

50376
1993
320

50376
1993
320
N° D'ordre : 1206

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

en

SCIENCES DES MATÉRIAUX

par

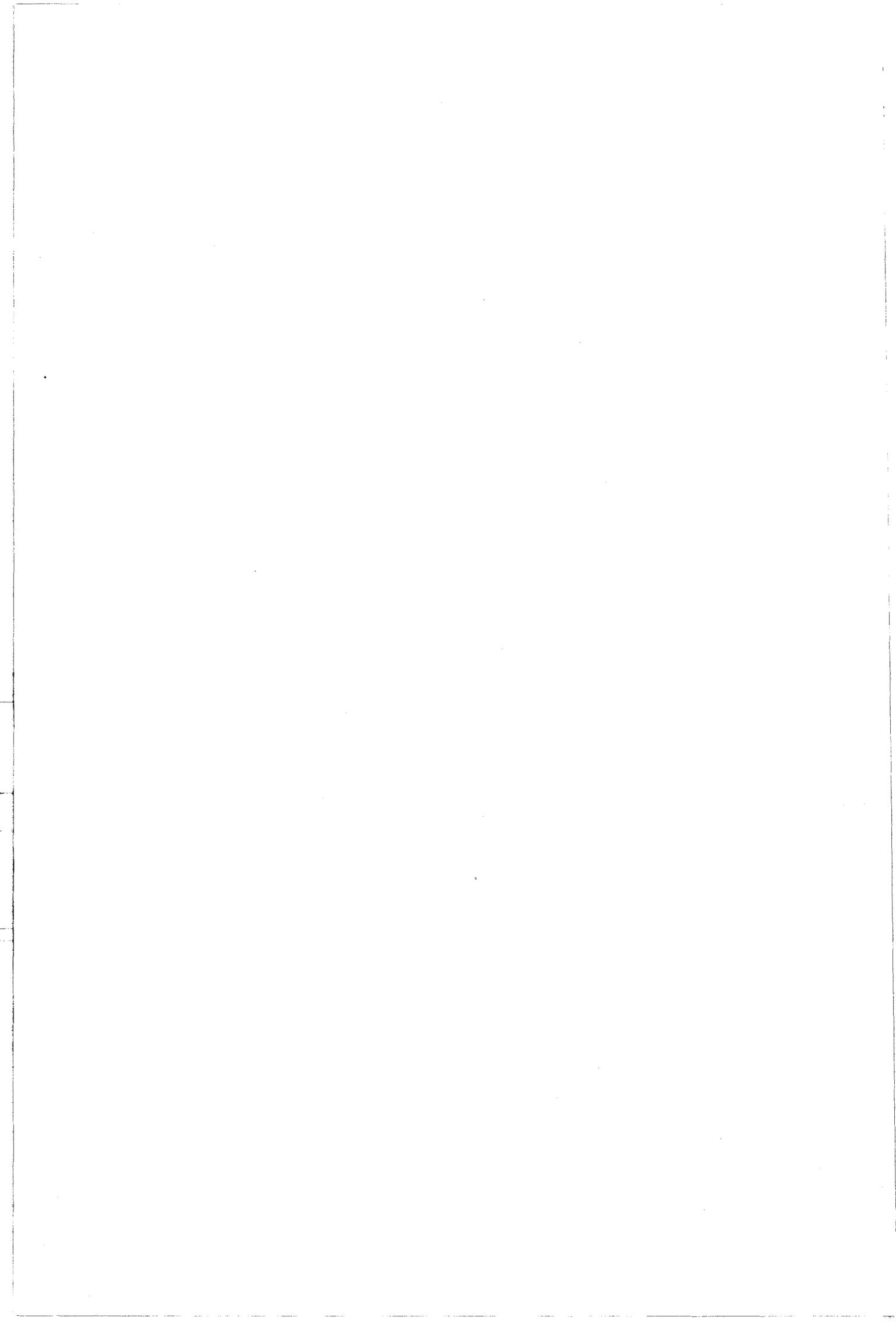
Abdelylah DAOUDI



**Influence de la pression sur les comportements de phases de
mésogènes purs ou en mélanges binaires**

soutenue le 17 novembre 1993 devant la commission d'Examen :

J.-P.E. GROLIER	Professeur à l'Université B. PASCAL CLERMONT II	Président-Rapporteur
D. GUILLON	Directeur de Recherche au C.N.R.S. à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg	Rapporteur
N. ISAERT	Professeur à l'Université de Lille I	Membre
M. DESCAMPS	Professeur à l'Université de Lille I	Membre
H.T. NGUYEN	Directeur de Recherche au C.N.R.S. au Centre de Recherche Paul Pascal Talence.	Membre
J.M. BUISINE	Professeur à l'Université du Littoral	Membre



*A la mémoire de mon père,
A ma très chère mère,
A mes frères et ma soeur,
A tous ceux qui me sont chers....*

A ma femme Yasmina.



REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué à l'Unité de Formation et de Recherche de Physique de l'Université des Sciences et Technologies de LILLE, dans l'équipe de Physique des Stases Anisotropes dirigé par Monsieur le Professeur Noël Isaert, au sein du Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (L.D.S.M.M), unité associée au C.N.R.S. (U.A.801) dirigé par Monsieur le Professeur J.Lefebvre.

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

Je remercie également Monsieur le Professeur J.-P.E. Grolier, Directeur du Laboratoire de Thermodynamique et Génie Chimique, qui m'a fait l'honneur d'avoir accepté de juger ce travail et pour sa présidence dans le jury de thèse. Qu'il soit assuré de ma respectueuse considération.

Monsieur D. Guillon, Directeur de Recherche au C.N.R.S., me fait beaucoup d'honneur en acceptant de juger ce mémoire. Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de mon plus grand respect.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur le Professeur N. Isaert, de m'avoir accepté dans son équipe de recherche. Je le remercie beaucoup pour les discussions positives qui m'ont permis d'aller de l'avant avec enthousiasme, c'est donc un plaisir de l'avoir comme membre de jury.

Je suis également très honoré de compter Monsieur le Professeur M. Descamps, parmi les membres du jury de cette thèse. Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma reconnaissance.

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

J'ai trouvé en Monsieur J.M. Deslandes un collaborateur ingénieux et dévoué, c'est un plaisir de lui dire merci pour l'aide efficace qu'il m'a fournie et qu'il continue à fournir à tous les membres de notre équipe de recherche.

Je voudrais témoigner ici de mon amitié envers tous les membres du Laboratoire et les remercier de leur aide et pour l'agréable ambiance qu'ils ont su créer.

Mes remerciements vont également à Brigitte, Catherine, et Sylvie pour leur travail de dactylographie et pour leur gentillesse, ainsi qu'à Monsieur S. Fauquemberg qui s'est chargé du tirage et de la confection.

Je remercie Monsieur Max pour la mise au propre des courbes.

TITRE

"INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LES
COMPORTEMENTS DE PHASES DE
MESOGENES PURS OU EN MELANGES
BINAIRES"

Sommaire

INTRODUCTION

CHAPITRE I

THERMODYNAMIQUE DES CRISTAUX LIQUIDES

1 - MESOGENES ET MESOPHASES

- 1 - 1. Phases nématique et cholestérique
- 1 - 2. Phases smectiques

2 - SEQUENCES DE PHASE

- 2 - 1. Séquences de phase
 - 2 - 1.1. Séquence normale
 - 2 - 1.2. Séquence inverse et séquence rentrante
- 2 - 2. Aspect moléculaire et séquences de phase
- 2 - 3. Diagrammes de phase

3 - TRANSITIONS DE PHASE DANS LES CRISTAUX LIQUIDES

- 3 - 1. Transition de phase
 - 3 - 1.1. Classification
 - 3 - 1.2. Aspect thermodynamique
- 3 - 2. Transitions des mésogènes calamitiques
 - 3 - 2.1. Nature des transitions
 - 3 - 2.2. Phénomènes critiques
 - 3 - 2.2. a) Point critique
 - 3 - 2.2. b) Point tricritique
 - 3 - 2.2. c) Point multicritique
 - 3 - 2.2. d) Autres points singuliers

4 - CONCLUSION

Références du chapitre I

CHAPITRE II

DESCRIPTION DE QUELQUES DIAGRAMMES DE PHASE ISOTHERMES PRESSION-COMPOSITION DE MÉLANGES BINAIRES DE COMPOSES MESOMORPHES

1 - CADRE GENERAL DES ETUDES DES DIAGRAMMES DE PHASE MESOGENES

- 1 - 1. Diagramme de phase Pression - Température
- 1 - 2. Diagramme de phase Température - Composition
- 1 - 3. Objectif de l'étude théorique

2 - THERMODYNAMIQUE DES SYSTEMES BINAIRES

- 2 - 1. Energie de Gibbs du mélange
- 2 - 2. Potentiel chimique des constituants dans le mélange
- 2 - 3. Conditions d'équilibre de deux phases d'un mélange
- 2 - 4. Approches thermodynamiques des diagrammes de phase de mélanges binaires
 - 2 - 4.1. Approche thermodynamique
 - 2 - 4.2. Approche par l'énergie de Gibbs
- 2 - 5. Variation de volume et variation du potentiel chimique

3 - DIAGRAMMES DE PHASE ISOTHERMES DE MELANGES BINAIRES DE MESOGENES FORMANT DES SOLUTIONS PARFAITES

- 3 - 1. Relations thermodynamiques pour les transformations isothermes de mélanges de solutions parfaites
- 3 - 2. Dissolution des cristaux d'un des constituants pur dans une mésophase
- 3 - 3. Equilibre de deux solutions parfaites
- 3 - 4. Diagramme de phase isotherme quand seul l'un des constituants présente une mésophase stable

