à $3\text{ cm}^2/\text{mg}$,

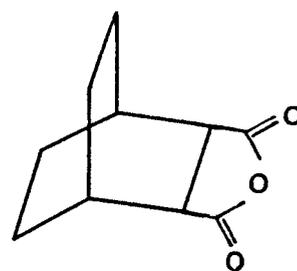
- Pour le mélange 50-50, le pic qui s'étend sur une base allant de 70°C à 104°C ne fait que $2\text{ cm}^2/\text{mg}$,

- Pour le mélange à 10 % d'adamantanol 2, le pic qui s'étend sur une trentaine de degrés a une surface de $7\text{ cm}^2/\text{mg}$,

- Enfin, pour un mélange à 13 % d'adamantanol 2, le pic a une surface d'environ $1,5\text{ cm}^2/\text{mg}$.

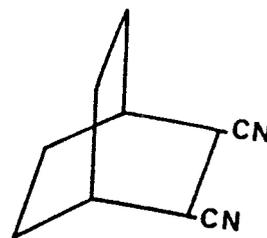
Le fait notable est que la surface totale comprise entre la courbe enthalpique et la ligne de base est toujours nettement inférieure à celle qui correspond à la somme des énergies de transition des constituants du mélange. Un phénomène identique semble avoir été observé [99] pour le mélange de cyclopentane et de 2,2 dimethylbutane : selon les auteurs l'enthalpie de la transition cristal-plastique varierait en fonction de la concentration comme il est indiqué sur la figure 58.

5) L'abaissement du fuseau d'équilibre solide-plastique est en général assez important. Pour les mélanges de certains dérivés du bicyclo [2,2,2] octane, nous retrouvons ce phénomène. Les mélanges de l'anhydride de l'acide bicyclo [2,2,2] octane bicarboxylique (formule 7) avec le cis 2,3, bicyano-bicyclo [2,2,2] octane et avec le trans 2,3,bicyano-bicyclo [2,2,2] octane (formule 8) donnent un abaissement entre 10 K et 25 K (fig. 59 et 60).



Formule 7

Pour le mélange de ces 2 derniers corps, nous observons à nouveau une grande plage de variation de la biréfringence (de 45°C à 110°C). De plus, pour un mélange de composition voisine de celle qui correspond au minimum, le retour du cristal plastique au cristal biréfringent se fait sur un temps très long, proche de deux années (fig. 61).



Formule 8

6) Il a été possible d'établir les diagrammes correspondant aux mélanges du 8 Bromocamphre (+) avec soit la camphoroxime (-), soit la camphoroxime (+) (fig. 62 a et b).

a) Les deux diagrammes ne montrent pas de différences notables ;

b) Dans les deux cas, le fuseau d'équilibre plastique liquide présente deux extremums, un minimum à 89°C pour le mélange +,- (90° pour le mélange +,+) et un maximum à 93°C (resp 94°) ;

c) Dans les deux cas, le diagramme d'équilibre solide plastique présente un maximum à 84°C (resp 85°) comme pour un composé intermédiaire et, de part et d'autre, ce que nous appellerons un minimum, dans la mesure où l'existence d'eutectiques reste problématique.

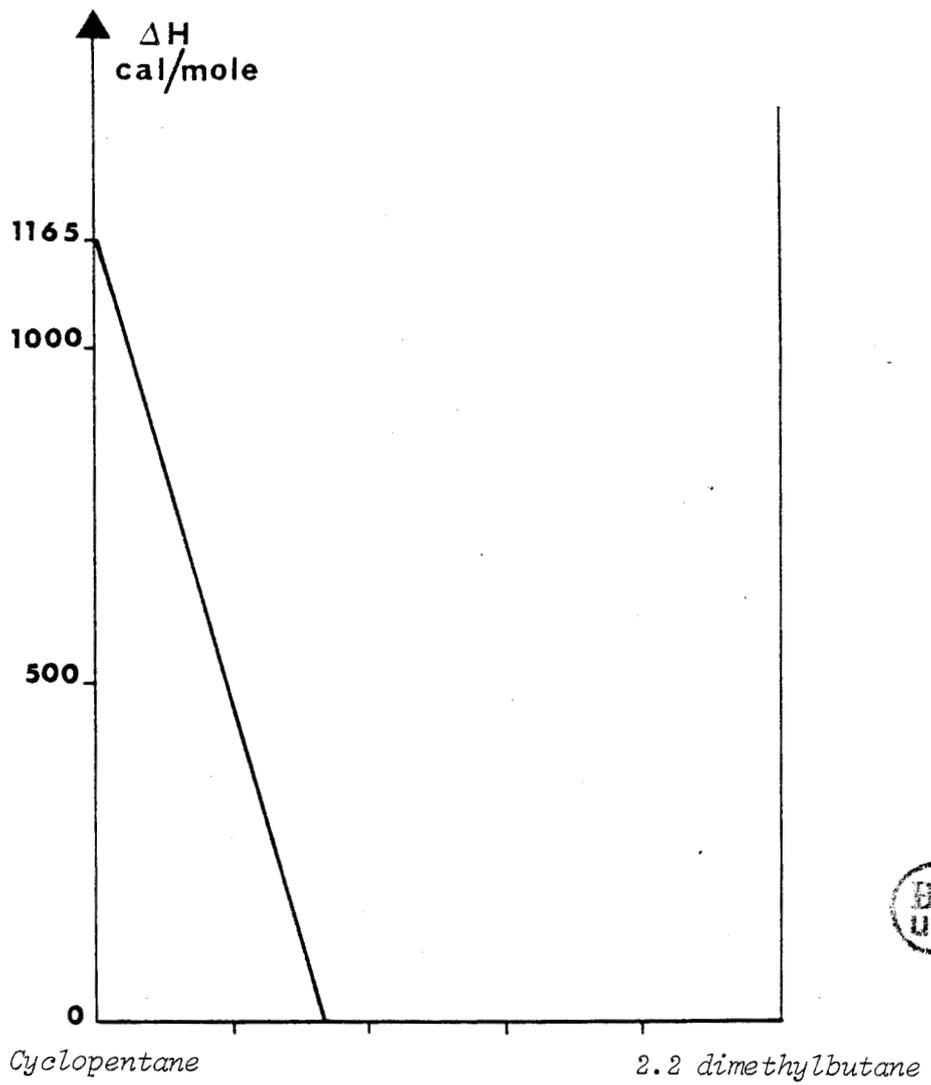
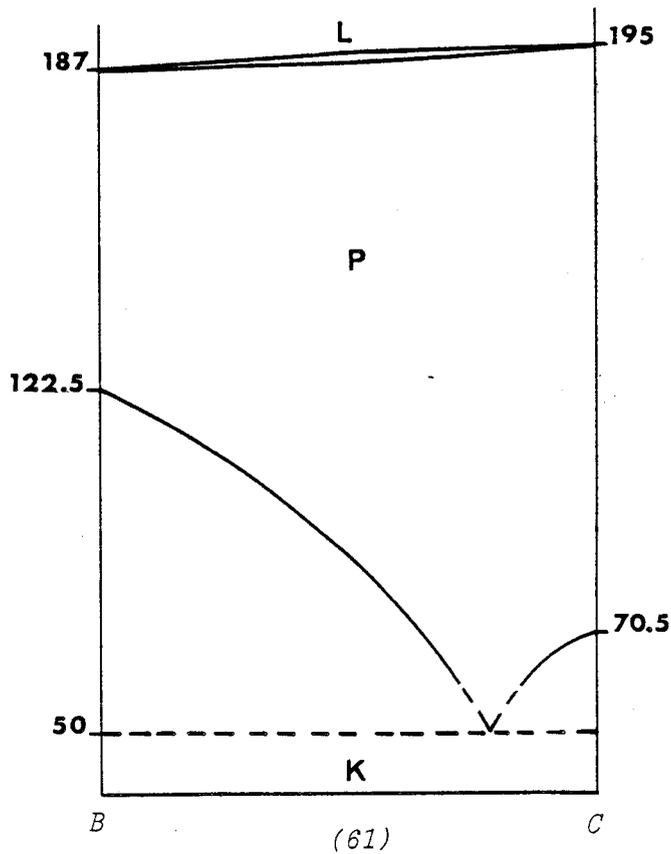
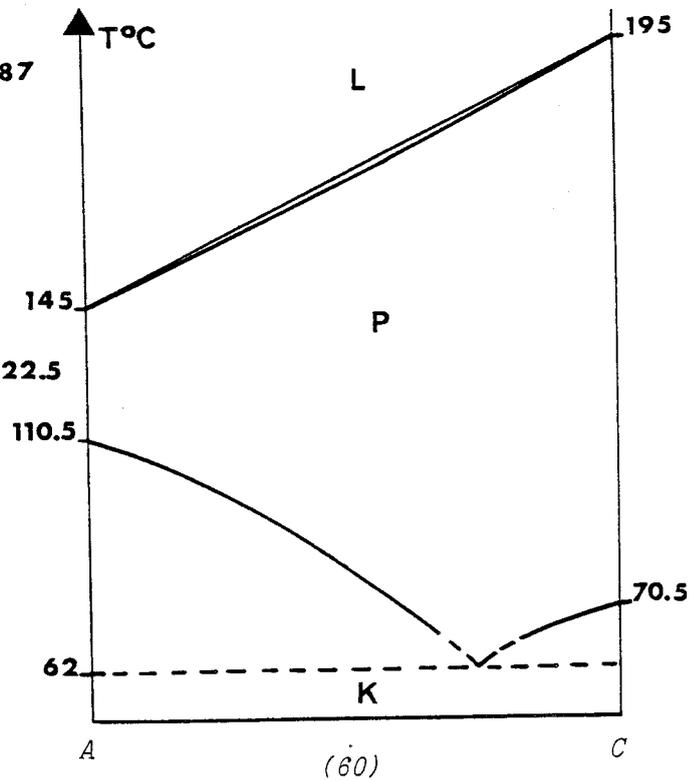
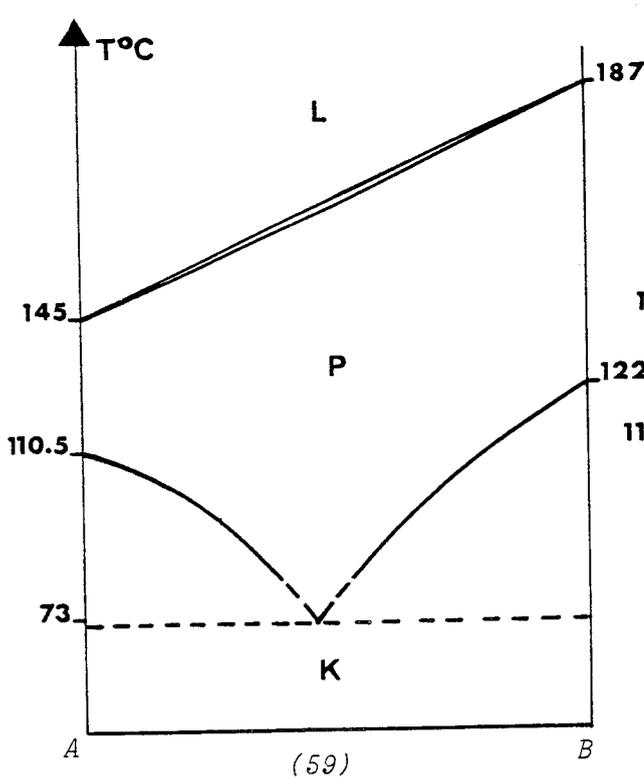


Fig. 58 : Variation de l'enthalpie de transition pour le mélange du cyclopentane et du 2-2 dimethylbutane.



Diagrammes de phase des mélanges binaires suivants :

Fig. 59 : Anhydride bicyclo [2,2,2] octane bicarboxylique (A)
 et *cis* 2,3 bicyanobicyclo [2,2,2] octane (B)

Fig. 60 : Anhydride bicyclo [2,2,2] octane bicarboxylique (A)
 et *trans* 2,3 bicyanobicyclo [2,2,2] octane (C)

Fig. 61 : *cis* 2,3 bicyanobicyclooctane [2,2,2] octane (B)
 et *trans* 2,3 bicyanobicyclo [2,2,2] octane (C)

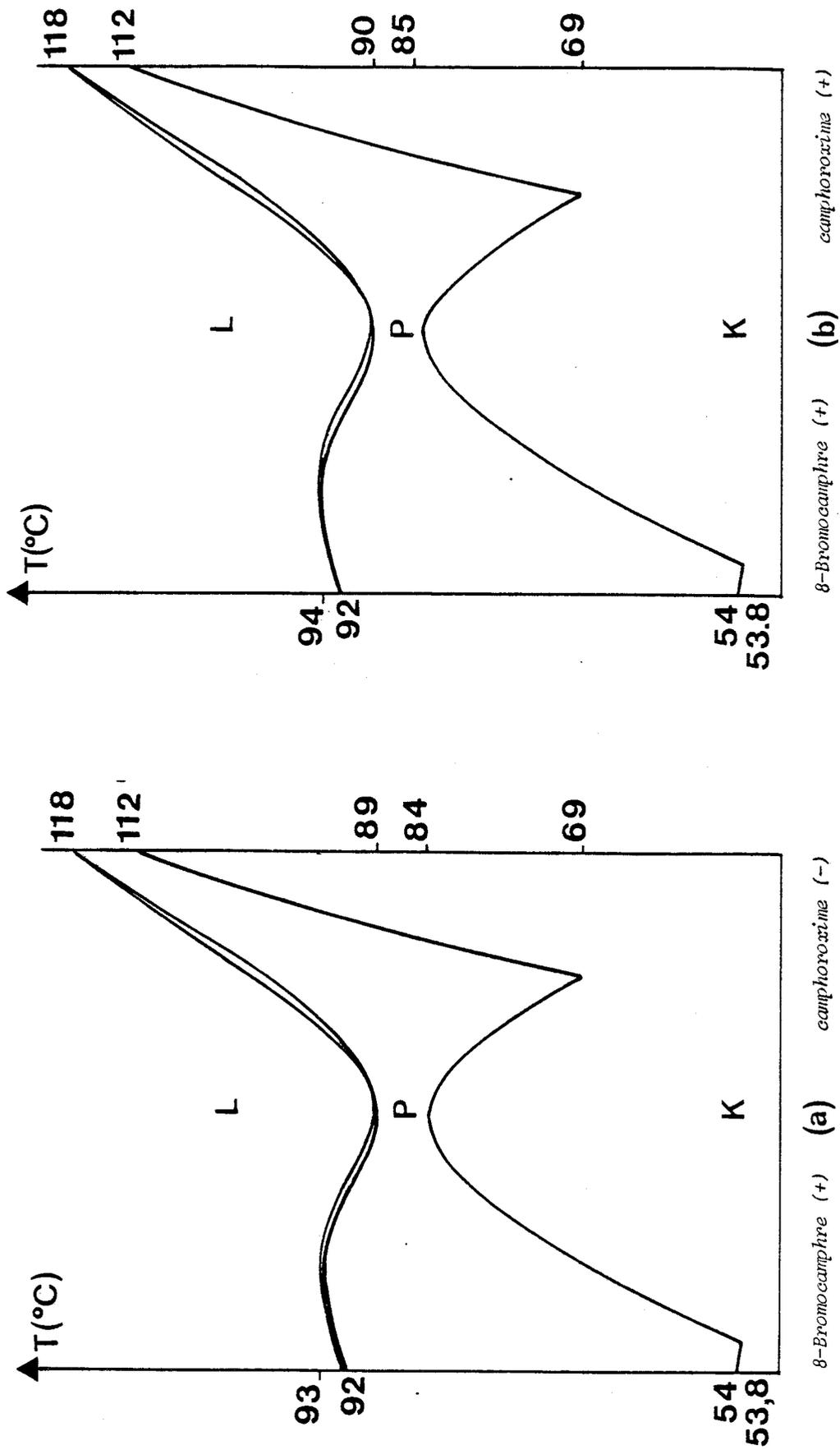


Fig. 62 : Diagrammes de phase du mélange de 8-Bromocamphre (+) avec :

(a) : la camphoroxime (-)

(b) : la camphoroxime (+)



IV - Conclusion

L'enquête qui précède amène forcément un sentiment d'insatisfaction, autant chez l'enquêteur que chez le lecteur. Il y a effectivement très peu de diagrammes qui ont été établis et pour un certain nombre d'entre eux, aussi bien dans la littérature que dans notre recherche personnelle, le tracé ne peut en être donné qu'à titre indicatif. De nombreuses difficultés, mentionnées au passage, expliquent cette situation. Il y a, d'une part, des obstacles expérimentaux (sublimation, cinétique lente des phénomènes,...) qui empêchent d'obtenir des effets répétitifs. Il y a, d'autre part, des problèmes d'interprétation concernant essentiellement la nature des zones diphasées.