- 3 - 4.1. Diagrammes hypo et hypermésogénique
- 3 - 4.2. Caractéristiques de la transition virtuelle cristal - liquide du mésogène
- 3 - 4.3. Caractéristiques des transitions virtuelles du composé non-mésogène
 - 3 - 4.3. a) Relations de conservation
 - 3 - 4.3. b) Cas d'une seule transition virtuelle
 - 3 - 4.3. c) Cas de deux transitions virtuelles

3 - 5. Conclusion

4 - DIAGRAMME DE PHASE ISOTHERME DE MELANGES BINAIRES DE MESOGENES FORMANT DES SOLUTIONS REGULIERES

- 4 - 1. Choix de l'approche thermodynamique
- 4 - 2. Courbes d'équilibre dans les diagrammes isothermes
- 4 - 3. Dépendance en température des coordonnées de l'azéotrope
- 4 - 4. Conclusion

5 - DIAGRAMMES DE PHASE ISOTHERMES DE MELANGES BINAIRES A MESOGENES PRESENTANT LE PHENOMENE DE RENTRANCE

- 5 - 1. Variation du potentiel chimique d'un constituant présentant une séquence rentrante à température donnée
- 5 - 2. Description de la rentrance dans un diagramme isotherme dans le cadre des solutions parfaites
 - 5 - 2.1. Hypothèses de calcul
 - 5 - 2.2. Seul un des deux constituants présente la séquence $\beta - \alpha - \beta_{re}$
 - 5 - 2.3. Les deux constituants présentent une séquence rentrante, à la même température
- 5 - 3. Description de la rentrance dans un diagramme isotherme dans le cadre de solutions non-parfaites
 - 5 - 3.1. Hypothèses
 - 5 - 3.2. Solutions régulières
 - 5 - 3.3. Solutions à volume d'excès non nul
- 5 - 4. Conclusion

6 - AUTRES DIAGRAMMES

7 - CONCLUSION

Références du chapitre II

CHAPITRE III

ETUDES EXPÉRIMENTALES DE QUELQUES POINTS MULTICRITIQUES

1 - OBJECTIF DES ETUDES EXPERIMENTALES

- 1 - 1. Cadre général des études des comportements critiques des mésogènes
- 1 - 2. Comportement multicritique
- 1 - 3. Comportement rentrant

2 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'ANALYSE

3 - ETUDES SOUS PRESSION DE MESOGENES PRESENTANT DES PHASES T.G.B

- 3 - 1. Choix de la série et des homologues
- 3 - 2. Résultats
 - 3 - 2.1. Conditions expérimentales
 - 3 - 2.2. Homologue $n = 10$
 - 3 - 2.3. Homologue $n = 11$
- 3 - 3. Discussion
 - 3 - 3.1. Diagrammes Pression - Température et données thermodynamiques
 - 3 - 3.2. Comportements critiques
 - 3 - 3.3. Incertitudes expérimentales
- 3 - 4. Conclusion

4 - ETUDES DE MESOGENES PRESENTANT DES SEQUENCES RENTRANTES

4 - 1. Choix des composés

4 - 2. Analyse thermomicroscopique des mélanges binaires

4 - 2.1. Résultats

4 - 2.2. Discussion

4 - 3. Analyse piézothermique du composé C₈BCBOP

4 - 3.1. Résultats

4 - 3.2. Discussion

4 - 4. Conclusion

5 - CONCLUSION

Références du chapitre III

CONCLUSION

ANNEXES

1 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'ANALYSE

1 - Analyse thermobarométrique isochore

1-1. Principe

1-2. Analyseur thermobarométrique isochore

1-3. Avantages et limitations de l'analyse thermobarométrique

2 - Analyse piézothermique

2-1. Principe

2-2. Mesures piézothermiques

2-3. Analyseur piézothermique

2-4. Avantages de l'analyse piézothermique

3 - Analyse thermomicroscopique

3-1. Principe

3-2. Dispositif expérimental

2 - PUBLICATIONS ISSUES DU MEMOIRE DE THESE

Article 1 : First observation of a $S_C^* - S_A - TGB_A$ multicritical point in a pure-compounds.

J. Therm. Anal., accepté.

Article 2 : Reentrant behaviour in Pressure - Composition phase diagrams of liquid - crystals.

Soumis à Thermochemica acta.

INTRODUCTION

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

Ces états de la matière intermédiaires entre les solides et les liquides, appelés aujourd'hui mésophases, sont obtenus, dans l'immense majorité des cas, à partir de composés - mésogènes - organiques dont les molécules ont la forme de bâtonnets (calamitiques) [6]. C'est dans cette catégorie d'états qu'il faut aussi classer les phases obtenues à partir de molécules en forme de disques plats observées pour la première fois en 1977 par S. Chandrasekhar [7] et qualifiées de discotiques [6]. Il en est de même des mésophases obtenues en 1989 à partir de molécules en forme de cône (pyramidique) [8], de phasmes (phasmides) [9] ou en 1986 à partir de molécules bifourchues [10]. Pour les différents cas présentés précédemment, les mésogènes comportent, de façon générale, une partie centrale rigide - constituée essentiellement de noyaux benzéniques - et de chaînes latérales flexibles - souvent constituées de chaînes paraffiniques -. Certains polymères génèrent aussi des phases optiquement anisotropes qui s'identifient à des mésophases connues ; ainsi des polymères mésomorphes ont été obtenus à partir de polymères linéaires (ou à chaînes principales) [11, 12] dont les macromolécules sont constituées de groupement mésogènes calamitiques. Lorsque ces groupements mésogènes sont fixés comme des chaînes latérales à la chaîne principale du polymère, les polymères mésomorphes sont spécifiés à chaîne latérales [11, 13, 14].

De façon générale, les mésophases sont qualifiées de lyotropes lorsqu'elles sont obtenues à partir de certains corps en mélange avec un solvant ; elles sont dénommées ergotropes [15] si elles sont obtenues par variation d'un paramètre physique tel que la température, la pression ou la composition. Quand elles sont obtenues par variation de température, les mésophases sont plus précisément dites thermotropes ; les travaux de synthèse et d'élaboration de nouveaux composés mésogènes, effectués ces vingt dernières années ont permis de définir les critères les plus importants qui régissent la formation de différentes mésophases, et ont conduit à l'obtention de nombreuses nouvelles mésophases, de riches polymorphismes mésomorphes, de séquences de phase (succession de

phases en fonction de la température) et de comportements thermodynamiques originaux [15] (comme la réapparition à basse température d'une phase stable à haute température : rentrance).

Ainsi, par exemple, dans le cas des mésogènes calamitiques thermotropes, les études structurales ont permis de mettre en évidence une grande diversité de mésophases dont les plus connues sont les phases nématiques, cholestériques et smectiques. Dans certaines phases smectiques, dont la structure est lamellaire, des arrangements des molécules de type monocouche, bicouche ou partiellement bicouche ont été mis en évidence. Récemment, deux nouvelles phases smectiques notées TGB (de Twist Grain Boundary) ont également été observées dans des mésogènes à molécules chirales [16, 17].

De façon générale, les transitions faisant intervenir des mésophases peuvent être soit du premier ordre (ou faiblement du premier ordre) soit du second ordre. Elles peuvent aussi être de type vitreux quand une mésophase est obtenue, pour certains polymères mésomorphes, à partir d'un état vitreux correspondant à une mésophase gelée [13]. Il est cependant possible, pour un système mésomorphe, qu'une transition de phase puisse changer de nature sous l'influence d'une variable thermodynamique (telle que la pression ou la composition). Les études thermodynamiques expérimentales entreprises dans le but de comprendre le comportement de phases et des transitions entre mésophases, sous l'influence des paramètres thermodynamiques, ont permis de dégager pour les cristaux liquides, un nombre considérable de diagrammes de phase. Les courbes de stabilité des phases dans ces diagrammes présentent souvent des formes simples et assez habituelles.

Cependant, elles peuvent parfois avoir des topologies particulières conduisant à l'observation de comportements singuliers tels que l'existence de points triples ou multicritiques liés à l'apparition ou la disparition de mésophases, ou du phénomènes de rentrance. Ces études n'ont cependant pas levé certaines ambiguïtés quant à la nature de certaines transitions qui sont sujettes à des discussions très controversées depuis plus de dix ans, telles que certaines transitions entre phases smectiques de type monocouche et partiellement bicouche et phase nématique rentrante.

Malgré le rôle très important que peut jouer le paramètre pression dans la compréhension des comportements de phases (points critiques-rentrance), peu d'études sous pression de ces comportements originaux ont été entreprises ; ainsi,

par exemple, aucune étude expérimentale ne concerne les points multicritiques sous pression faisant apparaître des nouvelles phases TGB ou à la fois des phases nématiques rentrantes, smectiques monocouches et partiellement bicouches.

Parallèlement, des études théoriques ont été menées d'une part pour rendre compte des différentes allures des diagrammes de phase déterminés expérimentalement et, d'autre part, pour prévoir d'autres formes de diagrammes non encore observées. Ainsi, plusieurs diagrammes Pression-Température [18, 21] et de nombreux diagrammes Température-Composition [18, 22, 28] ont été calculés. Cependant, aucune étude systématique conjuguant les variables Pression et Composition n'a été entreprise, à ce jour, pour prévoir le comportement des mésophases dans les diagrammes isothermes Pression-Composition.

Les études présentées ci-dessous s'inscrivent donc dans le cadre général d'une meilleure compréhension du comportement de phases de mésogènes purs ou en mélanges binaires sous l'influence de la pression. Nous avons entrepris, par l'introduction du paramètre pression, d'une part des études prédictives de quelques diagrammes isothermes Pression-Composition de mélanges binaires de mésogènes et, d'autre part, des études expérimentales dans le but d'apporter une contribution à la mise en évidence et la compréhension des comportements multicritiques et du phénomène de rentrance.

Un rappel des connaissances sur les mésophases et la thermodynamique des transitions de phases dans les mésogènes (chapitre I) permet d'introduire la terminologie utilisée ultérieurement. Le chapitre II est consacré au calcul des diagrammes de phase isothermes Pression-Composition de mélanges binaires de mésogènes. Enfin, dans le chapitre III, sont présentés les résultats expérimentaux concernant les études sous pression de différents mésogènes susceptibles de présenter dans leurs diagrammes de phase Pression-Température des comportements multicritiques et/ou un phénomène de rentrance.

Remarques :

- Les références sont numérotées de façon indépendante pour chaque partie y compris pour l'introduction et l'annexe, et regroupées à la fin de celles-ci.
- La numérotation des Figures et Tableaux est indiquée par un chiffre romain correspondant au numéro du chapitre suivi d'un chiffre arabe.

Références de l'introduction

- [1] R. Virchow
Virchows Archiv 6 (1854) 571
- [2] F. Reinitzer
Monatsh. Chem. 9 (1888) 421
- [3] O. Lehmann
Ann. der Phys. 307 (1900) 649
- [4] G. Friedel
Ann. der Phys. 18 (1922) 273
- [5] H. Kelker
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 21 (1973) 1
- [6] J. Billard, J. C. Dubois, Nguyen Huu Tinh, A. Zann
Now. J. de Chim. 2 (1978) 535
- [7] S. Chandasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Seresh
Pramana 9 (1977) 471
- [8] H. Zimmermann, R. Poupko, Z. Luz, J. Billard
Z. f. Naturforsch 40 a (1985) 149
- [9] J. Malthète, A.M. Levelut, Nguyen Huu Tinh, C. Destrade,
A.M. Levelut, J. Phys. Lett. 46 (1985) 875
- [10] Nguyen Huu Tinh, C. Destrade, A. M. Levelut, J. Malthète
J. Phys. 47 (1986) 553
- [11] C. Lahmamssi
Thèse, Lille I (1992)

- [12] M. G. Dobb, J.E. Mc Intyre
Liquid Crystal Polymer II/III, Berlin, Heidelberg, New-York, Springer Verlag
(1984) 61

- [13] H. Finkelmann, G. Rehage
Liquid Crystal Polymer II/III, Berlin, Heidelberg, New-York, Springer Verlag
(1984) 99

- [14] V. P. Schibaev, N. A. Plate
Liquid Crystal Polymer II/III, Berlin, Heidelberg, New-York, Springer Verlag
(1984) 172

- [15] J. M. Buisine
Therm. and Continuum Mech. (A paraître)

- [16] J. W. Goodby, M. A. Wangh, S. M. Stein, E. Chin, R. Pindak, J. S. Patel
Nature 337 (1989) 449

- [17] Nguyen Huu Tinh, A. Bouchta, L. Navailles, P. Barois, N. Isaert, R. J. Twieg,
A. Maaroufi, C. Destrade
J. Phys. II France 2 (1992) 1889

- [18] J. Billard
Proc. Int. Liquid Crystals Conf., Bangalore, Heyden, London, (1980) 155

- [19] D. D. Klug, E. Whalley
J. Chem. Phys., 71 (1979) 1874

- [20] N. A. Clark
J. de Phys. C₃, 40 (1979) 345

- [21] A. Anakkar
Thèse, Lille I (1990)

- [22] M. Domon, J. Billard
Pramâna, Suppl. No.1 (1975) 131

- [23] G. R. Van Hecke
J. of Phys. Chem., 83 (1979) 2344

- [24] G. R. Van Heck, T. S. Cantu, M. Domon, J. Billard
J. of Phys. Chem., 84 (1980) 26

- [25] G. R. Van Heck, T. S. Cantu, M. Domon, J. Billard
J. of Phys. Chem., 89 (1985) 2058

- [26] W. H. de Jeu, L. Longa
J. Chem. Phys., 84 (1986) 6410

- [27] G. Illian, H. Knepe, F. Schneider
Liq. Cryst., 4 (1989) 643

- [28] J. F. Marko, J. O. Indekeu, A. N. Berker
Phys. Rev. A., 39 (1989) 4201

CHAPITRE I

THERMODYNAMIQUE DES CRISTAUX LIQUIDES

Outre d'introduire la terminologie particulière aux cristaux liquides, l'objet de ce chapitre est, d'une part, de décrire brièvement les structures des mésophases dont il sera question ultérieurement et, d'autre part, de présenter quelques notions générales du point de vue thermodynamique sur les changements de phase dans les mésogènes.

1 - MESOGÈNES ET MESOPHASES

Cette présentation générale sera limitée au cas des mésophases thermotropes obtenues uniquement à partir de mésogènes à molécules calamitiques, en distinguant les systèmes constitués de molécules chirales, (le cas où les molécules contiennent au moins un carbone asymétrique) des systèmes constitués de molécules non chirales.

Pour de tels systèmes, les analyses structurales effectuées ont révélé l'existence d'une grande diversité de mésophases qui peuvent être classées en deux catégories : les phases nématiques (cholestériques) et les phases smectiques.

1 - 1. Phases Nématique et Cholestérique

Dans la phase nématique (N), les molécules n'ont aucun ordre de position à longue distance. Néanmoins du fait de leur forme allongée, elles présentent une certaine orientation moyenne bien définie qui est la même en tout point de l'espace et qui est usuellement caractérisée par un vecteur unitaire \vec{n} appelé directeur. Lorsque la molécule est chirale, la phase nématique est spontanément torsadée ; elle est dénommée cholestérique (N*). Dans la phase cholestérique l'orientation du directeur tourne régulièrement autour d'un axe perpendiculaire à la direction d'allongement des molécules. Dans chaque plan perpendiculaire à cet axe, les molécules ont donc la même orientation moyenne qui tourne quand on se déplace le long de l'axe (Figure I-1. a et b). Le pas de cette structure hélicoïdale P_{N^*} est défini pour une rotation de 2π des molécules.

Lors du refroidissement de certains mésogènes chiraux à partir de la phase liquide isotrope, il apparaît, avant la phase N* une ou plusieurs phase isotropes "bleues" (B.P.). Leur plage d'existence en température n'est que de quelques degrés [1] ; leurs structures ne sont pas encore parfaitement élucidées.

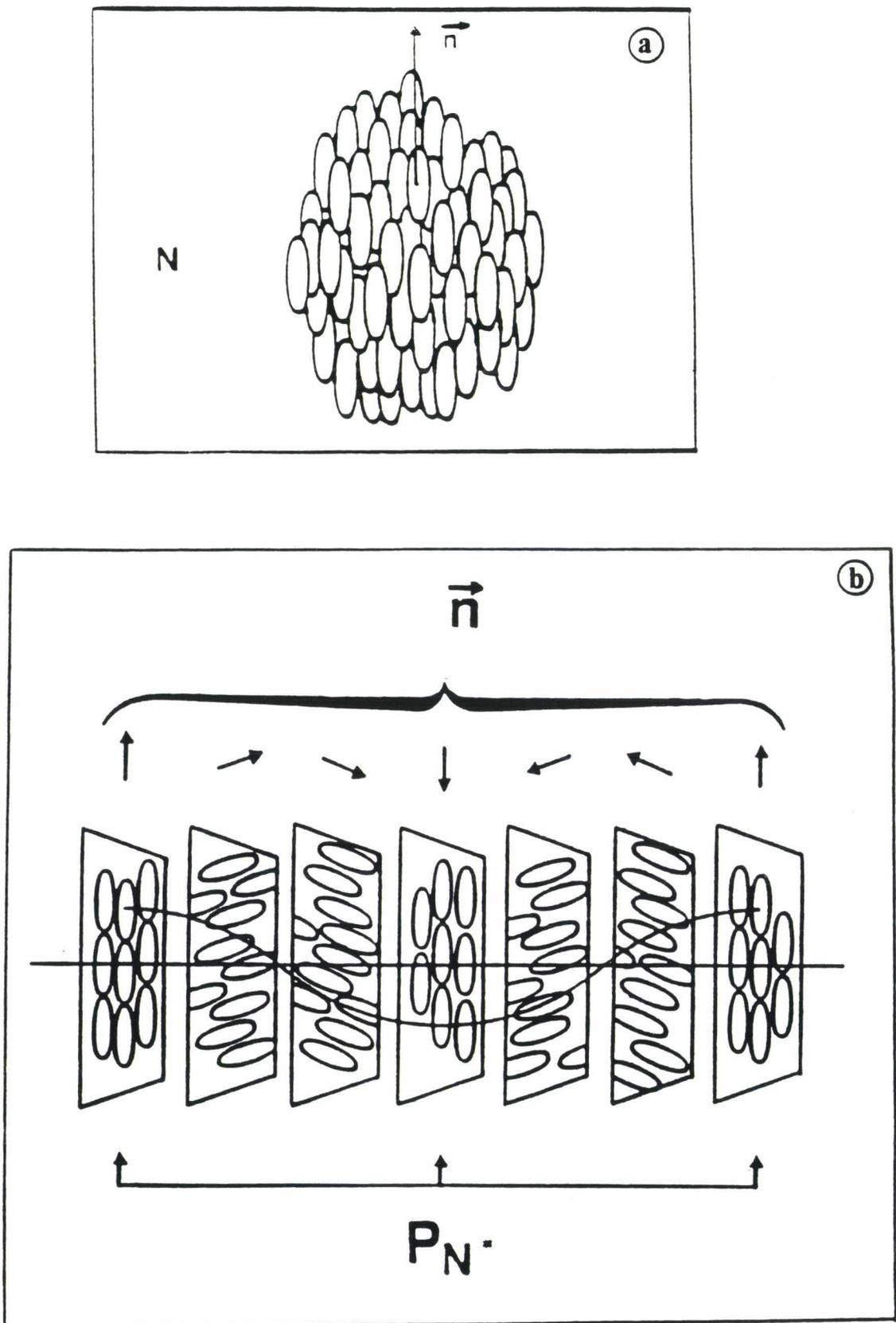


Figure I - 1 : Représentation schématique des structures des mésophases
(a) Nématique (N) et (b) cholestérique (N^*).