Un résultat important est à retenir : le fait que les diagrammes des mélanges binaires de composés globulaires présentent un fuseau d'équilibre entre phase plastique et phase liquide, implique la miscibilité des constituants dans l'une et l'autre phase. Il semble que cette solubilité soit très générale, même entre composés qui, à l'état pur, cristallisent dans des systèmes différents. Il ne s'agit pas toujours de solubilité en toutes proportions, mais l'existence de phases plastiques non miscibles entre elles n'est pas établie. Alors que les cristaux liquides donnent des phases qui ont pu être distinguées les unes des autres par leur immiscibilité, il n'est pas possible pour le moment d'établir une telle distinction entre différentes phases plastiques.

Bien plus, il semble que le passage de la phase plastique à la phase solide ne donne pas lieu en général à un eutectique, mais doive se traduire sur le diagramme binaire par quelque chose qui ressemble à un fuseau, même si les caractéristiques de ce dernier aient besoin d'être précisées. Il faudrait donc admettre que, même dans la phase basse température, les molécules globulaires donnent lieu à des solutions solides. Les observations de Foulon et Gors [110] sur des mélanges de dérivés de l'adamantane, vont dans le même sens.

Il importe dès lors de franchir une étape supplémentaire. Si l'existence d'un fuseau d'équilibre s'explique par la miscibilité des constituants dans les deux phases de haute et basse températures, peut-on également interpréter la forme de ces fuseaux ? Peut-on justifier, entre autres, le fait que ces fuseaux présentent deux ou trois extremums, comme ceci semble être le cas pour un certain nombre d'entre eux ?

chapitre 4

INTERPRETATION DES
DIAGRAMMES BINAIRES

I - Transition d'un mélange binaire : courbes d'équilibre

Pour étudier une transition de phase d'un mélange de deux corps 1 et 2, passant d'une phase b à une phase h, on écrit que le potentiel chimique de chacun des deux corps est le même, à l'équilibre, dans les deux phases

$$\mu_1^b = \mu_1^h \quad \text{et} \quad \mu_2^b = \mu_2^h$$

Dans de nombreux cas, on peut supposer que la phase haute température (phase h) est une solution parfaite, c'est-à-dire que les potentiels chimiques sont :

$$\mu_1^h = (\mu_1^h)_0 + RT \log x_1^h$$

$$\mu_2^h = (\mu_2^h)_0 + RT \log x_2^h$$

$(\mu_1^h)_0$, $(\mu_2^h)_0$ potentiels chimiques des corps purs

x_1^h , x_2^h fractions molaires des corps 1 et 2 dans la solution h, avec $x_1^h + x_2^h = 1$

En thermodynamique des mélanges, on élimine habituellement la fraction molaire x_1 entre les équations. Pour les mélanges binaires, nous poserons donc $x_2 = x$ et $x_1 = 1-x$. Avec ces conventions, les potentiels chimiques sont reliés à l'enthalpie libre molaire G par les relations

$$\mu_1 = G - x \frac{\partial G}{\partial x} \quad \text{et} \quad \mu_2 = G + (1-x) \frac{\partial G}{\partial x} \quad (13)$$

et sont liés entre eux par la relation de Gibbs-Duhem :

$$x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} = x_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \quad \text{soit} \quad (1-x) \frac{\partial \mu_1}{\partial x} + x \frac{\partial \mu_2}{\partial x} = 0 \quad (14)$$

Pour la phase basse température (phase b), on peut envisager les trois éventualités suivantes : insolubilité, solubilité parfaite, solubilité imparfaite.

1) Si les corps ne sont pas solubles dans la phase b, les conditions d'équilibre sont :

$$\mu_1^b = (\mu_1^h)_0 + RT \log x_1^h \quad \text{et} \quad \mu_2^b = (\mu_2^h)_0 + RT \log x_2^h$$

Pour chacune de ces équations, l'étude du déplacement de l'équilibre conduit aux lois de distribution de Nernst

$$\delta(R \log x_i^h) = \delta \frac{(\mu_i^b - \mu_i^h)_0}{T} = \frac{L_i}{T^2} \delta T \quad (15)$$

où L_i est l'enthalpie de transition du corps i pur à la pression considérée. En intégrant depuis T_i , température de cette transition jusqu'à la température courante T , on obtient :

$$\log x_1^h = \lambda_1 \quad \text{et} \quad \log x_2^h = \lambda_2 \quad \text{avec} \quad \lambda_i = \frac{L_i}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T} \right)$$

Ce cas correspond au mélange de deux corps, insolubles à l'état cristallin K et donnant une solution parfaite dans une phase liquide, ou smectique, ou nématique.

Ainsi pour les deux corps suivants, en négligeant la faible chaleur de mélange des smectiques C devant les chaleurs de transition :

- | | | | |
|---|-------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|
| ① | Di-n-nonyl-4,4'-azoxy cinnamate | $K \longrightarrow S_c$
94,3°C | $L_1 = 7670$ cal/mole |
| ② | 2-5 bis (4-n-heptylphenyl) pyrazane | $K \longrightarrow S_c$
109,6°C | $L_2 = 4340$ cal/mole |

2) Si les deux corps forment également une solution parfaite dans la phase b , chacune des équations

$$(\mu_1^b - \mu_1^h)_0 = RT \log \frac{x_1^h}{\frac{x_1^b}{x_1}} \quad \text{et} \quad (\mu_2^b - \mu_2^h)_0 = RT \log \frac{x_2^h}{\frac{x_2^b}{x_2}}$$

conduit aux solutions de Schröder-Van Laar :

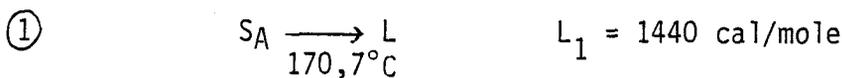
$$\log \frac{x_1^h}{\frac{x_1^b}{x_1}} = \lambda_1 \quad \text{et} \quad \log \frac{x_2^h}{\frac{x_2^b}{x_2}} = \lambda_2 \quad \text{avec} \quad \lambda_i \text{ défini ci-dessus}$$

Ces équations, jointes aux relations $x_1^b + x_2^b = 1$ et $x_1^h + x_2^h = 1$ permettent de déterminer chacune des fractions molaires :

$$x_1^b = \frac{1-B}{A-B} ; x_2^b = A \frac{1-B}{A-B} ; x_1^h = \frac{A-1}{A-B} ; x_2^h = B \frac{A-1}{A-B} \quad (16)$$

avec $A = \exp \lambda_1 ; B = \exp \lambda_2 ; \lambda_1 = \frac{L_1}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) ; \lambda_2 = \frac{L_2}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T} \right)$

Le cas ci-dessus correspond au mélange de deux corps formant une solution parfaite dans une première phase mésomorphe (smectique par exemple) et formant également une solution parfaite dans une deuxième phase mésomorphe ou dans la phase liquide. Ainsi pour les deux mésogènes mentionnés ci-dessus :



Le diagramme de phase théorique est en bon accord avec le diagramme expérimental (fig. 63). Une étude plus détaillée (Van Laar [111], Domon [112]) montre que les courbes d'équilibre peuvent être concaves ou convexes, que seule l'une des deux peut présenter un point d'inflexion et surtout qu'aucune ne présente de maximum ou de minimum.

3) Entre ces deux extrêmes se situent les solutions imparfaites qui s'accompagnent d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur. A partir de la variation d'enthalpie, appelée souvent enthalpie d'excès, on peut calculer les autres fonctions d'excès et particulièrement les potentiels chimiques μ_1^E et μ_2^E . Les équations de Schröder-Van Laar deviennent :

$$\ln \frac{x_1^h}{x_1^b} = \lambda_1 + \frac{\mu_1^E}{RT} \quad (17a)$$

$$\ln \frac{x_2^h}{x_2^b} = \lambda_2 + \frac{\mu_2^E}{RT} \quad (17b)$$

On peut imaginer de nombreuses expressions pour ces grandeurs d'excès. Par exemple, l'enthalpie libre d'excès $G^E = \alpha x_1^b x_2^b$ définit dans la phase b une solution binaire simple, au sens de Redlich et Kister [113] ou bien, si α est indépendant de la température, une solution strictement régulière au sens de Hildebrand [114] avec $S^E = 0$ et donc $H^E = G^E$. Avec cette expression de l'enthalpie d'excès, les potentiels chimiques, calculés à partir de (13) conduisent aux valeurs d'excès suivantes :

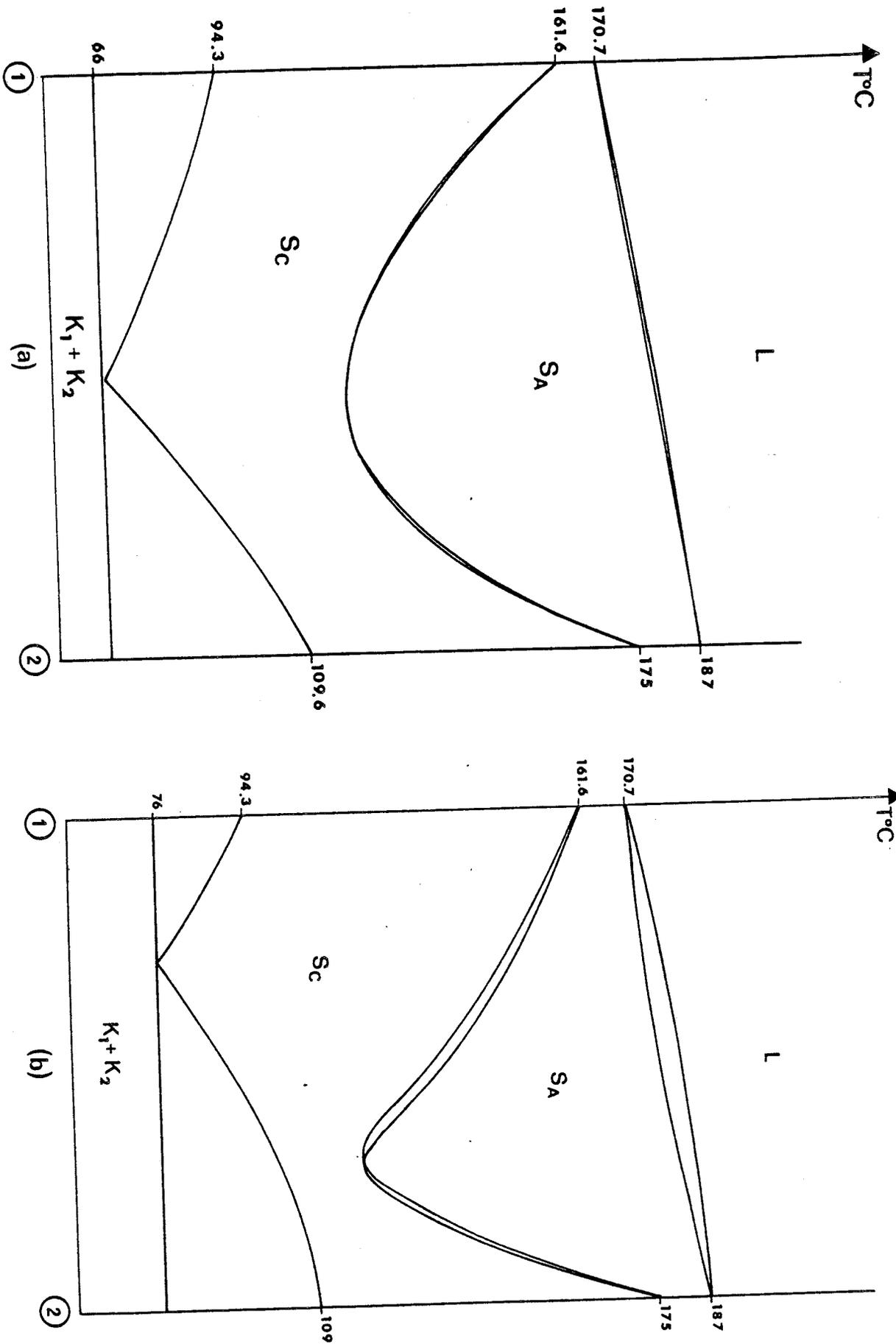


Fig. 63 : Diagramme de phase du mélange

Dinonylazoxybenzène ① et bis(4-n-heptylphényl) pyrazane ②

(a) : théorique ; (b) : d'après Sakmann

$$\mu_1^E = \alpha (x_2^b)^2 \quad \text{et} \quad \mu_2^E = \alpha (x_1^b)^2$$

Dans cette éventualité, les courbes d'équilibre peuvent présenter un maximum ou un minimum qui correspond, dans le cas de la transition liquide-vapeur, à un azéotrope respectivement positif ou négatif. Ainsi les deux liquides suivants [115]

①	alcool éthylique	$T_1 = 78^\circ\text{C}$	$L_1 = 9970 \text{ cal/mole}$
②	benzène	$T_2 = 80^\circ\text{C}$	$L_2 = 7350 \text{ cal/mole}$

forment un azéotrope positif qui se vaporise à $T = 68^\circ\text{C}$. On peut comparer ces résultats avec le diagramme théorique (fig. 64), tracé en prenant pour α la valeur de 1000 cal/mole.

De même, pour la transition $S_c - S_A$ des deux mésomorphes étudiés ci-dessus :

①	$S_c \xrightarrow{161^\circ\text{C}} S_A$	$L_1 = 160 \text{ cal/mole}$
②	$S_c \xrightarrow{175^\circ\text{C}} S_A$	$L_2 = 80 \text{ cal/mole,}$

Les calculs ont été faits en prenant $\alpha = 52 \text{ cal/mole}$, quantité qui, cette fois ci, ne peut plus être négligée en face de L_1 et L_2 . Le graphique théorique (fig. 63a) est proche du diagramme expérimental (fig. 63b) établi par Sackmann et al. [116].

Pour la composition azéotrope qui transite à la température T_A , $x^b = x^h$ et les deux relations (17) ci-dessus donnent :

$$(\lambda_1 - \lambda_2) T_A^2 + \alpha^2 + 2\alpha(\lambda_1 + \lambda_2) T_A = 0$$

En supposant $\frac{L_2}{T_2} \neq \frac{L_1}{T_1} = S$, il vient :

$$S^2(T_1 - T_2)^2 + \alpha^2 + 2\alpha S(T_1 + T_2 - 2T_A) = 0$$

Posons $T_1 - T_2 = \Delta$ (en supposant $T_1 > T_2$) et désignons par δ l'écart azéotropique.

Si l'azéotropie est positive, cet écart est négatif et il vaut :

$$\delta = T_A - T_1$$

Il vient

$$S^2 \Delta^2 + \alpha^2 - 2\alpha S(2\delta - \Delta) = 0$$

$$\delta = \frac{\Delta^2 S}{4\alpha} + \frac{\alpha}{4S} + \frac{\Delta}{2} \quad (\text{règle de Lecat [115]})$$

Si l'azéotropie est négative, l'écart est positif :

$$\delta = T_A - T_2$$

$$\delta = \frac{\Delta^2 S}{4\alpha} + \frac{\alpha}{4S} - \frac{\Delta}{2}$$

Donc finalement

$$\delta = \frac{\alpha}{4S} \left[1 + \frac{\Delta^2 S^2}{\alpha^2} + \left| \frac{2\Delta}{\alpha S} \right| \right] \quad (18)$$

Pour les transitions liquide-gaz, comme celle de l'alcool éthylique et du benzène, S est proche de 20 cal/mole degré. Avec $\alpha = 1000$ cal/mole, on obtient $\delta = 12,5^\circ$. Pour la transition $S_C - S_A$ étudiée, S vaut environ 0,25 et $\delta \approx \frac{\alpha}{4S} \approx 52^\circ$.

Ces résultats établis et vérifiés dans les cas les plus simples pourront facilement être généralisés en supposant les deux solutions non parfaites et en prenant des expressions plus compliquées pour les enthalpies d'excès. Il faut d'abord les compléter en effectuant le calcul des pics enthalpiques qu'on peut enregistrer au cours d'une transition.