1 - 2. Phases Smectiques

Dans toutes les phases smectiques de structures connues (notées S et indicées de A à O), les molécules s'ordonnent sauf pour les phases S_D [2] en strates parallèles et équidistantes. Les diverses phases smectiques se distinguent entre elles par l'arrangement des molécules dans les strates et par leur orientation par rapport aux strates. Dans les mésophases stratifiées inclinées de molécules chirales, les structures présentent une torsion autour d'un axe perpendiculaire aux strates [3]. Dans les phases smectique A (S_A) et smectique C (S_C) - dont il sera question ultérieurement - les centres de masse des molécules sont répartis sans ordre dans des couches parallèles et équidistantes ; le grand axe des molécules est perpendiculaire aux couches en phase S_A mais la direction moyenne d'allongement des molécules est inclinée par rapport à la normale aux couches en phase S_C (Figure I-2. a et b).

Quand la molécule est chirale, la phase S_C fait place à la phase smectique C torse (S_C^*) qui possède alors, une structure hélicoïdale (Figure I-2. c) correspondant à une rotation des molécules le long d'un axe perpendiculaire aux strates.

Cette phase est ferroélectrique car elle présente localement une polarisation spontanée perpendiculaire au plan d'inclinaison des molécules. Cette polarisation décrit aussi une hélice autour de l'axe hélicoïdale et la polarisation macroscopique moyenne est nulle. La polarisation spontanée apparaîtra donc que si l'on empêche la formation de l'hélice (par l'application d'un champ électrique ou en imposant des contraintes aux surfaces).

Dans le cas de molécules polaires, un polymorphisme S_A et S_C correspondant à l'appariement - ou le non appariement - de couches de molécules, a été mis évidence ; l'arrangement des molécules en couches peut alors être respectivement de type monocouche (indice 1), bicouche (indice 2), partiellement bicouche (indice d) et bidimensionnel (indice \sim) [4].

Récemment, de nouvelles phases smectiques appelées phases TGB (Twist Grain Boundary) ont été observées dans des systèmes à molécules chirales [5 - 12]. La phase smectique A chirale (TGBA ou S_A^*) prédite par Renn et Lubensky [13] a été observée et identifiée pour la première fois en 1989 par Goodby et al. [5, 6]. Dans la phase TGB_A les molécules s'ordonnent en couches smectiques, ces blocs S_A tournent autour d'un axe perpendiculaire au grand axe des molécules et parallèle aux plans des couches formant ainsi une

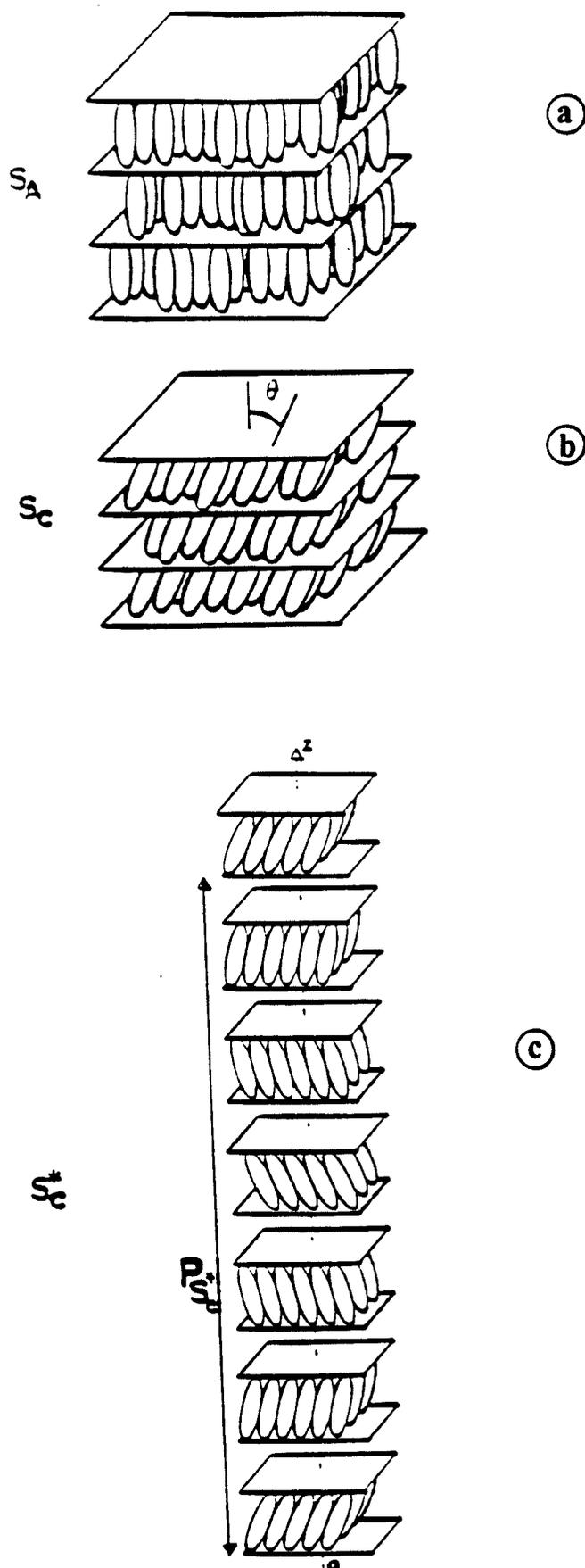


Figure I - 2 : Représentation schématique des structures des mésophases

- (a) Smectique A (SA),
- (b) Smectique C (SC) et
- (c) Smectique C torse (SC*).

structure hélicoïdale [14]. Très récemment, Renn [15] a prédit l'existence de deux phases TGB tiltées : TGB_C et TGB_C^* où respectivement les blocs de couches S_C et S_C^* présentent la même structure hélicoïdale que la phase TGB_A (Figure I-3). A ce jour, seule la phase TGB_C a été observée [11]. La phase TGB_C peut être ferroélectrique si l'axe hélicoïdale est orienté perpendiculairement aux plans d'inclinaison des molécules dans les couches smectiques.

2 - SEQUENCES DE PHASE ET DIAGRAMMES DE PHASE.

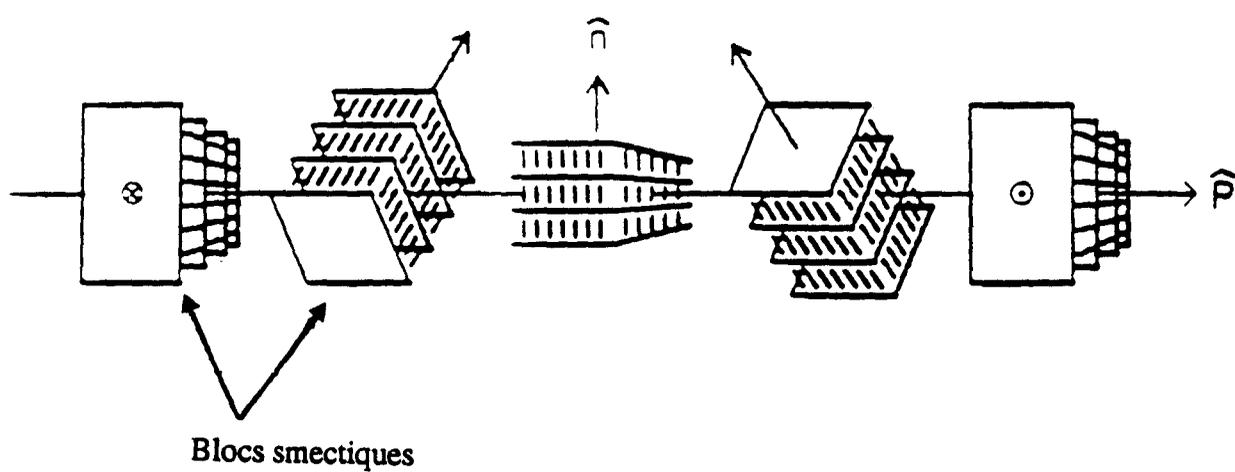
Les résultats apportés d'une part par les travaux de synthèse dûs à l'élaboration de composés originaux et d'autre part par des études thermodynamiques à partir de diagrammes de phase Pression-Température de composés purs ou de mélanges ou de diagrammes isobares de mélanges binaires, ont permis de mettre en évidence diverses successions de phases (séquences de phase) et de les corrélérer aux paramètres thermodynamiques utilisés et à l'aspect moléculaire des mésogènes.

2 - 1. Séquences de phase

2 - 1. 1. Séquence normale

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

Par ailleurs, l'étude expérimentale des transitions de phases a montré qu'une transition d'une phase haute température vers une phase basse température s'accompagne le plus souvent d'une perte d'un certain nombre d'invariants de symétrie correspondant à un gain d'ordre à longue distance. Ce comportement se traduit par un ordre de succession habituel des mésophases appelé séquence normale. Dans le cas des mésogènes calamitiques, la succession des phases en fonction de la température croissante dans une séquence normale sera :



*Figure I-3 : Représentation schématique des structures des phases TGB.
Dans les blocs, l'ordre en couche smectique peut correspondre à
une structure S_A , S_C ou S_C^* .*

i) pour les molécules achirales [16, 17]

K - S - N - I

ii) pour les molécules chirales [15]

K - S* - TGB - N* - BP - I

(K : Phase cristalline, I : Phase liquide isotrope).

Dans ces séquences de phases toutes les phases ne sont pas nécessairement observables et, quand un polymorphisme smectique existe, les éléments de symétrie des phases successives augmentent avec la température.

2 - 1.2. Séquence inverse et séquence rentrante

Il a été montré, dans le domaine de la physique de la matière condensée [18, 19, 20] que parfois symétrie ou ordre à longue distance et entropie ou ordre global ne vont pas toujours de pair. En effet, il arrive parfois qu'en diminuant la température, donc l'entropie, un changement de phase corresponde à une perte d'ordre à longue distance. Ce phénomène d'inversion de symétrie conduit à une séquence de phase "inverse". Pour les mésogènes calamitiques, il a été observé les séquences de phases inverses suivantes :

K S_G S_F S_B S_C S_A NI [16,21]

(où l'inversion est due à la position de la phase S_F moins ordonnée que la phase S_B [22]),

K N S_A I
K S_F S_C N S_A I [16,23]

Quand le phénomène d'inversion de symétrie conduit à la réapparition d'une phase déjà existante à plus haute température, il apparaît une séquence de phase "rentrante".

Actuellement, pour les mésogènes calamitiques, en omettant le polymorphisme dû à l'appariement des couches de molécules, les phases rentrantes connues sont de types nématique, cholestérique, smectique A et C. Plusieurs exemples de séquences rentrantes observées sous la pression atmosphérique sur des corps purs ou dans des mélanges binaires, sont répertoriés ci-dessous [24] :

pour les corps purs

K	N	S _{Ad}	N	I						
K	S _{A1}	N	S _{Ad}	N	I					
K	N	S _C	S _{Ad}	N	I					
K	S _E	S _B	N	S _{Ad}	N	I				
K	S _H	S _F	S _C	N	S _{Ad}	N	I			
K	S _{C2}	S _{A2}	S _C	S _{A1}	N	S _{Ad}	N	S _{Ad}	N	I
K	N*	S _A	N*	I						
K	S _A	N*	S _A	N*	I					

pour les mélanges binaires

K	S _C	N	S _A	N	I				
K	S _A	N	S _C	S _A	N	I			
K	S _B	S _C [~]	N	S _A	N	I			
K	S _C	N	S _C	S _A	N	I			
K	S _{C2}	S _C [~]	S _{A1}	N	S _{Ad}	N	I		

ont été observées dans des mélanges binaires les séquences rentrantes suivantes [25]:

K	S _C	S ₀	S _C	I	
K	S _C	S ₀	S _C	S _A	I

2 - 2. Aspect moléculaire et séquences de phase

Pour les mésogènes calamitiques, il a été montré que les propriétés mésomorphes sont reliées à la structure moléculaire. Ainsi, la nature et la polarité des groupements terminaux, la longueur et la nature des chaînes aliphatiques, la nature et le sens des dipôles permanents présents dans la partie rigide des molécules et la taille du coeur jouent un rôle très important dans l'apparition des différents types de séquences de phases [18].

Pour une série chimique donnée, l'influence de la longueur de la chaîne aliphatique sur les domaines de stabilité en température des mésophases a été largement étudiée [16, 17, 25, 26]. L'allongement de la chaîne flexible se traduit

généralement par la disparition de la phase nématique (ou cholestérique) au profit des phases smectiques. Par ailleurs, il semble que l'existence d'un polymorphisme smectique (S_A ou S_C) dans une séquence de phase est fondamentalement liée à la présence de groupements fortement polaires (CN ou NO_2) en tête de molécules [4].

Les études physico-chimiques systématiquement entreprises par plusieurs équipes de recherche depuis la découverte de la nouvelle phase smectique A^* chirale (TGB_A) par Goodby et al. [5, 6], en vue d'élaborer et de caractériser de nouveaux matériaux présentant les nouvelles phases TGB, ont permis de définir quelques aspects moléculaires qui doivent être pris en compte pour l'obtention de ces états. En effet, les phases TGB, dont les caractéristiques structurales sont inhérentes à l'aspect chiral de la molécule, ont été observées pour des systèmes à deux [13] et trois noyaux benzéniques [5 - 12]. Ce coeur aromatique comporte de part et d'autre un groupement latéral flexible et une chaîne chirale. Les résultats découlant de ces premières études montrent que la polarité du groupement qui lie la chaîne chirale au coeur rigide [11, 12] et la longueur de la chaîne latérale flexible [10] ainsi que la longueur de la chaîne paraffinique attachée au centre chirale de la molécule [9] jouent un rôle très important dans la formation des phases TGB.

Les séquences de phases rentrantes ne sont généralement observées que dans les systèmes à molécules fortement polaires comportant un nombre d'atomes de carbone pour la chaîne aliphatique de l'ordre de 3 et 4 si les molécules sont chirales et compris entre 7 et 13 si les molécules sont achirales. Une synthèse des résultats apportés par l'étude des relations entre la structure moléculaire et les divers phénomènes de rentrance observés a été publiée par Nguyen Huu Tinh en 1983 [18].

2 - 3. Diagrammes de phase

Divers diagrammes de phase de corps purs ou de mélanges ont été déterminés et montrent que des variables thermodynamiques telles que la pression et la composition influent sur les domaines de stabilité des mésophases et jouent un rôle tout aussi important que la structure moléculaire dans l'apparition des diverses séquences de phases.

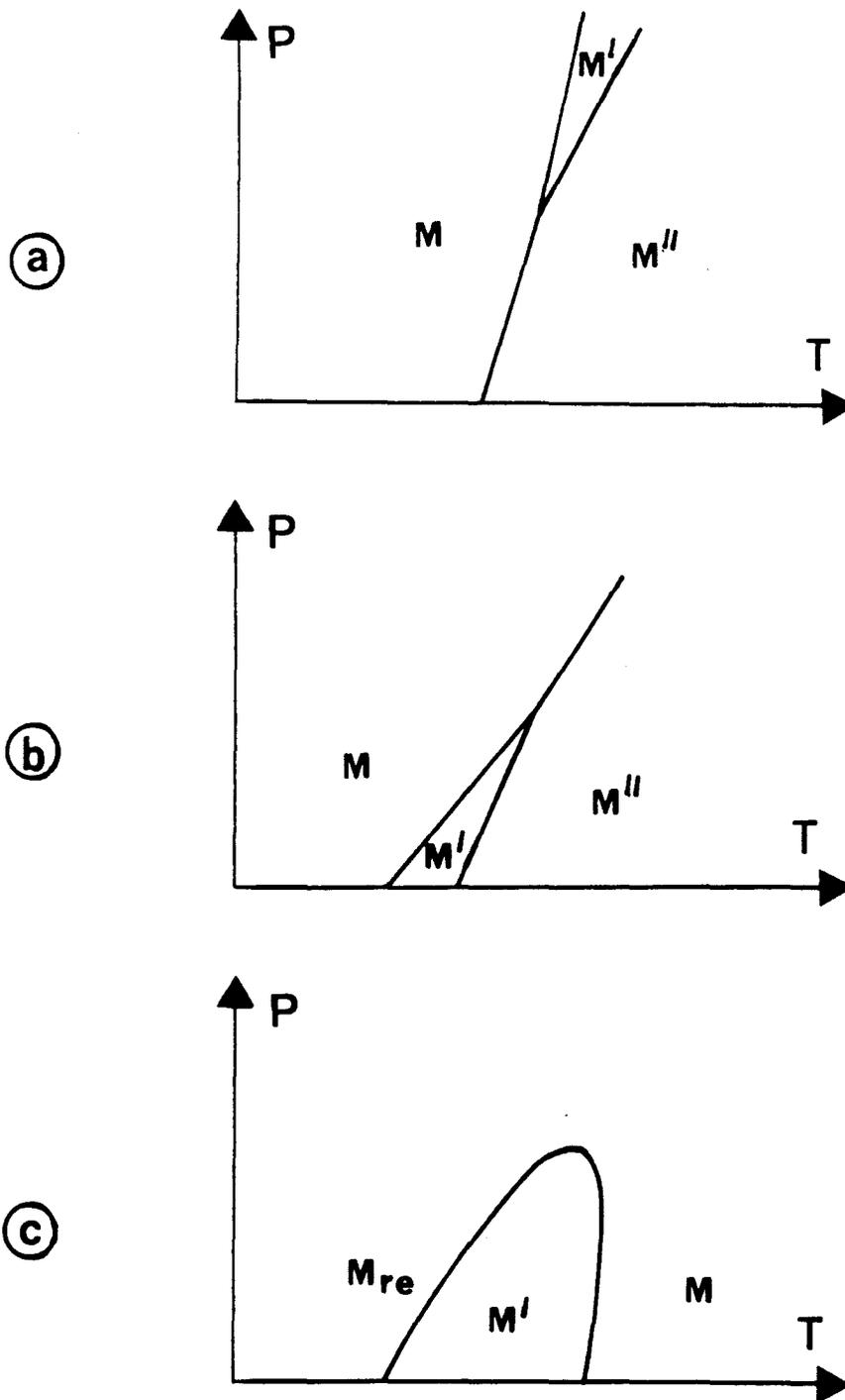


Figure I - 4 : Représentation schématique de diagrammes de phase
Pression - Température expérimentaux de corps purs avec

- a) : une phase M' "induite" par la pression,
- b) : une phase M' "liée" par la pression,
- c) : une phase rentrante M_{re}.