II - Transition d'un mélange binaire : calcul des pics enthalpiques

1) Formalisme général

Pour l'étude des pics enthalpiques, nous avons choisi d'établir le formalisme dans un cas relativement général et de l'appliquer ensuite aux solutions particulières. Si le calcul est assez fastidieux, nous sommes arrivés

à mettre le résultat sous une forme intéressante. Rappelons que nous identifions énergie libre d'excès et enthalpie libre d'excès, que L_1 est l'enthalpie de transition du corps 1 pur, et L_2 l'enthalpie de transition du corps 2 pur.

Lors de la transition, il y a disparition de la différence d'enthalpie d'excès $H^E = H^{Eb} - H^{Eh}$. La forme du pic enthalpique dépend de la variation de $\frac{dQ}{dT}$ en fonction de T et il est donné par :

$$\frac{dQ}{dT} = (L_1 - H^E) \frac{\partial n_1^b}{\partial T} + (L_2 - H^E) \frac{\partial n_2^b}{\partial T}$$

car durant l'intervalle de température dT il disparaît dans la phase b dn_1^b mole du corps 1 et dn_2^b mole du corps 2. Quand à la loi de distribution de Nernst (15), elle donne :

$$-\frac{L_1}{RT^2} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\ln \left(\frac{x_1^h}{x_1^b} \right) \right] - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_1^E}{RT} \right) ; \quad -\frac{L_2}{RT^2} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\ln \left(\frac{x_2^h}{x_2^b} \right) \right] - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_2^E}{RT} \right)$$

avec $\mu_1^E = \mu_1^{bE} - \mu_1^{hE}$ et $\mu_2^E = \mu_2^{bE} - \mu_2^{hE}$

Pour relier ces dérivées partielles entre elles, nous avons les définitions suivantes :

$$x_1^b = \frac{n_1^b}{n_1^b + n_2^b} = \frac{n_1^b}{n^b} ; \quad x_2^b = \frac{n_2^b}{n_1^b + n_2^b} ; \quad \text{et donc } x_1^b + x_2^b = 1$$

De même

$$x_1^h = \frac{n_1^h}{n^h} ; \quad x_2^h = \frac{n_2^h}{n^h} ; \quad \text{et } x_1^h + x_2^h = 1$$

D'autre part

$$x_1 = \frac{n_1^b + n_1^h}{N} ; \quad x_2 = \frac{x_2^b + x_2^h}{N} ; \quad \text{et } x_1 + x_2 = 1$$

Donc

$$\frac{\partial x_1^b}{\partial T} = -\frac{\partial x_2^b}{\partial T} = \frac{n_2^b \frac{\partial n_1^b}{\partial T} - n_1^b \frac{\partial n_2^b}{\partial T}}{(n^b)^2} = \frac{x_2^b \frac{\partial n_1^b}{\partial T} - x_1^b \frac{\partial n_2^b}{\partial T}}{n^b} \quad (19a)$$

De même

$$\frac{\partial x_1^h}{\partial T} = - \frac{\partial x_2^h}{\partial T} = \frac{n_2^h \frac{\partial n_1^h}{\partial T} - n_1^h \frac{\partial n_2^h}{\partial T}}{(n^h)^2} = \frac{x_1^h \frac{\partial n_2^b}{\partial T} - x_2^h \frac{\partial n_1^b}{\partial T}}{n^h} \quad (19b)$$

L'enthalpie d'excès H^{Eb} et les potentiels chimiques d'excès dans la phase b s'expriment en fonction des concentrations x_1^b et x_2^b , grâce à des coefficients qui dépendent généralement de la température. Il en est de même pour la phase h. On peut donc écrire :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^E}{RT} \right) = \left[\frac{\partial}{\partial x_i^b} \left(\frac{\mu_i^E}{RT} \right) \right] \frac{\partial x_i^b}{\partial T} + \left[\frac{\partial}{\partial x_i^h} \left(\frac{\mu_i^E}{RT} \right) \right] \frac{\partial x_i^h}{\partial T} - \frac{J_i}{RT^2} ; \quad i = 1,2$$

avec $J_i = - T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^E}{RT} \right)_{x_1, x_2}$

Ceci permet d'exprimer la loi de distribution de Nernst de la façon suivante :

$$- \frac{L_1 + J_1}{RT^2} = \frac{1}{x_1^h} \left(1 - x_1^h \frac{\partial \mu_1^E}{\partial x_1^h} \right) \frac{\partial x_1^h}{\partial T} - \frac{1}{x_1^b} \left(1 + x_1^b \frac{\partial \mu_1^E}{\partial x_1^b} \right) \frac{\partial x_1^b}{\partial T} \quad (20a)$$

$$- \frac{L_2 + J_2}{RT} = \frac{1}{x_2^h} \left(1 - x_2^h \frac{\partial \mu_2^E}{\partial x_2^h} \right) \frac{\partial x_2^h}{\partial T} - \frac{1}{x_2^b} \left(1 + x_2^b \frac{\partial \mu_2^E}{\partial x_2^b} \right) \frac{\partial x_2^b}{\partial T} \quad (20b)$$

Nous savons d'après (14) que :

$$1 + x_1^b \frac{\partial \mu_1^E}{\partial x_1^b} = 1 + x_2^b \frac{\partial \mu_2^E}{\partial x_2^b} . \text{ Soit } c^b \text{ la valeur commune}$$

De même

$$1 - x_1^h \frac{\partial \mu_1^E}{\partial x_1^h} = 1 - x_2^h \frac{\partial \mu_2^E}{\partial x_2^h} = c^h$$

Compte-tenu des relations (19) le système d'équations (20) ci-dessus admet comme solutions :

$$\frac{\partial n_1^b}{\partial T} = \frac{1}{D} \left[\left(\frac{L_1 + J_1}{RT^2} \right) \left(\frac{c^b}{n^b} \frac{x_1^b}{x_2^b} + \frac{c^h}{n^h} \frac{x_1^h}{n_2^h} \right) + \left(\frac{L_2 + J_2}{RT^2} \right) \left(\frac{c^b}{n^b} + \frac{c^h}{n^h} \right) \right]$$

$$\frac{\partial n_2^b}{\partial T} = \frac{1}{D} \left[\left(\frac{L_1 + J_1}{RT^2} \right) \left(\frac{c^b}{n^b} + \frac{c^h}{n^h} \right) + \left(\frac{L_2 + J_2}{RT^2} \right) \left(\frac{c^b}{n^b} \frac{x_2^b}{x_1^b} + \frac{c^h}{n^h} \frac{x_2^h}{x_1^h} \right) \right]$$

avec

$$D = \left(\frac{c^b}{n^b} \frac{x_1^b}{x_2^b} + \frac{c^h}{n^h} \frac{x_1^h}{x_2^h} \right) \left(\frac{c^b}{n^b} \frac{x_2^b}{x_1^b} + \frac{c^h}{n^h} \frac{x_2^h}{x_1^h} \right) - \left(\frac{c^b}{n^b} + \frac{c^h}{n^h} \right)^2$$

$$= \frac{c^b c^h}{n^b n^h} \left(\frac{x_1^h x_2^b}{x_2^h x_1^b} + \frac{x_1^b x_2^h}{x_2^b x_1^h} - 2 \right)$$

$$= \frac{c^b c^h}{n^b n^h} \frac{(x_1^h x_2^b - x_1^b x_2^h)}{x_1^h x_1^b x_2^h x_2^b}$$

$$= \frac{c^b c^h}{n^b n^h} \frac{(x_1^h - x_1^b)^2}{x_1^h x_1^b x_2^h x_2^b}$$

La forme du pic enthalpique est donnée par :

$$\frac{dQ}{dT} = (L_1 - H^E) \frac{\partial n_1^b}{\partial T} + (L_2 - H^E) \frac{\partial n_2^b}{\partial T}$$

$$= \frac{c^b}{n^b DRT^2} \left[(L_1 + J_1) (L_1 - H^E) \frac{x_1^b}{x_2^b} + (L_2 - H^E) + (L_2 + J_2) (L_1 - H^E) + (L_2 - H^E) \frac{x_2^b}{x_1^b} \right] +$$

$$+ \frac{c^h}{n^h DRT^2} \left[(L_1 + J_1) (L_1 - H^E) \frac{x_1^h}{x_2^h} + (L_2 - H^E) + (L_2 + J_2) (L_1 - H^E) + (L_2 - H^E) \frac{x_2^h}{x_1^h} \right]$$

$$= \frac{c^b}{n^b DRT^2} \left[\left(\frac{L_1 + J_1}{x_2^b} + \frac{L_2 + J_2}{x_1^b} \right) (L_1 x_1^b + L_2 x_2^b - H^E) \right] +$$

$$+ \frac{c^h}{n^h DRT^2} \left[\left(\frac{L_1 + J_1}{x_2^h} + \frac{L_2 + J_2}{x_1^h} \right) (L_1 x_1^h + L_2 x_2^h - H^E) \right]$$

soit encore :

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{dT} = & \frac{n^h x_1^h x_2^h}{c^h RT^2 (x_1^b - x_1^h)^2} (L_1 x_1^b + L_2 x_2^b + J_1 x_1^b + J_2 x_2^b) (L_1 x_1^b + L_2 x_2^b - H^E) \\ & + \frac{n^b x_1^b x_2^b}{c^b RT^2 (x_1^b - x_1^h)^2} (L_1 x_1^h + L_2 x_2^h + J_1 x_1^h + J_2 x_2^h) (L_1 x_1^h + L_2 x_2^h - H^E) \quad (21) \end{aligned}$$

Compte tenu des relations suivantes :

$$x_2^b + x_1^b = 1 ; x_2^h + x_1^h = 1 ; n^b = \frac{x_1 - x_1^h}{x_1^b - x_1^h} = \frac{x_2 - x_2^h}{x_2^b - x_2^h} ; n^h = \frac{x_1 - x_1^b}{x_1^h - x_1^b} = \frac{x_2 - x_2^b}{x_2^h - x_2^b}$$

il est possible d'exprimer $\frac{dQ}{dT}$ en fonction de 3 des fractions molaires.

2) Dans le cas des solutions parfaites dans les phases b et h, les quantités d'excès sont nulles. D'où :

$$J_1 = J_2 = 0 ; c^b = c^h = 1$$

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{n^h x_1^h x_2^h (L_1 x_1^b + L_2 x_2^b)^2 + n^b x_1^b x_2^b (L_1 x_1^h + L_2 x_2^h)^2}{RT^2 (x_1^b - x_1^h)^2}$$

ou encore, en fonction des trois fractions molaires x_1 , x_1^b et x_1^h

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{x_1 (1-x_1^b)(1-x_1^h) L_1^2 - (1-x_1) x_1^b x_1^h L_2^2 - x_1^b x_1^h (1-x_1^b)(1-x_1^h)(L_1-L_2)^2}{RT^2 (x_1^b - x_1^h)^2}$$

En remplaçant les fractions molaires par leurs expressions (16), on obtient :

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{A-B}{RT^2} \left[\frac{x_1 L_1^2}{A(1-B)^2} + \frac{(1-x_1) L_2^2}{B(1-A)^2} - \left(\frac{L_1-L_2}{A-B} \right)^2 \right] \quad (22)$$

avec $A = \exp \lambda_1$; $B = \exp \lambda_2$; $\lambda_1 = \frac{L_1}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right)$; $\lambda_2 = \frac{L_2}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T} \right)$

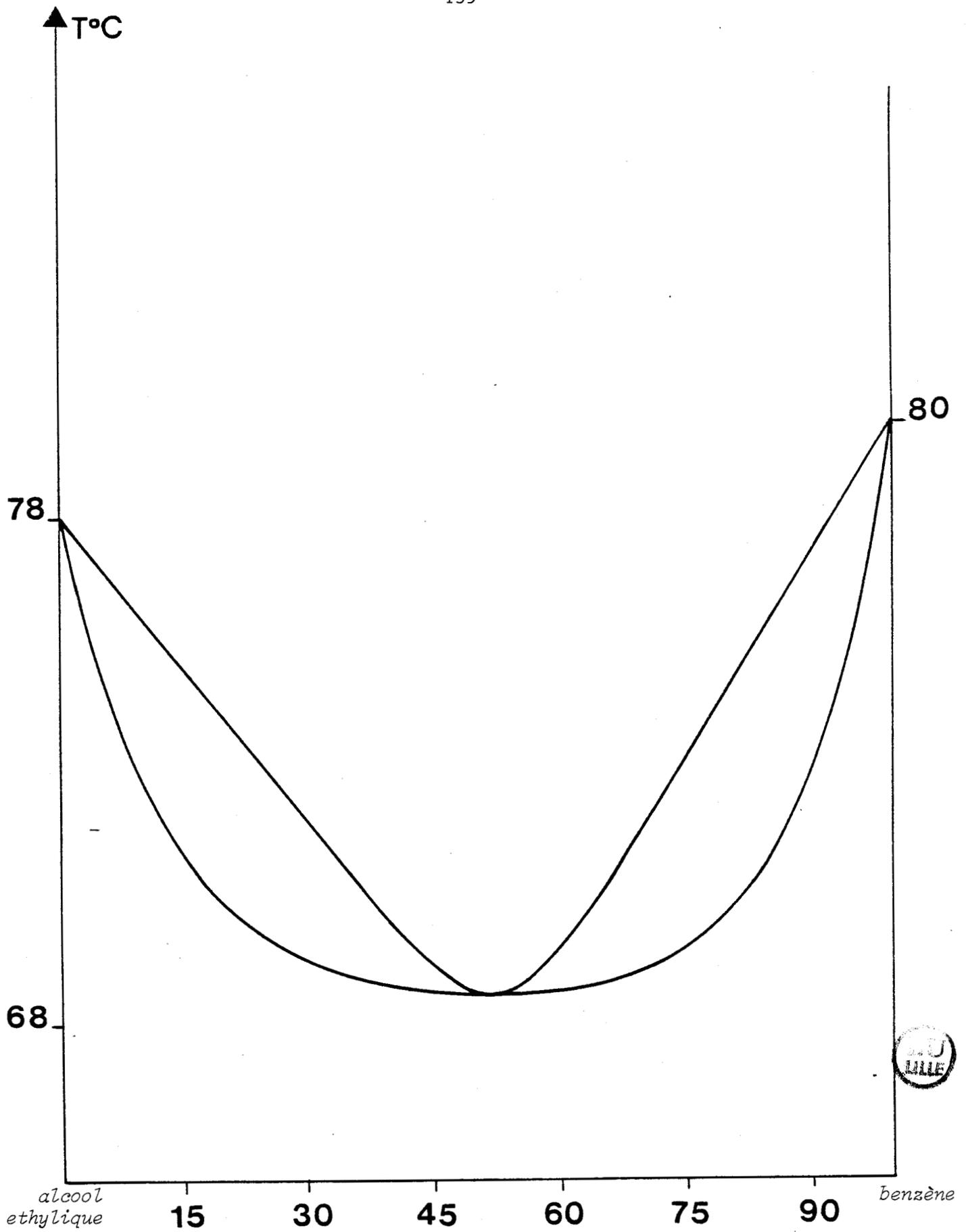


Fig. 64 : Diagramme théorique de phase du mélange alcool éthylique et Benzène.