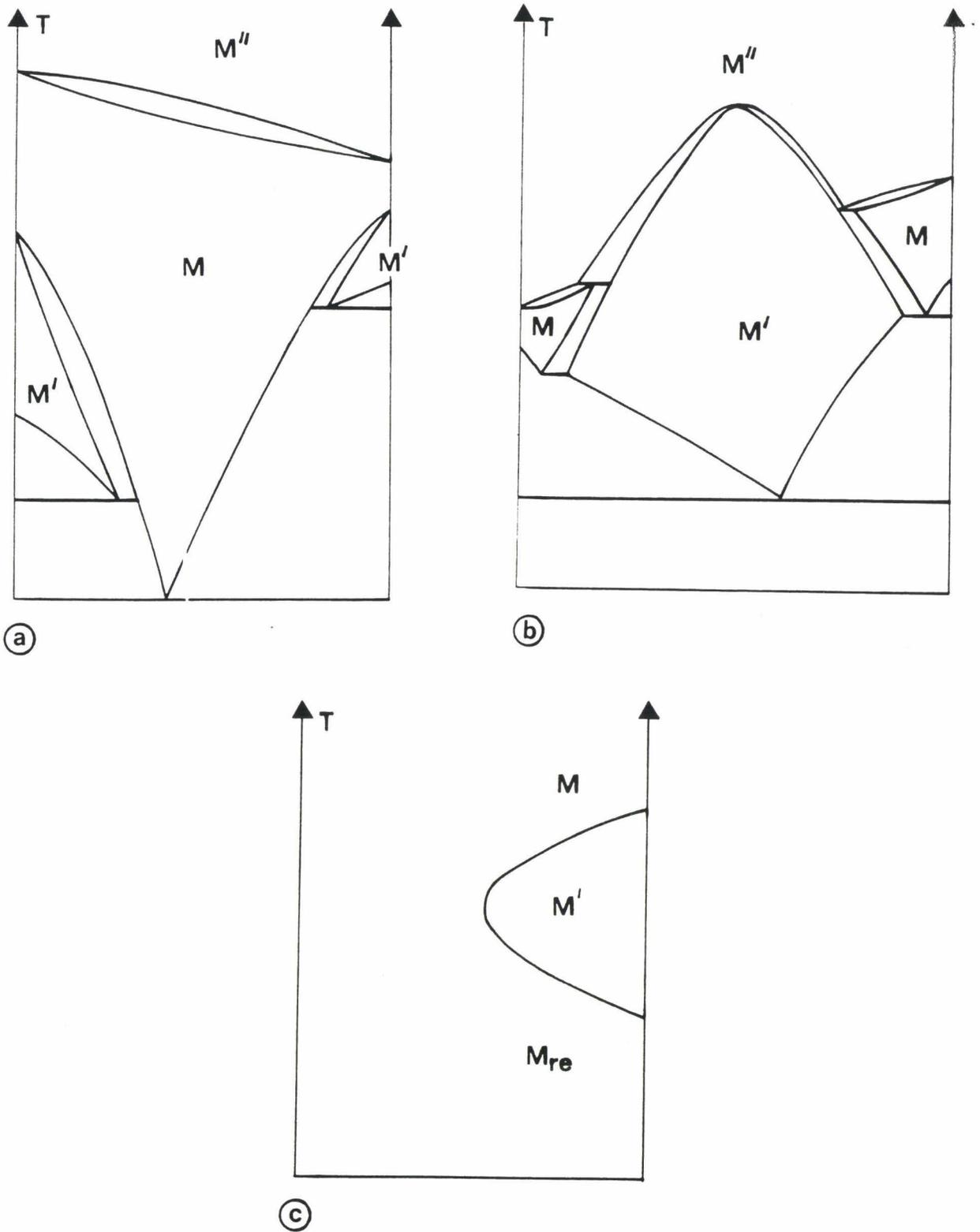


Figure I - 5 : Représentation schématique de diagrammes de phase
Température - Composition expérimentaux de mélanges binaires.

- a) une phase M' "liée" au mélange,
- b) une phase M' "induite" par le mélange,
- c) une phase rentrante M_{re}

Par l'étude des diagrammes de phase Pression - Température de corps purs, il a été montré que l'application de la pression peut augmenter ou réduire les domaines de stabilité en température des mésophases [16, 27, 28, 29]. Ces domaines d'existence peuvent décroître rapidement sous l'effet de la pression conduisant à la disparition de ces états sous haute pression [30, 31, 32, 33]. Il est aussi possible que des mésophases, non existantes sous la pression atmosphérique, puissent apparaître en augmentant la pression [28]. Ces propriétés sont illustrées Figure I - 4 a et b.

De même, l'effet de la composition sur la stabilité et l'apparition ou la disparition des mésophases a été mis en évidence dans plusieurs diagrammes isobares de mélanges Température-Composition [16, 33, 34, 35, 36] (Figure I - 5. a et b).

Tous ces comportements peuvent aussi être observés, sous la pression atmosphérique, dans des composés homologues d'une même série chimique en faisant simplement varier la longueur de la chaîne latérale flexible. Généralement, pour une série chimique, l'étude du composé à molécules longues i) soit à haute pression ii) soit en mélange avec les composés à molécules courtes sous la pression atmosphérique, permet d'observer dans les diagrammes P - T ou T - X toutes les séquences des autres termes de la série. Ainsi, dans le cas des séries chimiques où il apparaît une séquence rentrante S_A-N-S_A-N pour un terme de poids moléculaire moyen, les termes de haut ou bas poids moléculaire ne présentent qu'une séquence S_A-N ; cependant, dans ces deux derniers cas, les températures des transitions S_A-N n'ont pas le même ordre de grandeur [18]. Les diagrammes de phase P-T susceptibles d'être observés expérimentalement pour les différents termes de la série [24] ainsi que la juxtaposition de diagrammes binaires entre composés homologues successifs [4] sont présentés respectivement sur la Figure I - 6 et I - 7.

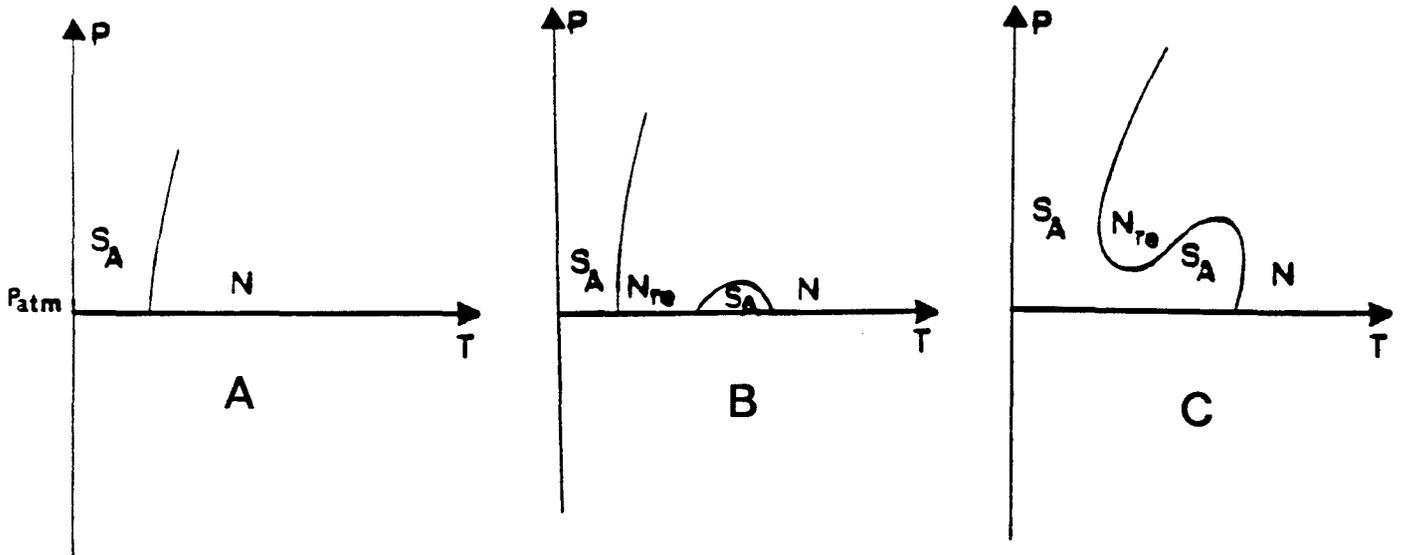


Figure I - 6 : Allures générales des diagrammes de phase P - T prédits pour un :

- Composé A : de bas poids moléculaire.
- Composé B : de poids moléculaire moyen.
- Composé C : de poids moléculaire élevé d'une même série chimique de composés à molécules fortement polaires.

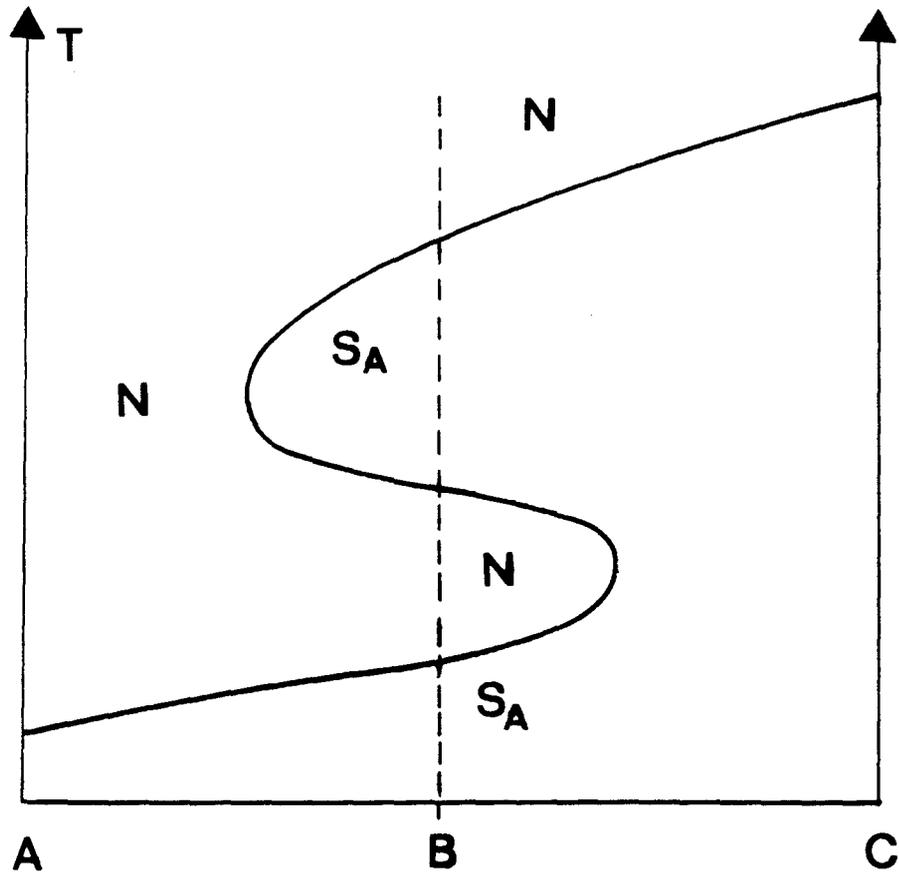


Figure I - 7: *Juxtaposition de deux diagrammes de phase binaires isobares entre trois composés homologues successifs d'une même série chimique de composés à molécules fortement polaires.*

3 - TRANSITIONS DE PHASE DANS LES CRISTAUX LIQUIDES.

Si l'état mésomorphe est caractérisé par la diversité de ses phases, il est aussi le siège de comportements thermodynamiques originaux (phénomènes critiques) liés à la grande variété des transitions de phases rencontrées.

3 - 1. Transition de phase

3 - 1.1. *Classification*

Deux concepts sont généralement utilisés pour classer les transitions de phase.

Une première classification des transitions consiste à utiliser la notion de paramètre d'ordre ; ce dernier, introduit initialement par Landau (1937) [37], permet de distinguer :

i) les transitions s'accompagnant de la disparition de certains éléments de symétrie ; dans ce cas le paramètre d'ordre est nul dans la phase la plus symétrique (en général la phase haute température) et non nul dans la phase la moins symétrique [38]. Le caractère thermodynamique de la transition est défini par l'évolution du paramètre d'ordre à la transition : la transition est dite du premier ordre s'il est discontinu, du deuxième ordre s'il est continu ;

ii) les transitions où il n'y a pas perte d'éléments de symétrie ; en général un paramètre d'ordre ne peut être défini ; ces transitions sont toujours du premier ordre.

Une seconde classification a été proposée par Ehrenfest en 1933 [39]. Celle-ci ne fait intervenir que les potentiels thermodynamiques et leurs dérivées premières ou/ et secondes ; elle permet de définir les transitions de phase du premier ordre comme des changements d'états s'accompagnant de discontinuités des grandeurs dérivées premières du potentiel chimique (Entropie, Volume,...), et les transitions de phase du deuxième ordre comme des changements d'état qui s'accompagnent de discontinuités des dérivées secondes du potentiel chimique (chaleur spécifique, coefficients de dilatation et de compressibilité....).

D'importants effets prétransitionnels peuvent apparaître près d'une transition de phase. Ces effets s'expliquent par la présence de fluctuations

correspondant à des zones de réarrangement des molécules à proximité de la transition ; ils peuvent être assimilés à un phénomène critique caractérisé par une variation thermique de certaines grandeurs obéissant à des lois en puissance de l'écart à la température de transition [40].

Enfin, une transition vitreuse est parfois mise en évidence en réchauffant un échantillon trempé. Cette transformation est caractérisée par une température de transition T_G qui dépend de l'histoire thermique de l'échantillon. Elle est surtout rencontrée dans les polymères cristaux liquides et ne concerne pas les composés qui seront étudiés ultérieurement.

3 - 1.2. Aspect thermodynamique

Sur la Figure I - 8 sont représentées les variations, en fonction de la température, des grandeurs thermodynamiques :

σ : Paramètre d'ordre

G : Enthalpie libre

$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$: Entropie molaire et $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$: Volume molaire

$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right)_{T,P}$: Coefficient de la dilatation thermique isobare.

$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T$: Coefficient de compressibilité isotherme.

$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P$: Chaleur spécifique à pression constante.

pour différents types de transition [16].

Dans le cas des corps purs, les transitions de phase du premier ordre sont alors caractérisées par des variations discontinues de volume molaire ΔV et d'entropie molaire ΔS . Ces deux grandeurs vérifient la relation de Clausius-Clapeyron [41]

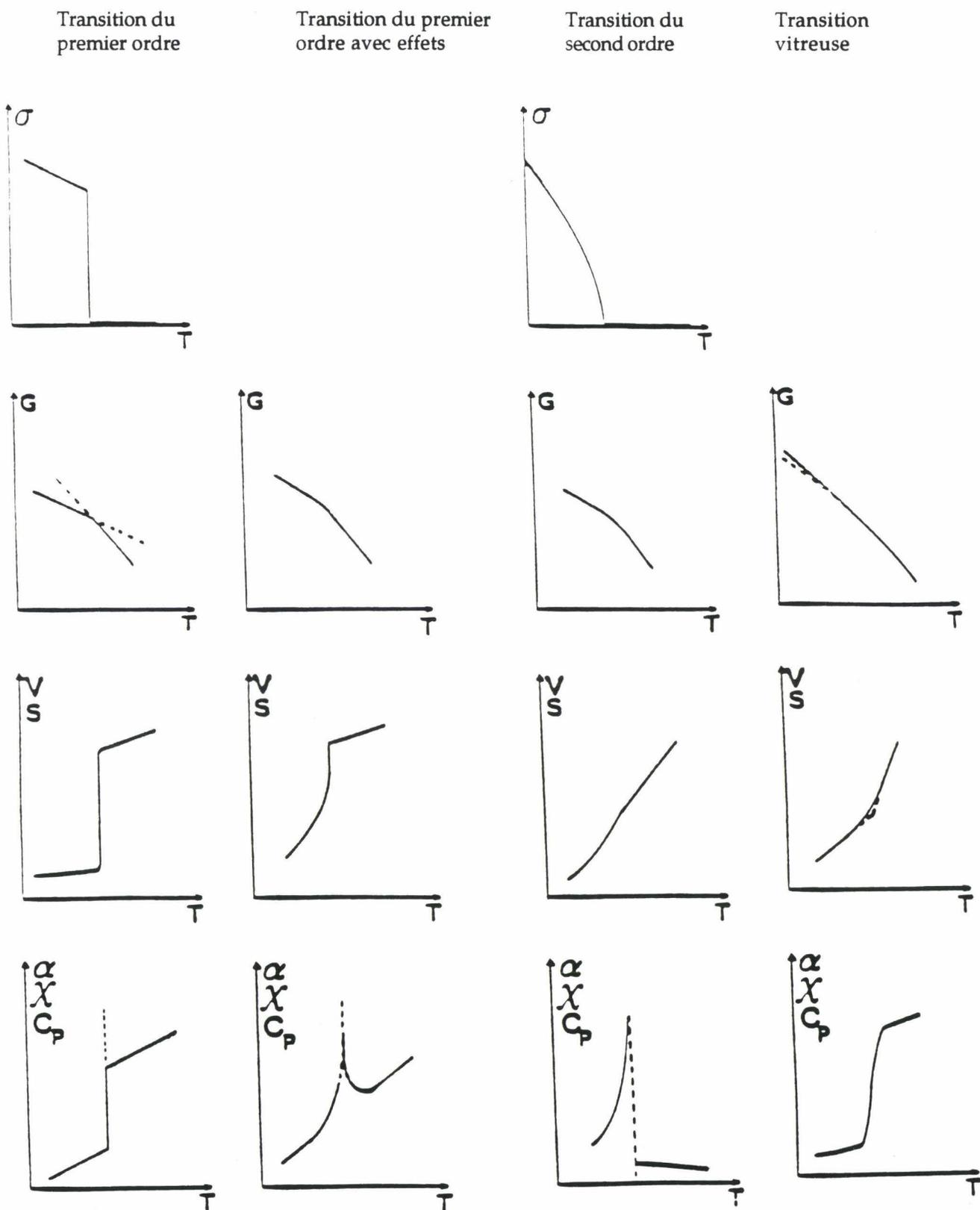


Figure I-8 : Variation, en fonction de la température, des grandeurs thermodynamiques : paramètre d'ordre σ , enthalpie libre G , entropie S , volume V , capacité calorifique C_p , coefficient de compressibilité χ , coefficient de dilatation thermique α , pour différents types de transition.