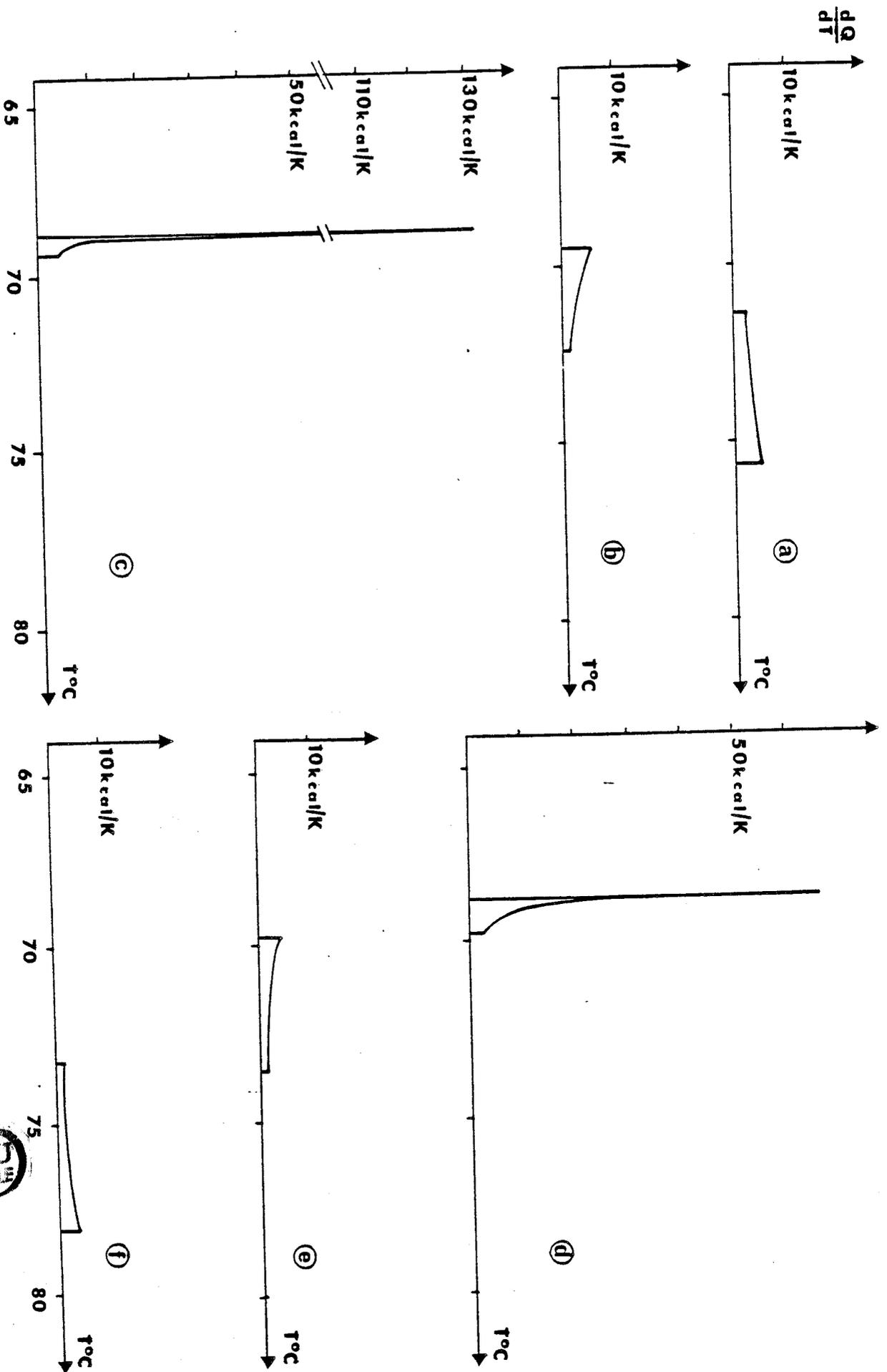


Fig. 65 : Pics enthalpiques pour des solutions dans l'alcool éthylique de :
 (a) : 15 % ; (b) : 30 % ; (c) : 45 % ; (d) : 60 % ;
 (e) : 75 % ; (f) : 90 % de benzène.



3) Dans le cas d'une solution strictement régulière dans la phase b, la solution étant parfaite dans la phase h, on a :

$$\frac{H^E}{RT} = \frac{\alpha}{RT} x_1^b x_2^b = \gamma x_1^b x_2^b \quad \text{donc} \quad \frac{d\gamma}{dT} = - \frac{\gamma}{T}$$

Il vient :

$$J_1 = \frac{\mu_1^E}{RT} = \gamma(x_2^b)^2 ; J_2 = \frac{\mu_2^E}{RT} = \gamma(x_1^b)^2 ; C^b = 1 - 2\gamma x_1^b x_2^b$$

d'où :

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{dT} = & \frac{n^h x_1^h x_2^h}{RT^2 (x_1^b - x_1^h)^2} [L_1 x_1^b + L_2 x_2^b + \gamma x_1^b x_2^b] [L_1 x_1^b + L_2 x_2^b - \gamma x_1^b x_2^b] \\ & + \frac{n^b x_1^b x_2^b}{RT^2 (x_1^b - x_1^h)^2 (1 - 2\gamma x_1^b x_2^b)} [L_1 x_1^h + L_2 x_2^h + \gamma(x_1^b)^2 x_1^h + \gamma(x_2^b)^2 x_2^h] [L_1 x_1^h + L_2 x_2^h - \gamma x_1^b x_2^b] \end{aligned} \quad (23)$$

On peut encore remplacer les fractions molaires par les expressions (16), mais cette fois :

$$A = \gamma(x_2^b)^2 \exp \lambda_1 \quad \text{et} \quad B = \gamma(x_1^b)^2 \exp \lambda_2$$

et on n'obtient donc plus la solution de façon explicite.

Ce dernier résultat est appliqué à la transition liquide-vapeur du mélange d'alcool éthylique et de benzène : la figure 65 donne l'allure des pics enthalpiques pour différentes concentrations.

III - Fonctions d'excès pour les solutions de cristaux plastiques dans l'approximation de Bragg-William

Rappelons les résultats de thermodynamique statistique concernant les solutions binaires. Pour le mélange de N_1 molécules d'un corps 1 et de N_2 molécules d'un corps 2, il se forme un certain nombre de paires 1-1, un certain nombre de paires 2-2 et enfin un nombre de paires 1-2. Si chaque molécule est entourée de z voisines, on voit que, partant des corps 1 et 2 purs, l'échange de deux molécules 1 et 2 entraîne la disparition de $2z$ paires 1-2 d'énergie w_{12} . Si un tel échange entraîne un accroissement d'énergie

2W, il faut associer à chaque paire 1-2 l'énergie $w = \frac{2W}{2Z}$ que l'on peut encore écrire $w = w_{12} - \frac{1}{2} (w_{11} + w_{22})$. Nous prendrons aussi l'énergie réduite $\gamma = \frac{w}{kT}$.

La fonction de partition Z et l'énergie libre peuvent s'écrire :

$$Z = Z_1 Z_2 Z_{12} \quad \text{et} \quad \mathcal{F} = -N_1 kT \log f_1 - N_2 kT \log f_2 - kT \log Z_{12}$$

où les indices 1 ou 2 correspondent aux corps purs et où $Z_{12} = \sum e^{-\frac{E}{kT}}$, somme étendue à toutes les configurations de N_1 molécules de 1 et N_2 molécules de 2. Comme précédemment (3) la relation :

$$\sum e^{-\frac{E}{kT}} = g \exp\left(-\frac{\bar{E}}{kT}\right) \quad \text{où} \quad g = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$$

définit la moyenne pondérée \bar{E} .

L'approximation de Bragg William conduit à écrire que le nombre de couples 1-2 est : $z X_{12} = z N x_1 x_2$, d'où :

$$\frac{\bar{E}}{kT} = z x_1 x_2 \frac{w}{kT} = z \gamma x_1 x_2$$

Ceci conduit aux résultats des solutions régulières

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_1 + \mathcal{F}_2 + NkT [x_1 \log x_1 + x_2 \log x_2 + z\gamma x_1 x_2]$$

C'est pour ce genre de solutions, étudiées plus haut, que les courbes d'équilibre peuvent présenter un maximum ou un minimum pour une composition appelée azéotrope. Rappelons (18) que l'écart azéotrope vaut approximativement

$$\delta \approx \frac{\alpha}{4S}$$

où S est la valeur, supposée comme des entropies de transition et α est le coefficient qui entre dans l'expression de l'enthalpie molaire de mélange ($H^E = \alpha x_1 x_2$) et qui vaut ici $\alpha = z \gamma RT = z \mathcal{N} w$ (\mathcal{N} = nombre d'Avogadro),

Pour la transition plastique-liquide, S est inférieur à 5 cal/mole degré et l'enthalpie de mélange dans la phase plastique doit être relativement faible. Effectivement un bon nombre de diagrammes de phase comporte un fuseau d'équilibre plastique-liquide sans extremum (fig. 37 à 40, fig. 49,50,53,54). Parmi les exceptions, citons le mélange Argon-Méthane (fig. 41). Les entropies de liquéfaction sont faibles. Le diagramme théorique, tracé en prenant pour l'argon $T_1 = -189,5^\circ\text{C}$ $L_1 = 280$ cal/mole pour le méthane $T_2 = -182^\circ\text{C}$ $L_2 = 240$ cal/mole pour le coefficient de l'enthalpie de mélange $\alpha = 160$ cal/mole est représenté à la figure 66. On y a porté également la parabole de demixtion. En effet, aux températures assez basses, avec mélange endothermique (α positif), la solution n'est plus stable. La condition de stabilité exige que les quantités $\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1}$ et $\frac{\partial\mu_2}{\partial x_2}$ soient positives.

On en déduit la condition :

$$\frac{\partial^2 G^E}{\partial x^2} > - \frac{RT}{x(1-x)} \quad (24)$$

et la température critique de demixtion T_c est donnée par :

$$\frac{\partial^3 G^E}{\partial x^3} = - \frac{RT(2x-1)}{x^2(1-x)^2}$$

Dans le cas présent des solutions régulières, cela donne une parabole de demixtion d'équation

$$\frac{RT}{x(1-x)} = 2\alpha$$

qui culmine à $T_c = \frac{\alpha}{2R}$ avec $x_c = 0,5$

Il est à noter que si α est suffisamment grand, la parabole de demixtion peut rencontrer le fuseau d'équilibre.

Si l'approximation de Bragg-William est suffisante pour interpréter un certain nombre de diagrammes, il importe malgré tout d'améliorer l'accord avec l'expérience et surtout de rendre compte des fuseaux qui présentent plusieurs extremums. Pour ce faire, on peut d'abord songer à pousser plus loin l'approximation.

IV - Corrections à l'approximation de Bragg-William

1) Il existe différentes méthodes pour améliorer l'approximation ci-dessus :

a) Adopter le développement de Kirkwood [90] de la moyenne pondérée de l'énergie

$$\begin{aligned} \frac{\bar{E}}{kT} &= \frac{E}{kT} - \frac{1}{2!(kT)^2} [\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2] + \frac{1}{3!(kT)^3} [\langle E^3 \rangle - 3\langle E \rangle \langle E^2 \rangle + 2\langle E \rangle^2] + \dots \\ &= z x_1 x_2 \gamma - x_1^2 x_2^2 \gamma^2 - \frac{2}{3} x_1^2 x_2^2 \gamma^3 (1 - 4 x_1 x_2) \end{aligned}$$

b) Une seconde méthode est moins directe, mais permet une extension plus facile au problème présent. En tenant compte que l'ordre à courte distance intervient plus vite que l'ordre à longue distance, le calcul de Bethe, aussi bien que la méthode dite quasi-chimique, conduit à l'équation d'équilibre suivante :

$$(N_1 - X_{12}) (N_2 - X_{12}) = X_{12}^2 e^{\frac{2w}{kT}} = X_{12}^2 e^{2\gamma}$$

où $z X_{12}$ est le nombre de paires 1-2.

La solution de cette équation du second degré donne :

$$X_{12} = N \frac{\beta - 1}{2(e^{2\gamma} - 1)} \quad \text{avec } \beta = [1 + 4x_1 x_2 (e^{2\gamma} - 1)]^{1/2}; \quad \begin{aligned} x_1 &= \frac{N_1}{N} \\ x_2 &= \frac{N_2}{N} \end{aligned}$$

soit encore $X_{12} = N x_1 x_2 \frac{2}{\beta + 1}$.

De la relation $X_{12} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\bar{X}_{12}}{T} \right)$, on en déduit

$$\bar{X}_{12} = T \int_0^{1/T} X_{12} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

L'intégration peut se faire en utilisant la variable β définie ci-dessus et conduit à :

$$\bar{X}_{12} = T \frac{k}{2w} \left[x_1 \log\left(1 + \frac{\beta - 1}{2x_1}\right) + x_2 \log\left(1 + \frac{\beta - 1}{2x_2}\right) - \log\left(1 + \frac{\beta - 1}{2}\right) \right]$$

Le développement en série des logarithmes puis des exponentielles conduit à :

$$\begin{aligned}\bar{X}_{12} &= \frac{1}{2\gamma} [2x_1x_2\gamma - 2x_1^2x_2^2\gamma^2 - \frac{16}{3}x_1^3x_2^3\gamma^3 + \frac{4}{3}x_1^2x_2^2\gamma^2 + \dots] \\ &= x_1x_2 - x_1^2x_2^2\gamma - \frac{2}{3}x_1^2x_2^2\gamma^2(1-4x_1x_2)\end{aligned}$$

et $\frac{\bar{E}}{kT} = z \bar{X}_{12} \frac{w}{kT} = z x_1 x_2 \gamma - z x_1^2 x_2^2 \gamma^2 - \frac{2}{3} z x_1^2 x_2^2 \gamma^3 (1-4x_1x_2) + \dots$

Si on arrête le développement au 1er ordre, cela correspond à l'approximation de Bragg-William. On remarquera que la méthode quasi-chimique et le développement de Kirkwood sont concordants jusqu'au 3ème ordre, alors que d'autres méthodes (Fuch, Bethe,...) ne donnent cette concordance que jusqu'au 2ème ordre. C'est d'ailleurs au 2ème ordre que sera limitée la suite du calcul.

2) Nouvelle détermination des fuseaux d'équilibre

Dans ce cas où

$$\frac{G^E}{RT} = z \gamma x_1^b x_2^b - z \gamma^2 (x_1^b)^2 (x_2^b)^2$$

il vient :

$$\begin{aligned}\frac{\mu_1^E}{RT} &= z \gamma (x_2^b)^2 - z \gamma^2 (x_2^b)^2 (1-x_2^b) (3x_2^b-1) \\ &= z \gamma x^2 - z \gamma^2 x^2 (1-x) (3x-1) \quad ; \quad x = x_2^b\end{aligned}\tag{25a}$$

$$\begin{aligned}\frac{\mu_2^E}{RT} &= z \gamma (x_1^b)^2 - z \gamma^2 (x_1^b)^2 (1-x_1^b) (3x_1^b-1) \\ &= z \gamma (1-x)^2 - z \gamma^2 x (1-x)^2 (2-3x)\end{aligned}\tag{25b}$$

expressions que l'on reporte dans les équations de Schroder - Van Laar

$$\ln \left(\frac{x_1^h}{x_1^b} \right) = \lambda_2 + \frac{\mu_1^E}{RT} \quad \text{et} \quad \ln \left(\frac{x_2^h}{x_2^b} \right) = \lambda_2 + \frac{\mu_2^E}{RT}$$

La correction ainsi apportée ne modifie pas sensiblement l'allure des fuseaux d'équilibre et ne rend toujours pas compte de l'existence de plusieurs extremums. L'accord avec l'expérience est légèrement amélioré, par exemple pour le diagramme argon-méthane, avec $\alpha = z \gamma RT = 180$ cal/mole et $z = 12$ (fig. 66).

Pour ce qui est de la courbe de demixtion, compte-tenu de la correction, son équation devient :

$$\frac{\partial G^E}{\partial x^2} = - \frac{RT}{x(1-x)} = - 2\alpha - \frac{2\alpha^2}{z RT} (1-6x+6x^2)$$

avec toujours $\alpha = z \gamma RT$. Le maximum de cette courbe a pour coordonnées les valeurs critiques :

$$x_c = 0.5$$

$$T_c = \frac{\alpha}{4R} \left[1 + \sqrt{1 - \frac{4}{z}} \right] \approx \frac{0.45\alpha}{R}$$

V - Effets d'orientation dans les solutions

L'étude d'un mélange binaire, où les deux constituants donnent lieu à des effets d'orientation, ne peut être abordé ici, étant donnée la complexité des calculs que cela entraînerait. Considérons donc que seul un des constituants donne lieu à cet effet. Cette simplification devrait néanmoins permettre de rendre compte d'un certain nombre de solutions de molécules globulaires, soit dans une gamme de température relativement basse, où le 2ème corps, moins fusible, peut encore être considéré comme parfaitement ordonné, soit dans une gamme élevée de température, où un des constituants peut être supposé au contraire parfaitement désordonné.

En affectant l'indice 1 au constituant qui donne lieu à effet d'orientation, aux paramètres précédents ($z X_{12}$, nombre de paires de molécules 1-2, et w , énergie de mélange par paire) il faut ajouter $z X_{11}$ nombre de paires de molécules 1-1 lorsqu'elles ont toutes deux la même orientation α ou β et w' , énergie de désorientation par paire ($w' = -w_{\alpha\alpha} - w_{\beta\beta}$ si l'on suppose $w_{\alpha\beta} = 0$). On prendra également les énergies réduites $\gamma = \frac{w}{kT}$ et $\xi = \frac{w'}{kT}$.

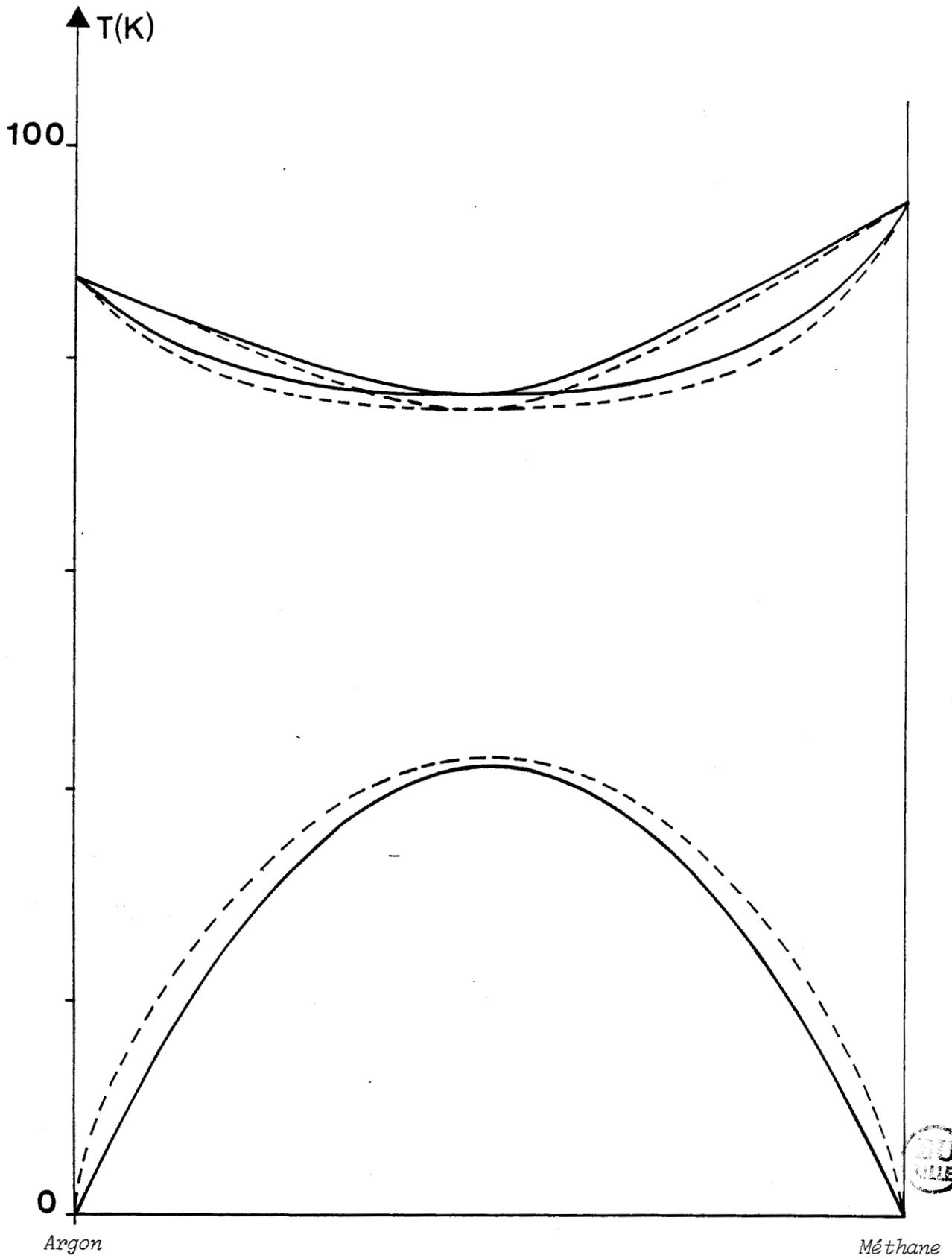


Fig. 66 : Diagramme théorique de phase du mélange Argon et Méthane
— : sans l'approximation de Bragg-William
- - - : avec l'approximation de Bragg-William

Une étude de Munster [117] inspirée de la méthode quasi-chimique, donne comme équations d'équilibre :

$$X_{11} = \frac{1}{2} X_{12} \frac{N_1}{N_2} \frac{e^{\frac{w'}{kT}}}{1 + e^{\frac{w'}{kT}}}$$

$$(N_1 - X_{12})(N_2 - X_{12}) = \frac{1}{2} X_{12}^2 (1 + e^{\frac{w'}{kT}}) e^{\frac{2w}{kT}}$$

La solution de cette dernière équation, en fonction de $x_1 = \frac{N_1}{N}$ et $x_2 = \frac{N_2}{N}$, s'écrit :

$$X_{12} = N x_1 x_2 \frac{2}{1+\alpha} \quad \text{avec } \alpha = \left\{ 1 + 4x_1 x_2 \left[\frac{1}{2}(1+e^\xi) e^{2\gamma} - 1 \right] \right\}^{1/2} = (1+A)^{1/2}$$

Un développement en série de puissances de A donne :

$$\frac{2}{1 + \sqrt{1+A}} = 1 - \frac{A}{4} + \frac{A^2}{8} - \frac{5A^3}{64} + \dots$$

mais il sera limité aux deux premiers termes puisqu'on s'arrête aux termes du second ordre, c'est-à-dire aux termes en $x_1^2 x_2^2 \gamma^2$ ou $x_1^2 x_2^2 \xi^2$. Donc-

$$X_{12} = N x_1 x_2 \left(1 - \frac{A}{4} \right) = N x_1 x_2 \left[1 - \frac{x_1 x_2}{2} e^{2\gamma} - \frac{x_1 x_2}{2} e^{\xi+2\gamma} + x_1 x_2 \right]$$

$$X_{11} = N \frac{x_1^2}{2} \left(\frac{e^\xi}{1+e^\xi} \right) \left(1 - \frac{A}{4} \right) = N \frac{x_1^2}{2} \left[\frac{e^\xi}{1+e^\xi} - \frac{x_1 x_2}{2} e^{\xi+2\gamma} + x_1 x_2 \frac{e^\xi}{1+e^\xi} \right]$$

Compte tenu de $X_{12} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\bar{X}_{12}}{T} \right)$ et $X_{11} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\bar{X}_{11}}{T} \right)$, on calcule :

$$\int_0^{1/T} X_{12} d\left(\frac{1}{T}\right) = I_{12} = N x_1 x_2 \left[\frac{1}{T} - \frac{x_1 x_2}{2} \left(\frac{k}{2w}\right) (e^{2\gamma} - 1) - \frac{x_1 x_2}{2} \left(\frac{k}{w'+2w}\right) (e^{\xi+2\gamma} - 1) + \frac{x_1 x_2}{T} \right]$$

$$\int_0^{1/T} X_{11} d\left(\frac{1}{T}\right) = I_{11} = N \frac{x_1^2}{2} \left[\frac{k}{w'} \log\left(\frac{1+e^\xi}{2}\right) - \frac{x_1 x_2}{2} \left(\frac{k}{w'+2w}\right) (e^{\xi+2\gamma} - 1) + x_1 x_2 \left(\frac{k}{w'}\right) \log\left(\frac{1+e^\xi}{2}\right) \right]$$

D'où, après développement en série des exponentielles et des logarithmes

$$\begin{aligned}
 I_{12} &= N x_1 x_2 \left[1 - \frac{x_1 x_2}{2} \left(1 + \frac{2\gamma}{2}\right) - \frac{x_1 x_2}{2} \left(1 + \frac{\xi + 2\gamma}{2}\right) + x_1 x_2 \right] \\
 &= N x_1 x_2 \left[1 - x_1 x_2 \left(\gamma + \frac{\xi}{4}\right) + \dots \right] \\
 I_{11} &= N \frac{x_1^2}{2} \left[\frac{1}{\xi} \left(\frac{\xi}{2} + \frac{\xi^2}{8}\right) - \frac{x_1 x_2}{2} \left(1 + \frac{\xi + 2\gamma}{2}\right) + x_1 x_2 \frac{1}{\xi} \left(\frac{\xi}{2} + \frac{\xi^2}{8}\right) \right] \\
 &= N \frac{x_1^2}{4} \left[1 + \frac{\xi}{4} - x_1 x_2 \left(\gamma + \frac{\xi}{4}\right) + \dots \right]
 \end{aligned}$$

L'expression de l'énergie libre est :

$$\frac{\mathcal{F} - \mathcal{F}_0}{kT} = \ln [(N_1 + N_2)!] + N_1 \ln 2 + z \bar{X}_{12} \frac{w}{kT} + z \bar{X}_{11} \frac{w'}{kT}$$

Mais il faut, pour obtenir la valeur d'excès, déduire l'énergie libre du corps 1 pur. Quand N_2 tend vers zéro, X_{11} tend vers $\frac{N_1}{2} \frac{e^\xi}{1+e^\xi}$. Quant à \bar{X}_{11} il donne :

$$X_{11} = N_1 x_1 \frac{k}{w} \ln \left(\frac{1+e^\xi}{2} \right)$$

Finalement on obtient :

$$\frac{\mathcal{F}_1}{kT} = N_1 \ln 2 + z \xi \left(1 + \frac{\xi}{4}\right)$$

Ceci conduit à une valeur d'excès molaire :

$$\begin{aligned}
 \frac{FE}{RT} &= x_1 \ln 2 + z \gamma x_1 x_2 \left[1 - x_1 x_2 \left(\gamma + \frac{\xi}{4}\right) \right] + z \xi \frac{x_1^2}{4} \left[1 + \frac{\xi}{4} - x_1 x_2 \left(\gamma + \frac{\xi}{4}\right) \right] - \left[x_1 \ln 2 + \frac{z x_1}{4} \left(\xi + \frac{\xi}{4}\right) \right] \\
 &= z \gamma x_1 x_2 - z x_1^2 x_2^2 \left(\gamma + \frac{\xi \gamma}{4}\right) - z \frac{x_1^3 x_2}{4} \left(\gamma \xi + \frac{\xi^2}{4}\right) \quad (26)
 \end{aligned}$$

En posant $\frac{FE}{RT} = a x_1 x_2 + b x_1^2 x_2^2 + c x_1^3 x_2$ et avec $x_2 = x$, les potentiels thermodynamiques d'excès sont :

$$\frac{\mu_1^E}{RT} = a x^2 + b x^2 (1-x) (3x-1) + 3c x^2 (1-x)^2 \quad (27a)$$

$$\frac{\mu_2^E}{RT} = a (1-x)^2 + b x(1-x)^2 (2-3x) + c(1-x)^3(1-3x) \quad (27b)$$

Le calcul numérique des nouveaux fuseaux d'équilibre a montré que pour certaines valeurs des paramètres γ et ξ , on pouvait obtenir plusieurs extremums. Il est intéressant de préciser l'influence de ces facteurs sur le nombre d'extremums des fuseaux d'équilibre.

VI - Extremums d'un fuseau d'équilibre

A - Mise en équation

Il s'agit de deux substances (1 et 2) totalement solubles dans les phases de haute et basse températures. Le fuseau d'équilibre entre les deux solutions h et b est déterminé par les équations de Schröder - Van Laar (17)

$$\ln \frac{x_i^h}{x_i^b} = \frac{L_i}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\mu_i^E}{RT} ; i = 1,2$$

L_i , T_i et μ_i^E étant respectivement les enthalpies et températures de transition de chacun des constituants et leur potentiel chimique d'excès.

Notre étude se limite à chercher le nombre d'extremums de ces fuseaux. D'après le théorème de Gibbs-Konovalov, pour qu'un fuseau d'équilibre entre deux solutions présente un extremum, il faut et il suffit que les solutions correspondantes deviennent équititres. Le nombre d'extremums d'un fuseau est donc donné par le nombre de racines des équations ci-dessus dans lesquelles les titres des deux solutions sont rendues égales, soient :

$$x_i^h = x_i^b = x_i$$

Par ailleurs, les potentiels chimiques d'excès μ_i^E ont été calculés ci-dessus (27) à partir de l'enthalpie d'excès G^E développée au second ordre. Toutefois, comme nous le verrons, la discussion algébrique ne peut être menée à terme que si l'on se restreint à une expression symétrique en x_1 et x_2 , telle que :

$$G^E = \alpha x_1 x_2 + \frac{\alpha\beta}{RT} x_1^2 x_2^2$$

avec α et β indépendants de la température.

Il faut donc chercher le nombre de solutions des équations :

$$\frac{L_i}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i} \right] = \frac{\alpha}{RT} (1-x_i)^2 + \frac{\alpha\beta}{R^2T^2} x_i(1-x_i)(2-3x_i)$$

$$i = 1,2 ; \text{ avec } x_1 + x_2 = 1$$

En posant $x_2 = (\frac{1}{2} + X)$, et donc $x_1 = (\frac{1}{2} - X)$, les équations précédentes deviennent :

$$\frac{\alpha}{RT} \left(\frac{1}{2} + X\right)^2 + \frac{\alpha\beta}{R^2T^2} [-3X^4 - 2X^3 + \frac{X^2}{2} + \frac{X}{2} + \frac{1}{16}] = \frac{L_1}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (28a)$$

$$\frac{\alpha}{RT} \left(\frac{1}{2} - X\right)^2 + \frac{\alpha\beta}{R^2T^2} [-3X^4 + 2X^3 + \frac{X^2}{2} - \frac{X}{2} + \frac{1}{16}] = \frac{L_2}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (28b)$$

en faisant la somme et la différence de ces deux équations, on obtient le système équivalent :

$$X^4 - \frac{1}{3} \left(\frac{1}{2} + \frac{RT}{\beta}\right) X^2 - \frac{R}{6\alpha\beta} \left[\left(\frac{L_2}{T_2} + \frac{L_1}{T_1}\right) T^2 - (L_2 + L_1) T \right] - \frac{1}{48} - \frac{RT}{12\beta} = 0 \quad (29a)$$

$$X^3 - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + \frac{RT}{\beta}\right) X - \frac{R}{4\alpha\beta} \left[\left(\frac{L_2}{T_2} - \frac{L_1}{T_1}\right) T^2 - (L_2 - L_1) T \right] = 0 \quad (29b)$$

B - Discussion des équations dans le cas de deux énantiomères

La discussion de ce système est menée à partir des racines de la seconde équation (29b). Elles doivent, d'une part, être solutions de l'équation (29a) et, d'autre part, être réelles et avoir un sens physique (c'est-à-dire $0 < x_i < 1 ; T > 0$).

Pour que ces racines s'expriment de manière simple et que la discussion algébrique soit possible on se limitera au cas de deux énantiomères ($T_1=T_2=T_0 ; L_1=L_2=L_0$). L'équation (29b) admet alors les trois racines suivantes :

- la solution $X_c = 0$, correspondant à un extremum central, pour une température T_c .

- les deux solutions :

$$X_L = \pm \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{RT_L}{2\beta}} \quad (30)$$

correspondant à des extremums latéraux, pour une température T_L .

a) Les solutions doivent vérifier la première équation (29a) du système, ce qui entraîne :

* pour l'extremum central :

$$\frac{R}{6\alpha\beta} \left[\frac{2L_0}{T_0} T_c^2 - 2L_0 T_c \right] + \frac{1}{48} + \frac{RT_c}{12\beta} = 0 \quad (31)$$

d'où l'on déduit la température T_c (+)

$$T_c = \frac{T_0}{2} \left[\left(1 - \frac{\alpha}{4L_0}\right) \pm \sqrt{\left(1 - \frac{\alpha}{4L_0}\right)^2 - \frac{\alpha\beta}{4L_0RT_0}} \right] \quad (32)$$

* pour les extremums latéraux :

$$\frac{R}{6\alpha\beta} \left[\frac{2L_0}{T_0} T_L^2 - 2L_0 T_L \right] + \frac{1}{48} + \frac{RT_L}{12\beta} - \frac{1}{3} \left(\frac{1}{4} + \frac{RT_L}{2\beta} \right)^2 = 0$$

ce qui donne :

$$T_L = \frac{T_0}{1 - \frac{\alpha RT_0}{4L_0\beta}} \quad (33)$$

b) Les valeurs des titres molaires sont réelles et physiquement acceptables si :

$$0 < X_L^2 < \frac{1}{4}, \text{ soit } -\frac{1}{4} < \frac{RT_L}{2\beta} < 0 \quad (34)$$

Une première conséquence est que β doit toujours être négatif :

$$\beta < 0 \quad (35)$$

Il faut également :

$$T_L < -\frac{\beta}{2R} \quad (36)$$

c) Les valeurs des températures T_L et T_c sont réelles et physiquement acceptables à plusieurs conditions :

(+) Avec la notation $\frac{L_0}{T_0} = S$ de (18), $T_c = \left(T_0 - \frac{\alpha}{4S}\right) \left[\frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{\alpha\beta S}{R(4L_0 - \alpha)^2}} \right]$

1) T_L doit être positive et satisfaire à l'inégalité (36). Compte tenu de (33), ceci est réalisé pour :

$$\frac{\alpha}{4L_0} > \frac{\beta}{RT_0} + 2 \quad (37)$$

et conduit à exclure les parties hachurées de la figure 67.

2) T_C doit être réelle. Ceci est réalisé pour :

$$\left(1 - \frac{\alpha}{4L_0}\right)^2 - \frac{\alpha\beta}{4L_0 RT_0} > 0$$

Cette condition est vérifiée si la précédente l'est. Par ailleurs, au moins l'une des deux valeurs de T_C donnée par (32) est toujours positive.

d) Enfin le fuseau d'équilibre doit être tout entier en dehors de la zone de démixtion. Cette condition peut être étudiée en deux étapes.

1) Les extremums cherchés doivent être en dehors de cette zone. Une condition nécessaire, et qui semble suffisante, c'est que les extremums latéraux le soient. Par ailleurs, l'équation de la courbe de démixtion (24) est donnée par :

$$\frac{\partial^2 G^E}{\partial X^2} = - \frac{RT}{\left(\frac{1}{4} - X^2\right)} = -2 - \frac{\alpha\beta}{RT} (1 - 12X^2)$$

soit encore :

$$R^2 T^2 - 2\alpha RT \left(\frac{1}{4} - X^2\right) - \alpha\beta \left(\frac{1}{4} - X^2\right) (1 - 12X^2) = 0 \quad (38)$$

Pour une concentration X_L donnée par (30), les températures de démixtion correspondantes sont racines de l'équation :

$$T^2 + \frac{\alpha T_L}{\beta} T - \frac{\alpha T_L}{R} \left(1 + \frac{3RT_L}{\beta}\right) = 0 \quad (39)$$

Pour que la température T_L de l'extremum ne soit pas comprise entre les deux racines, il faut :

$$T_L^2 + \frac{\alpha}{\beta} T_L^2 - \frac{\alpha T_L}{R} \left(1 + \frac{3RT_L}{\beta}\right) > 0$$

c'est-à-dire :

$$T_L \left(1 - 2 \frac{\alpha}{\beta}\right) - \frac{\alpha}{R} > 0$$

soit encore, compte tenu de (33) :

$$\beta(T_0 - \frac{\alpha}{R}) - \alpha T_0 \left(2 - \frac{\alpha}{4L}\right) < 0 \quad (40)$$

Pour une valeur fixe de β , cette dernière inégalité est vérifiée pour les valeurs de α comprises entre les zéros du polynôme du 1er membre en α . Sont à exclure les régions en grisé de la figure 67 où l'on a distingué les deux éventualités suivantes :

$$RT_0 < 8L_0 \quad : \quad \text{fig. 67a}$$

$$RT_0 > 8L_0 \quad : \quad \text{fig. 67b}$$

2) Il faut enfin que les fuseaux d'équilibre ne rencontrent pas la courbe de démixtion. Or l'équation (38) qui la définit n'a pas toujours de racines réelles en T pour un titre X donné. En considérant la somme des racines (réelles ou imaginaires) de l'équation (39), égale à $-\frac{\alpha T_L}{\beta}$ et en estimant que la température T_L des extremums latéraux doit être à peine plus petite que la somme et nettement plus grande que la demi-somme, on peut fixer une frontière approximative (fig. 67) qui est intermédiaire entre $\beta < \alpha$ et $\beta < -\frac{\alpha}{2}$.

C - Remarques

Sans les hypothèses simplificatrices qui précèdent, la discussion complète n'est plus possible

1) S'il ne s'agit pas de deux énantiomères l'équation (29b), qui est de la forme :

$$X^3 - \left(\frac{1}{4} + \frac{RT}{2\beta}\right) X - \varepsilon = 0 \quad ; \quad \varepsilon = \frac{R}{4\alpha\beta} \left[\left(\frac{L_2}{T_2} - \frac{L_1}{T_1}\right) T^2 - (L_2 - L_1) T \right]$$

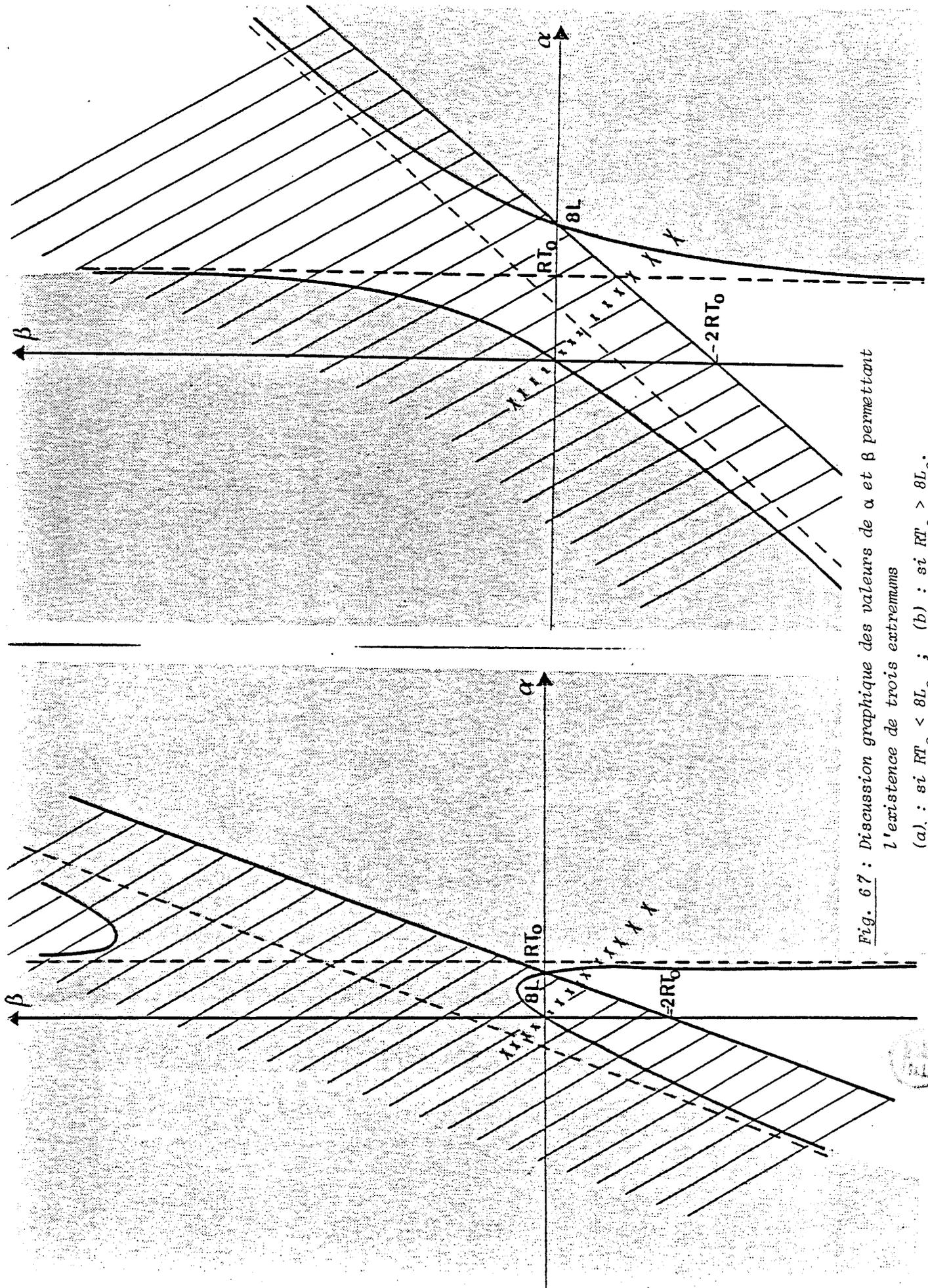


Fig. 67 : Discussion graphique des valeurs de α et β permettant l'existence de trois extrêmes
(a) : si $RT_0 < 8L_0$; (b) : si $RT_0 > 8L_0$.



a trois racines réelles si

$$\left(\frac{1}{4} + \frac{RT}{2\beta}\right)^3 > \frac{27\epsilon^2}{4}$$

Cette condition qui peut s'écrire

$$\frac{RT}{2\beta} > -\frac{1}{4} + 3 \sqrt[3]{\frac{\epsilon^2}{4}}$$

est d'autant plus proche de la condition (34) écrite précédemment que ϵ est plus petit.

2) L'enthalpie de mélange peut ne pas être symétrique en x_1 et x_2 . Celle qui a été établie par Münster (26) peut s'écrire :

$$G^E = \alpha x_1 x_2 + \frac{\alpha\beta}{RT} x_1^2 x_2^2 + \frac{\beta(z\beta + \alpha)}{RT} x_1^3 x_2$$

Le système d'équations (28) devient :

$$- z\beta X^4 + \frac{2}{3}(z\beta + \alpha) X^3 - \frac{\alpha}{3} \left(\frac{1}{2} + \frac{RT}{\beta}\right) X^2 - \frac{R}{6\beta} \left[\left(\frac{L_2}{T_2} + \frac{L_1}{T_1}\right) T^2 - (L_2 + L_1) T \right] - \frac{z\beta + 2\alpha}{48} - \frac{\alpha RT}{12\beta} = 0$$

$$- z\beta X^3 + \frac{3}{4}(z\beta + \alpha) X^2 - \frac{\alpha}{2} \left(\frac{1}{2} + \frac{RT}{\beta}\right) X - \frac{R}{4\beta} \left[\left(\frac{L_2}{T_2} - \frac{L_1}{T_1}\right) T^2 - (L_2 - L_1) T \right] - \frac{3\beta - \alpha}{8} = 0$$

La mise sous forme canonique de la seconde équation de ce système ne conduit à aucun résultat exploitable.

D - Conséquences

On peut distinguer sur la figure 67 la zone où sont satisfaites simultanément les inégalités (35), (37) et (40). Quand les valeurs de α et β appartiennent à cette région et sous réserve de la restriction du paragraphe précédent (B.d.2), les fuseaux d'équilibre présentent trois extremums. On peut dès lors discuter les modèles mathématiques de solutions binaires qui ont été donnés ci-dessus.

Tout d'abord, puisque la valeur $\beta = 0$ est à exclure, l'approximation des solutions régulières où l'enthalpie d'excès est de la forme :

$$H^E = \alpha x_1 x_2$$

ne peut rendre compte de plusieurs extremums.

Le modèle plus affiné, qui utilise pour l'énergie le développement de Kirkwood [90]. donne une enthalpie libre de la forme :

$$G^E = zw x_1 x_2 - z \frac{w^2}{RT} x_1^2 x_2^2$$

Avec nos notations, cela conduit à un rapport $\frac{\alpha}{\beta} = -z$. Quel que soit le système cristallin, la valeur z (≥ 6) fait que la quantité $(-\frac{\alpha}{\beta})$ dépasse nettement la limite approximative de 2 mentionnée au paragraphe (B.d.2). Ce développement ne permet donc pas l'existence de plusieurs extremums pour le fuseau d'équilibre.

Une théorie comme celle de Münster [117] qui prend en compte les phénomènes d'ordre-désordre devrait convenir à des mélanges de cristaux plastiques. Rappelons que les effets d'ordre-désordre pris en compte par l'auteur ne concernent que l'un des constituants. La généralisation à deux constituants dépasse le cadre de ce travail. Il est presque évident que l'application à deux énantiomères conduirait à une expression où figurerait le terme :

$$x_1^3 x_2 + x_2^3 x_1$$

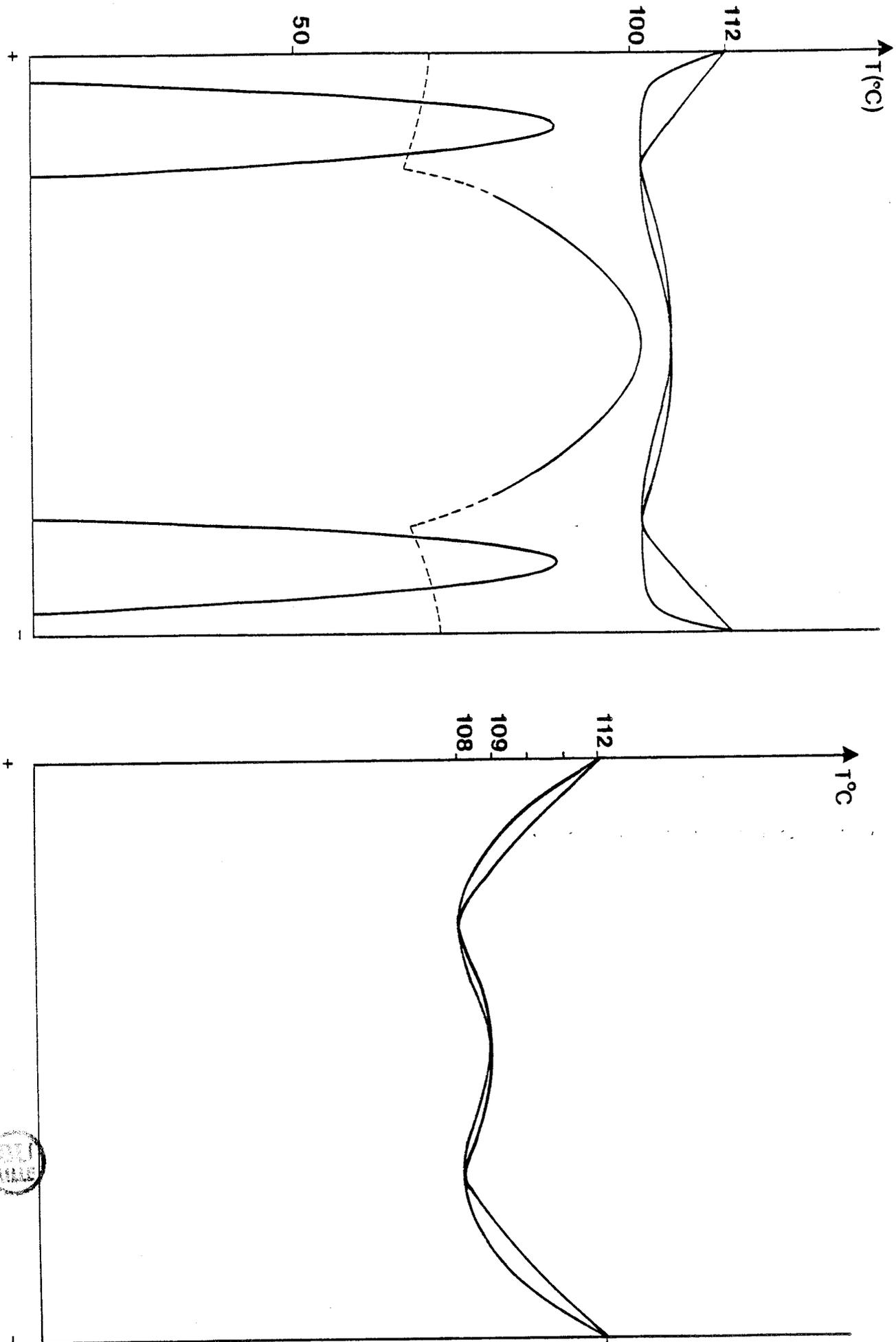
équivalent à :

$$x_1 x_2 (1 - x_1 x_2)$$

On est amené dans ce cas à une expression de la forme :

$$G^E = \alpha' x_1 x_2 + \frac{\alpha' \beta'}{RT} x_1^2 x_2^2$$

Hormis ce cas privilégié des énantiomères, on est conduit pour le moment à faire l'approximation suivante : si l'on suppose que les effets d'ordre-désordre sont de la même importance pour les deux constituants, on emploie la forme symétrique ci-dessus ; si l'on suppose que ces effets peuvent être négligés



*Fig. 68 : Diagramme de phase théorique des camphoroximes énantiomères
(a) : $\alpha = 314$; $\beta = -2400$; (b) : $\alpha = 1500$; $\beta = -2400$*



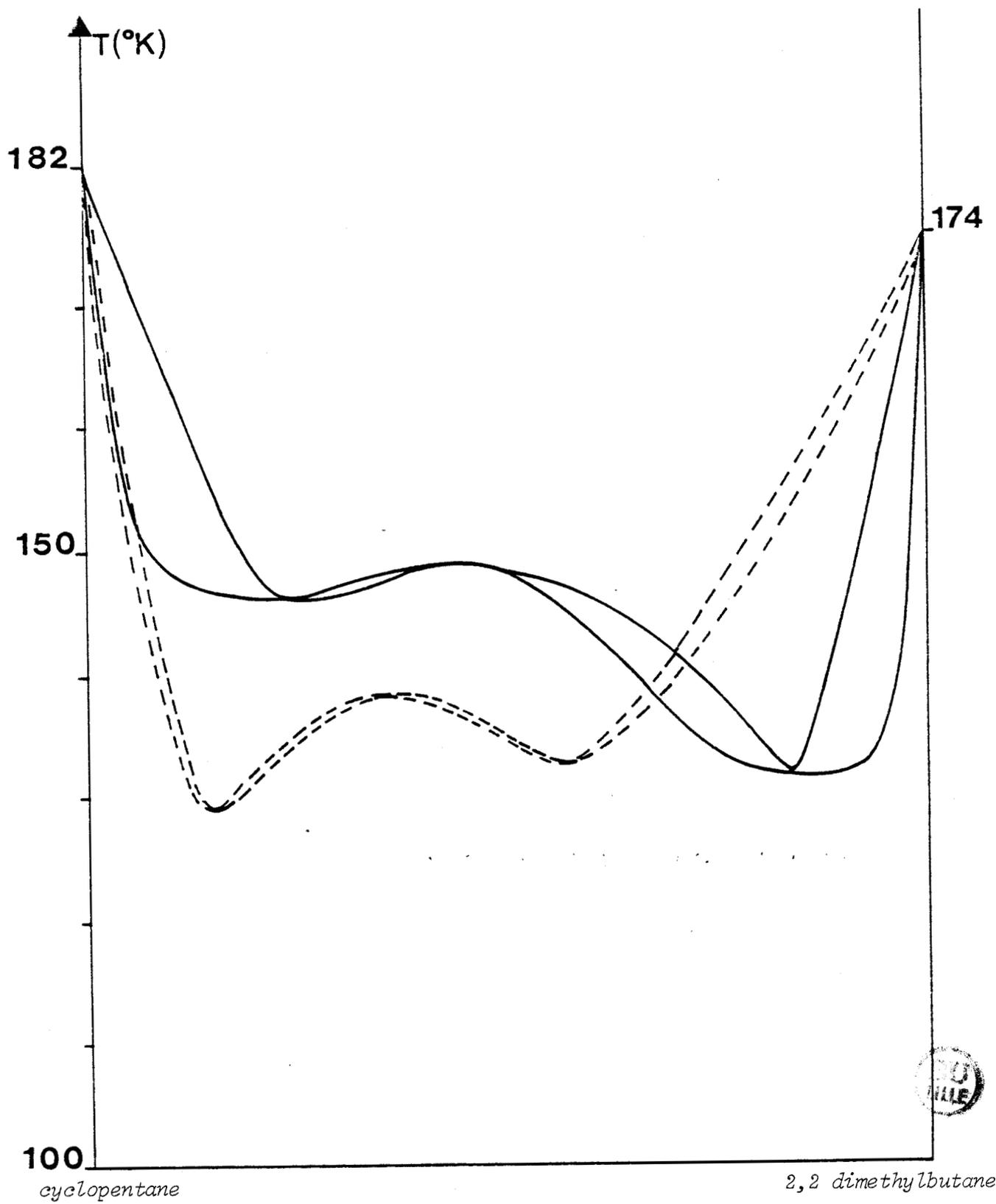


Fig. 69 : Diagramme de phase du mélange de cyclopentane et de 2,2 dimethylbutane
- - - - Diagramme expérimental d'après [98]
— — — Diagramme théorique.

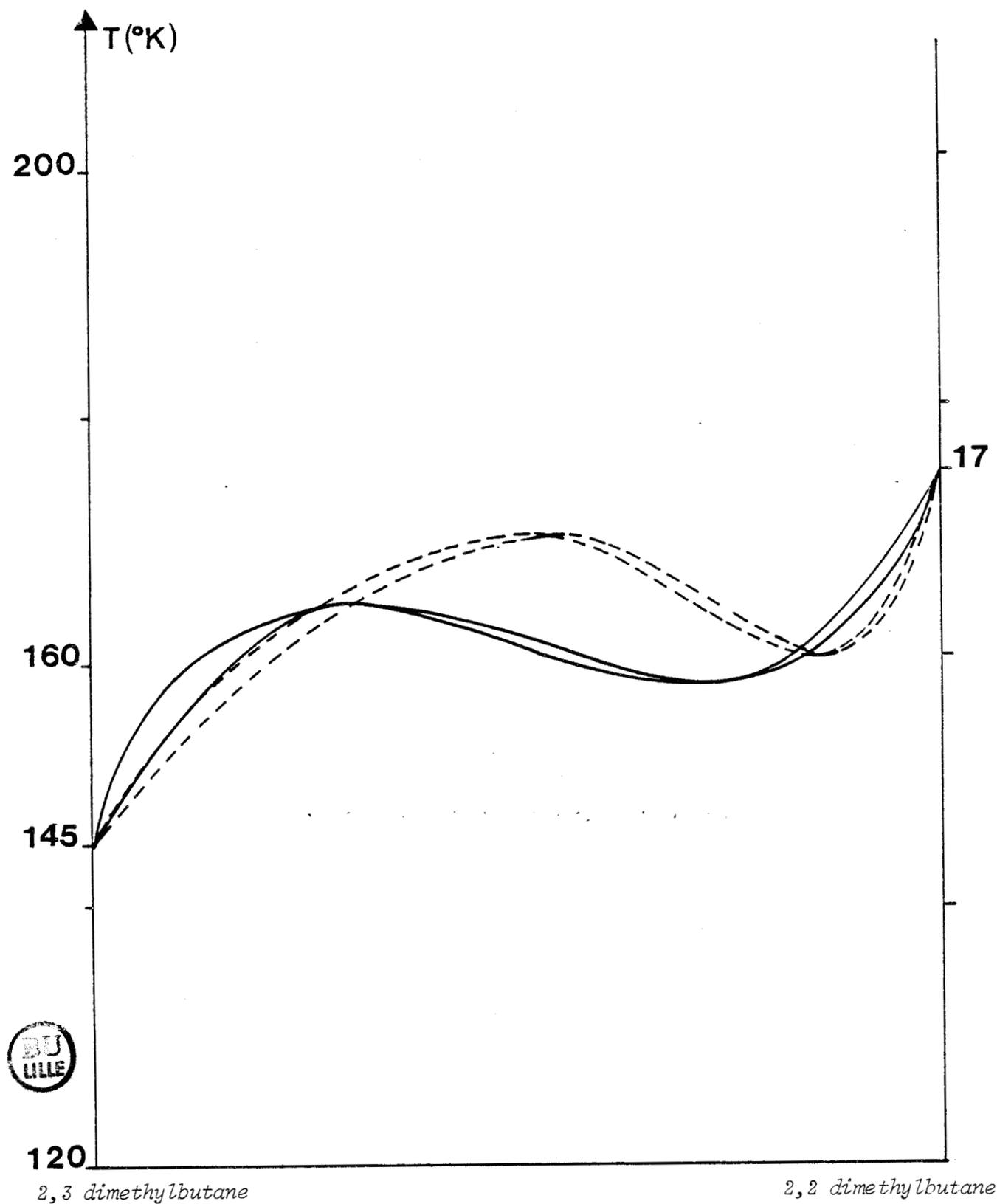


Fig. 70 : Diagramme de phase du mélange de 2,3 dimethylbutane et de 2,2 dimethylbutane

- - - - Diagramme expérimental d'après [39]

———— Diagramme théorique.

pour l'un des corps, on emploie la forme dissymétrique de Münster. En tout état de cause, la discussion ne peut être faite algébriquement, mais le calcul numérique des fuseaux d'équilibre est possible. Différents diagrammes calculés sont maintenant confrontés à des diagrammes expérimentaux.

E - Comparaison avec des diagrammes de phase expérimentaux

Avant d'examiner les cas dissymétriques, nous envisageons le cas d'un mélange d'énantiomères.

a) Mélanges d'énantiomères

Pour optimiser les valeurs de α et β , on notera d'abord que leur rapport commande la valeur de T_L . En effet, de la formule (33) on déduit :

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{4L_0}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_L} \right)$$

Pour le mélange d'énantiomères de la camphoroxime, les données sont :

$$T_0 = 385 \text{ K} ; T_L = 381 \text{ K} ; L_0 = 3200 \text{ cal/mole}$$

on en déduit :

$$\frac{\alpha}{\beta} = - 0.13$$

Il reste à déterminer séparément α et β pour obtenir la meilleure valeur de T_C . Les valeurs $\alpha = 314$ cal/mole et $\beta = -2400$ cal/mole donnent un extremum central à 382°K, bien au-dessus de la courbe de demixtion (figure 68a). Avec les valeurs $\alpha = 1500$ et $\beta = -2400$, l'accord est un peu moins bon pour les extremums, mais la position alors obtenue pour la courbe de demixtion (figure 68b) explique peut être le tracé interrompu du diagramme d'Adriani (figure 34 page 101).

L'accord est un peu moins satisfaisant pour les énantiomères du camphre ($\alpha = 1100$ cal/mole ; $\beta = -940$ cal/mole) et ceux de l'anhydride camphorique ($\alpha = 1920$ cal/mole ; $\beta = -1740$ cal/mole) mais il faut remarquer que dans ce cas, il s'agit, non plus d'un faisceau d'équilibre plastique-liquide, mais d'un équilibre solide-plastique, pour lequel la solubilité dans la phase solide est encore sujette à discussion.

b) Diagrammes dissymétriques

Il semblerait, après quelques essais numériques, qu'une forme symétrique de l'enthalpie d'excès n'autorise qu'un nombre impair d'extremums, même si les températures et enthalpies de transition sont très différentes pour chacun des constituants. Par contre la forme dissymétrique de Münster en autoriserait deux tout au plus.

Le mélange du cyclopentane et du 2,2 dimethyl butane donne lieu à trois extremums. C'est donc la forme symétrique qui est utilisée. Les données sont :

$$T_1 = 182 \text{ K} \quad ; \quad L_1 = 260 \text{ cal/mole} \quad ; \quad T_2 = 174 \text{ K} \quad ; \quad L_2 = 139 \text{ cal/mole}$$

On peut faire un calcul indicatif du rapport α/β avec les valeurs moyennes $T_0 = 178 \text{ K}$ et $L_0 = 200 \text{ cal/mole}$. Finalement les valeurs $\alpha = 550 \text{ cal/mole}$ et $\beta = -880 \text{ cal/mole}$ donnent un assez bon résultat (fig. 69).

Le mélange du 2,3 dimethylbutane et du 2,2 dimethylbutane donne lieu à deux extremums. Les températures et enthalpies de transition sont très différentes pour chacun des corps ($T_1 = 145 \text{ K}$; $T_2 = 174 \text{ K}$; $L_1 = 364 \text{ cal/mole}$; $L_2 = 139 \text{ cal/mole}$) [54,56]. Nous avons essayé la forme dissymétrique de Münster en négligeant les effets de désordre pour le 2,2 dimethylbutane (le moins fusible) supposé complètement ordonné à basse température. Pour les valeurs $\alpha = 36 \text{ cal}$ et $\beta = -95 \text{ cal}$, on obtient un diagramme qui n'est pas trop éloigné du diagramme expérimental (fig. 70).

Conclusion

Dans notre tentative d'interpréter les diagrammes binaires de cristaux plastiques, nous avons été amenés à suivre deux démarches différentes. La première qui procède d'une analyse statistique des phénomènes a consisté à affiner cette analyse, à améliorer l'approximation. La seconde, du type phénoménologique, a montré les conditions que devait remplir la formule proposée empiriquement. Il resterait à progresser quelque peu pour que la rencontre puisse se faire entre ces deux démarches.

CONCLUSION

Au terme de cette étude, on comprend un peu mieux pourquoi il était nécessaire de bien limiter au départ le concept de phase plastique. On a retenu seulement quelques 140 substances, sur l'ensemble de celles qui présentent du désordre orientationnel dans le cristal (O.D.I.C.) essentiellement au vu de leur entropie de liquéfaction (inférieure à 6 cal/mole.K). Il semble que, pour les corps qui satisfont à ce critère, la phase plastique possède les caractères d'une phase mésomorphe. Si elle manifeste des propriétés d'anisotropie, et même l'arrangement tridimensionnel des cristaux solides, elle est suffisamment désordonnée pour que la transition solide-plastique soit nettement plus énergétique que la fusion proprement dite. Pour un cristal plastique, une partie de la fusion s'est déjà produite. Corrélativement apparaît une autre propriété d'une phase mésomorphe: dans la phase plastique comme dans la phase liquide, la miscibilité est très grande.

La transition solide-plastique est du type ordre-désordre, comme le passage de la phase solide aux phases mésomorphes des cristaux liquides. La différence est la suivante : pour les cristaux liquides le désordre de position intervient avant le désordre d'orientation ; pour les cristaux plastiques, c'est l'inverse. Cette transition n'est généralement pas du second ordre. La raison a été précisée. Il faudrait pour cela qu'un seul paramètre d'ordre soit proche de sa valeur minimale. Ceci ne pourrait se faire que si les molécules ne pouvaient prendre que deux orientations. On conçoit que cette situation est rarement réalisée, sinon improbable.

L'étude des diagrammes binaires a confirmé la grande miscibilité des molécules globulaires. Il est apparu que le phénomène est plus complexe que pour les cristaux liquides et il n'a pas été possible de dégager des règles d'identification et de classification telles qu'elles ont été établies pour les calamitiques et étendues aux discotiques [4]. Les enthalpies de mélange dans la phase plastique ont une valeur non négligeable, plus grandes que celles que l'on rencontre dans les phases nématiques et smectiques. Par contre les nématogènes sont insolubles dans la phase basse température alors que les cristaux globulaires semblent parfois manifester une certaine miscibilité dans la phase solide. Une meilleure connaissance de la situation permettrait de préciser un certain nombre de diagrammes binaires.

Sur ce dernier point, comme sur beaucoup d'autres, l'étude est loin d'être terminée. Nous avons rassemblé un certain nombre de pierres. Il s'agit de poursuivre la construction. Notre travail indique quels axes de recherche méritent d'être poursuivis. Pour un certain nombre de corps, par exemple pour les nombreux dérivés du norbornane, le manque de données ne nous a pas permis d'affirmer leur caractère plastique. Pour ceux qui ont été retenus, il importerait de mieux connaître leur système cristallin, de cerner les liens entre les réseaux de basse et de haute températures. L'application aux cristaux plastiques de la thermodynamique statistique mériterait d'être étendue. Nous avons montré qu'il n'était pas primordial de prendre en compte les variations de volume et, si on le fait, d'affiner le potentiel d'interaction entre molécules. Par contre il serait convenable de ne pas considérer toutes les orientations comme identiques. Il a toujours été envisagé d'utiliser les résultats acquis pour étudier le comportement des mélanges binaires ; ce travail reste à faire, soit en poursuivant l'idée de Amzel et Becka avec l'emploi de différents sous-réseaux, soit en complétant le calcul de Münster avec la prise en compte de plusieurs orientations pour les deux constituants. Ceci permettrait, espérons le, d'interpréter les phénomènes prétransitionnels et de poursuivre l'établissement des diagrammes binaires. En effet les diagrammes présentés, tant ceux établis personnellement que ceux de la littérature, ont besoin d'être précisés, surtout en ce qui concerne les équilibres solide-plastique. On pourrait alors tenter de rendre compte de la forme des pics enthalpiques en utilisant le formalisme qui a été mis au point. Que l'ampleur des problèmes qui restent posés ne nous empêche pas d'apprécier le chemin qui a été parcouru.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] FRIEDEL G.,
Ann. de Phys., 18, (1922), 273.

- [2] TIMMERMANS J.,
J. Chim. Phys. 35, (1938), 331.

- [3] BEGUIN A., BILLARD J., BONAMY F., BUISINE J.M., CUVELIER P.,
DUBOIS J.C. et LE BARNY P.,
"Sources of thermodynamic data on mesogens", Gordon and Breach ;
NY 1984.

- [4] BILLARD J.,
Chem. Phys. Ser., vol. 11, Springer, Berlin 1980.

- [5] RUDMAN R.,
J. Chem. Phys. 66 (1977) 3139.

- [6] "The plastically crystalline state (orientationally-disordered
crystals)" publié sous la direction de J.N. Sherwood ; J. Wiley
and Sons ed. ; Chichester 1979.

- [7] MICHILS A.,
Bull. Soc. Chim. Belg., 57 (1949) 575.

- [8] FONTAINE H. et MORIAMEZ C.,
J. de Chim. Phys., 65 (1968) 969.

- [9] MILLER R.C. et SMYTH C.P.,
J. Am. Chem. Soc., 79 (1957) 20.

- [10] POSTEL M. et RIESS J.G.,
J. Phys. Chem., 81 (1977) 2634.

- [11] CLUSIUS K.,
Z. Physik Chem., B 31, (1936), 459.

- [12] FLUBACHER P., LEADBETTER A.J. et MORRISON J.A.,
Proc. Phys. Soc., 78, (1961), 1449.

- [13] BEAUMONT R.H., CHIHURA H. et MORRISON J.A.,
Proc. Phys. Soc., 78, (1961), 1462.

- [14] SMYTH C.P.,
J. Chem. Phys. Solids, 18, (1961), 40 et ref.

- [15] CLUSIUS K.,
Z. Physik Chem. B 3, (1929), 41.

- [16] EUCKEN A.,
Wrdhly Phys. Ges., 18, (1915), 4.

- [17] STAVELEY L.A.K.,
Ann. Rev. Phys. Chim. 13, (1962), 351.

- [18] STAVELEY L.A.K.,
J. Phys. Chem. Solids 18, (1961), 46.

- [19] GIAUQUE W.F., WIEBE R.,
J. Am. Chem. Soc. 50, (1928), 101.

- [20] EUCKEN A., KARWAT E.,
Z. Phys. Chem. 112, (1924), 467.

- [21] KRUIS A., CLUSIUS K.,
Z. Physick Chem. B 38, (1937), 156.

- [22] SUGA H., MATSUO T., SEKI S.,
Bull. Soc. Chem. Jap. 38, (1965) 1115.

- [23] MESSER C.E. et ZIEGLER W.T.,
J. Am. Chem. Soc. 63, (1941), 2703.

- [24] ZUMSTED A., ZIEGLER M., KANZIG W., BOSCH M.,
Phys. Kondens. Mater. 17, (1974), 267.

- [25] ASTON J.G., STOTTLEMEYER Q.R. et MURRAY G.R.,
J. Am. Chem. Soc. 82, (1960), 1281.

- [26] LATIMER W.M.,
J. Am. Chem. Soc. 44, (1922), 90.
- [27] JOHNSON H.L., LONG E.A.,
J. Am. Chem. Soc. 56, (1934), 31.
- [28] FREDERICK K.J., HILDEBRAND J.H.,
J. Am. Chem. Soc. 61, (1939), 1555.
- [29] ASTON J.G., MESSERLEY J.F.,
J. Am. Chem. Soc. 58, (1936), 2354.
- [30] GUTOWSKI H.S. et PAKE G.E.,
J. Chem. Phys. 18, (1950), 162.
- [31] WESTRUM E.F., MC CULLOUGH J.P.,
Physics and Chemistry of the Organic Solid State, Interscience,
N.Y. (1963), p. 1.
- [32] ASTON J.G.,
Physics and Chemistry of the Organic Solid State, Interscience,
N.Y. (1963), p. 543.
- [33] WESTRUM E.F.,
J. Chim. Phys. Physicochim. Biol. 63, (1966), 46.
- [34] HOFFMAN C.J., NEVILLE R.G.,
Chem. Rev. 62, (1962), 1.
- [35] CROWE R.W., SMYTH C.P.,
J. Am. Chem. Soc. 72, (1950), 4009.
- [36] POWLES J.G., WILLIAMS D.E. et SMYTH C.P.,
J. Chem. Phys. 21, (1953), 136.
- [37] RUBIN T.R., LEVADAHN B.H., YOST D.M.,
J. Am. Chem. Soc. 66, (1944), 279.
- [38] KUSHNER L.M., CROWE R.W., SMYTH C.P.,
J. Am. Chem. Soc. 72, (1950), 1091.

- [39] SUGA H., SUGISAKI M., SEKI S.,
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1, (1966), 377.
- [40] URBAN S., TOMKOWICZ Z., MAYER J., WALUGA T.,
Acta Phys. Pol. A 48, (1975), 61.
- [41] SINKE G.C., De VRIES T.,
J. Am. Chem. Soc. 75, (1953), 1818.
- [42] GUTHREE G.B. et Mc CULLOUGH J.P.,
J. Phys. Chem. Solids 18, (1961), 46.
- [43] KENNEDY W.D., SHOMATE C.H., PARKS G.S.,
J. Am. Chem. Soc. 60, (1938), 1507.
- [44] HARVEY K.B. et PORTER G.B.,
"Introduction to Physical Inorganic Chemistry" ; Addison-Wesley,
Londres, 1963.
- [45] PAULING L.,
*"The nature of the chemical bond and the structure of molecules
and crystals"* ; Cornell Univ. Press ; N.Y., 1945.
- [46] FRENKEL D., MULDER B.M. et Mc TAGUE J.P.,
Physical Rev. Letters 52, (1984), 287.
- [47] BARBERI P.,
Eur. Symp. Fluorure Chem. 5th, Airemore, Scotland (1974),
J. Chem. Phys. 63, (1975), 5190.
- [48] EGGERS D.F.,
J. Phys. Chem. 79, (1975), 2116.
- [49] PACE E.L., ASTON J.G.,
J. Am. Chem. Soc. 70, (1948), 566.
- [50] TSUKAMOTO T., NAKAMURA N. et CHIHARA H.,
Chem. Litt. 2, (1981), 177.

- [51] ASTON J.G., ZOLKI T.P.,
J. Am. Chem. Soc. 77, (1955), 804.
- [52] SCOTT D.W., DOUSLIN D.R., GROSS M.E., OLIVER G.D., HUFFMAN H.M.,
J. Am. Chem. Soc. 74, (1952), 883.
- [53] HUFFMAN H.M., GROSS M.E., SCOTT D.W., Mc CULLOUGH J.P.,
J. Phys. Chem. 65, (1961), 495.
- [54] KILPATRICK J.E., PITZER K.S.,
J. Am. Chem. Soc. 68, (1946), 1066.
- [55] WIBERG N. et VEITH M.,
Chem. Ber. 104, (1971), 3176 et 3191.
- [56] PITZER K.S.,
J. Am. Chem. Soc. 62, (1940), 331.
- [57] RATHJENS G.W., GWINN W.D.,
J. Am. Chem. Soc. 75, (1953), 5629.
- [58] ASTON J.G.,
Pure Appl. Chem. 2, (1961), 231.
- [59] RUEHRWEIN R.A., HUFFMAN H.M.,
J. Am. Chem. Soc. 65, (1943), 1620.
- [60] FINKE H.L., SCOTT D.W., GROSS M.E., MESSERLY J.F., WADDINGTON G.,
J. Am. Chem. Soc. 78, (1956), 5469.
- [61] HUFFMAN H.M., EATON M., OLIVER G.D.,
J. Am. Chem. Soc. 70, (1948), 2911.
- [62] GROSS M.E., OLIVER G.D., HUFFMAN H.M.,
J. Am. Chem. Soc. 75, (1953), 2801.
- [63] HUFFMAN H.M., TODD S.S., OLIVER G.D.,
J. Am. Chem. Soc. 71, (1949), 584.

- [64] KELLEY K.K.,
J. Am. Chem. Soc. 51, (1929), 1400.
- [65] VAN MILTENBOURG J.C., OONK H.A.J.,
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 28, (1974), 167.
- [66] Mc CULLOUGH J.P., FINKE H.L., HUBBARD W.N., GOOD W.D.,
PENNINGTON P.E., MESSERLY J.F., WADDINGTON G.,
J. Am. Chem. Soc. 76, (1954), 2661.
- [67] WULFF C.A., WESTRUM E.F.,
J. Phys. Chem. 67, (1963), 2376.
- [68] FONTAINE H.,
Thèse, Lille, 1973.
- [69] WESTRUM E.F.,
Ann. Rev. Phys. Chim. 18, (1967), 135.
- [70] COLLET A.,
Communication privée.
- [71] CORKE N.T., LOCKHART N.C., NARANG R.S. et SHERWOOD J.N.,
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 44, (1978), 45.
- [72] MJOJO C.C.,
J.C.S. Faraday Trans II 75, (1979), 692.
- [73] TROWBRIDGE J.C. et WESTRUM E.F.,
J. Phys. Chem. 67, (1963), 2381.
- [74] BARBER C.M. et WESTRUM E.F.,
J. Phys. Chem. 67, (1963), 2373.
- [75] CLARK J., Mc O KNOX T., MACKLE H., Mc KERVEY M.A.,
J. Chem. Soc. Far. Trans. I, 73, (1977), 1224.

- [76] CLEVER H.L., WESTRUM E.F. et CORDES A.W.,
J. Phys. Chem. 69, (1965), 1214.
- [77] ANDREWS J.T.S., CARPENTIER R.E., MARTINKO T.M., FORT R.C.,
FLOOD T.A., ADLINGTON M.G.,
Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters 41, (1978), 257.
- [78] BLACHNIK R., HOPPE A. et WICKEL U.,
Z. Anorg. allg. Chem. 463, (1980), 78.
BLACHNIK R. et HOPPE A.,
Z. Anorg. allg. Chem. 457, (1979), 91.
- [79] MONTEIL Y. et VINCENT H.,
Can. J. Chem. 52, (1974), 2190.
- [80] CHATTOPADHYAY T.K., GMELIN E. et Von SCHNERING H.G.,
Phys. Status Solidi A 76, (1983), 543.
- [81] CLARK J., Mc KERVEY M.A., MACKLE H., ROONEY J.J.,
J. Chem. Soc. Far. Trans. I, 70, (1974), 1279.
- [82] CLARK J., JOHNSON D.E., MACKLE H., Mc KERVEY M.A., ROONEY J.J.,
J.C.S. Chem. Comm. (1972), 1042.
- [83] BECKMAN P. et LEFFLER A.J.,
J. Chem. Phys. 72, (1980), 4600.
- [84] WESTRUM E.F. et HENRIQUEZ S.,
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 32, (1976), 31.
- [85] KLINGEN T.J. et KINDSVATER J.H.,
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 26, (1974), 365.
- [86] LENNARD-JONES J.E. et DEVONSHIRE A.F.,
Proc. Rog. Soc. London A 163 (1937), 53
A 165 (1938), 1
A 169 (1939), 317
A 170 (1939), 464.

- [87] POPLE J.A. et KARACZ F.E.,
J. Phys. Chem. Solids 18, (1961), 28.
- [88] AMZEL L.M. et BECKA L.N.,
J. Phys. Chem. Solids 30, (1969), 521.
- [89] FRENCKEL J.,
Acta physicochimica U.S.S.R. 3, (1935), 23.
- [90] KIRKWOOD J.G.,
J. Chem. Phys. 6, (1980), 70.
- [91] BRAGG W.L. et WILLIAMS E.J.,
Proc. Rog. Soc. London, A 145, (1934), 699.
- [92] FOWLER R.H. et GUGGENHEIM M.A.,
"Statistical thermodynamics", Cambridge Univ., 1939.
- [93] ADRIANI J.H.,
Z. Phys. Chem. 33, (1900), 453.
- [94] SCHAFFER K.L. et WAGNER U.,
Z. Electrochem. 62, (1958), 128.
- [95] TIMMERMANS J.,
Bull. Soc. Chim. Belg. 39, (1930), 239.
- [96] VAN DE VLOED A.,
Bull. Soc. Chem. Belg. 48, (1939), 229.
- [97] GREER S.C., LEVELT-SENGERS J.M.H. et FURUKAWA J.T.,
J. Chem. Phys. 57, (1972), 5052.
- [98] ASTON J.G., BOLGE B., TRAMBAROLO R. et SEGALL H.,
J. Chem. Phys. 22, (1954), 460.
- [99] FINK H.L., CINES M.R., FREY F.E. et ASTON J.G.,
J. Am. Chem. Soc. 69, (1947), 1501.

- [100] SMITTENBERG J., HOOG H. et HENKES R.A.,
J. Am. Chem. Soc., 60, (1938), 17.
- [101] CONNOR W.P. et SMYTH C.P.,
J. Am. Chem. Soc., 63, (1941), 3424.
- [102] VAN MILTENBOURG J.C. et OONK H.A.J.,
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 28, (1974), 167.
- [103] SACKMANN H.,
Z. Phys. Chem., 204, (1955), 209.
- [104] SOHIER J.P.,
Bull. Soc. Chem. Belg. 40, (1931), 40.
- [105] BLACHNIK R. et WICKEL U.,
Z. Naturforsch., 37, (1982), 1507.
- [106] KOFLER L. et KOFLER A.,
"Thermomikromethoden zur kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische", Verlag Chemie, Weinheim, 1954.
- [107] BAERT F.,
Thèse, Lille 1976.
- [108] SWIATKIEWICZ J. et PIGON K.,
Acta Phys. Pol., A 53 (1978), 165.
- [109] AMOUREUX J.P., BEE M., GORS C., WARIN V. et BAERT F.,
Cryst. Struct. Comm., 8 (1979) 449.
- [110] FOULON M. et GORS C.,
Communication privée.
- [111] VAN LAAR J.J.,
Z. f. Phys. Chem. 64, (1908), 257.
- [112] DOMON M.,
Thèse, Lille, 1973.

- [113] REDLICH O. et KISTER A.T.,
Industr. Engng. Chem., 40, (1948), 345.
- [114] HILDEBRAND J.H.,
J. Am. Chem. Soc. 51, (1929), 66.
- [115] LECAT M.,
Azeotropisme et distillation, Masson, Paris, 1935.
- [116] SACKMANN H. et DEMUS D.,
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 21, (1973), 239.
- [117] MUNSTER A.,
Z. Phys. Chem. 196, (1950), 106.



RESUME

Tout comme les molécules de forme allongée ou de forme discoïde, les molécules globulaires présentent une phase intermédiaire entre l'état solide et l'état liquide, à savoir la phase plastique. Un recensement de quelques 140 cristaux plastiques permet de tester deux des caractéristiques de ces substances : la forme globulaire de leurs molécules et la faible valeur de l'entropie de liquéfaction. Si, pour les cristaux plastiques comme pour les autres mésogènes, la fusion se produit en deux étapes, c'est que les ordres positionnel et orientationnel ne disparaissent pas en même temps. La thermodynamique statistique est utilisée pour étudier ce passage de l'ordre au désordre, d'abord indépendamment des variations de volume, puis en choisissant une forme simplifiée du potentiel de Lennard-Jones. On montre ainsi que l'ordre d'orientation peut disparaître le premier, que l'influence de la pression n'est pas prépondérante, que le choix du potentiel n'est pas primordial.

L'étude de plusieurs mélanges binaires de cristaux plastiques a permis d'établir de nouveaux diagrammes de phase qui s'ajoutent à ceux peu nombreux qui sont actuellement connus. On constate que les molécules globulaires présentent une grande miscibilité, non seulement dans la phase plastique, mais aussi dans la phase solide. Le problème de l'existence d'eutectiques est posé de même que celui de plusieurs extremums dans certains fuseaux d'équilibre. Pour interpréter ce fait, on propose un développement de l'enthalpie d'excès. Dans le cas de deux énantiomères, on peut mener à terme la discussion algébrique. A la lumière de cette discussion, on examine quelques modèles de solutions binaires. Quelques diagrammes théoriques sont confrontés avec l'expérience. Enfin un calcul des pics enthalpiques est proposé selon un formalisme très général, compatible pour le moins avec les fonctions d'excès utilisées.

Mots clés :

Transition phase - Diagramme binaire - Cristal plastique - Forme moléculaire sphérique - Equilibre phase - Entropie liquéfaction - Désordre orientation - Azéotrope.