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{Eq} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

qui définit la dépendance en température, de la pression de transition et représente la pente en tout point de la courbe d'équilibre du diagramme de phase Pression-Température.

Pour les transitions du deuxième ordre, les changements de phase ne s'accompagnent d'aucune variation d'entropie ou de volume, par contre des discontinuités des coefficients thermodynamiques des phases, en particulier C_p , α_p et χ_T sont observables. Dans ce cas, une ligne de transition du deuxième ordre délimite les domaines de stabilité des deux phases dans un diagramme P - T. La pente en tout point de cette ligne de transition est donnée par les relations d'Ehrenfest [42]

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{tr} = \frac{\Delta \alpha_p}{\Delta \chi_T}$$

ou de Keesom [49]

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{tr} = \frac{\Delta C_p}{T_{tr} V_{tr} \Delta \alpha_p}$$

où T_{tr} : Température de transition.

V_{tr} : Volume à la transition.

Dans le cas des mélanges, les relations reliant les variations de pression et de température font intervenir les variations des fractions molaires x des différents constituants dans les différentes phases en équilibre. Ainsi, pour un mélange binaire de deux constituants A et B, pouvant exister sous deux phases 1 et 2 supposées parfaites et présentant des transitions du premier ordre, l'évolution des compositions des deux phases en équilibre en fonction de la température et de la pression est décrite par la loi de distribution de Nernst [43] :

$$d \ln \left(\frac{x_A^2}{x_1^1} \right) = \frac{\Delta H_A}{RT^2} dT - \frac{\Delta V_A}{RT} dP$$

$$d \ln \left(\frac{x_B^2}{x_1^1} \right) = \frac{\Delta H_B}{RT^2} dT - \frac{\Delta V_B}{RT} dP$$

où ΔH_A et ΔH_B , ΔV_A et ΔV_B sont les variations d'enthalpie et de volume molaires des constituants A et B à la transition, R étant la constante des gaz parfaits.

Si les solutions ne sont pas parfaites, la composition x_i^α du constituant i dans la phase α sera remplacée dans les équations ci-dessus par l'activité a_i^α telle que :

$$a_i^\alpha = f_i^\alpha x_i^\alpha$$

où f_i^α est le coefficient d'activité du constituant i.

3 - 2. Transitions des mésogènes calamitiques

3 - 2 .1. *Nature des transitions*

Si aucune ambiguïté n'existe concernant la nature premier ordre des transitions Cristal-Mésophase et Mésophase-Liquide Isotrope, il n'en est pas de même pour les transitions faisant intervenir deux mésophases. En effet, il est parfois très délicat, compte tenu des variations très faibles de certaines grandeurs physiques aux changements de phase et des limitations des méthodes d'analyse thermiques usuelles, de déterminer l'ordre de ces transitions à partir des critères de Landau et d'Ehrenfest.

Généralement, dans le cas des mésogènes calamitiques, les transitions qui apparaissent entre les mésophases sont le plus souvent du premier ordre [26. p34] ; c'est le cas de la transition $S_c - N$ (ou $S_c^* - N^*$) [44]. Cependant, une même transition peut être, selon les composés étudiés, du premier ordre ou du deuxième ordre ; tel est le cas, par exemple, de la transition $S_A - N$ (ou N^*) [40]. D'autres transitions sont du deuxième ordre comme la transition $S_A - S_c$ (ou S_c^*) [44] et certaines transitions entre mésophases très organisées [45].

Pour les mésogènes calamitiques fortement polaires présentant un polymorphisme smectique A, différents types de transitions $S_A - S_A$ ont été mis en évidence. La transition $S_{A_1} - S_{A_2}$ peut être du premier ordre ou du deuxième ordre [46]. L'existence d'une transition $S_{A_d} - S_{A_2}$ du premier ordre a été mise en évidence sur des mélanges binaires et sur des composés homologues d'une même série chimique. La phase S_{A_2} peut aussi évoluer d'une façon continue vers une structure S_{A_d} [47, 48, 49]. La nature très faiblement du premier ordre de la transition $S_{A_d} - S_{A_1}$ a été mise en évidence sur des mélanges binaires [4, 50].

Cependant, des études de miscibilité en mélanges binaires sous la pression atmosphérique ont permis de montrer l'existence d'un domaine monophasé continu entre la phase S_{A_1} et S_{A_d} et une évolution continue des structures des deux phases en fonction de la température tout au long de ce domaine [4, 51]. De plus certains auteurs pensent, en s'appuyant sur différents diagrammes faisant intervenir à la fois la phase S_{A_1} et la phase S_{A_d} , qu'il n'existe pas de réelle transition $S_{A_1} - S_{A_d}$ [4, 52, 53] car il existe toujours un domaine de la phase nématique rentrante qui sépare ces domaines S_{A_d} et S_{A_1} .

Les études calorimétriques qui ont été effectuées sur des homologues appartenant à différentes séries chimiques de composés à molécules chirales présentant les nouvelles phases TGB, ont permis de déterminer la nature de quelques transitions faisant intervenir ces phases. Ainsi, les transitions $S_{C^*} - TGB_C$, $TGB_C - TGB_A$ et $TGB_C - N^*$ peuvent être qualifiées de faiblement du premier ordre [11] ; quant aux transitions $S_{C^*} - TGB_A$, $S_A - TGB_A$ et $TGB_A - N^*$; elles peuvent être soit faiblement du premier ordre soit du second ordre [10, 11, 12].

3 - 2.2. *Phénomènes critiques*

L'étude des diagrammes de phase Pression-Température et Température-Composition, dans le cas des mésogènes calamitiques, montre que souvent la nature d'une transition de phase peut changer sous l'influence de la pression ou de la composition. Ces changements de comportement des transitions conduisent à l'apparition de phénomènes critiques liés à l'existence de points singuliers dans ces diagrammes. L'étude des phénomènes critiques, dans les cristaux liquides, a permis de mettre en évidence trois points singuliers : un point critique, un point tricritique et un point multicritique.

3 - 2.2. a) *Point critique*

Comme pour la transition Liquide-Gaz, une courbe de coexistence de deux phases de même symétrie peut présenter, dans un diagramme de phase, un point limite au delà duquel le passage d'une phase à une autre se fait d'une façon continue. Ce point limite est appelé point critique. Des études structurales et calorimétriques ont permis de mettre en évidence deux points critiques $S_{A_d} - S_{A_2}$ [47, 48, 49] et $S_{A_d} - S_{A_1}$ [46] dans des diagrammes de mélanges de mésogènes fortement polaires.

3 - 2.2. b) *Point tricritique*

Un point tricritique est défini comme étant la limite entre une courbe d'équilibre du premier ordre et une ligne de transition du deuxième ordre.

Deux points tricritiques ont été observés dans les mésogènes calamitiques. Un point tricritique N - S_A (ou N* - S_A) a été mis en évidence d'une part sous pression, d'abord par des études de transmission optique [54] et par la suite, par analyse thermique différentielle [55] et des études dilatométriques [56], dans un diagramme de phase Pression-Température d'un corps pur et, d'autre part, en mélanges binaires sous la pression atmosphérique par des études calorimétriques [40, 57, 58]. Les résultats expérimentaux sont en accord avec certains aspects des modèles théoriques [59, 60] qui attribuent l'existence d'un tel point au couplage entre les paramètres d'ordre des phases smectique et nématique.

Enfin, un point tricritique S_{A1} - S_{A2} a été mis en évidence, par des études de rayons X, dans un diagramme de phase Température-Composition d'un système binaire [46].

3 - 2.2. c) *Point multicritique*

C'est le point de rencontre, dans un diagramme de phase de trois lignes de transitions dont au moins une est du deuxième ordre.

Un nombre considérable de travaux, aussi bien théoriques qu'expérimentaux, a été consacré à l'étude des points multicritiques et à leur mise en évidence.

Un point multicritique Nématique-Smectique A-Smectique C (Point NAC) a été observé dans un diagramme Température-Composition de plusieurs systèmes binaires de mésogènes [44, 61, 62, 63], et par la suite dans un diagramme Pression-Température de corps purs [44, 64]. Des analyses très précises au voisinage du point NAC dans ces diagrammes montrent que les lignes de transition présentent toutes presque la même topologie et par conséquent un comportement universel a été attribué à ce point multicritique [44].

D'autre part, un point multicritique Cholestérique-Smectique A-Smectique C torse (NAC)* a été observé dans un diagramme Pression-Température par analyse thermobarométrique dans un composé chiral [74].

En 1988, Renn et Lubensky [13], puis très récemment Renn [15] ont suggéré que les nouvelles phases TGB pourraient apparaître - pour certains composés

chiraux - au voisinage du point multicritique (NAC)* ; en l'occurrence, l'apparition des phases aurait lieu, respectivement pour TGB_C et TGB_C^* dans le domaine SC^* et pour TGB_A , dans le domaine S_A du diagramme de phase. Ainsi, en tenant compte d'un terme énergétique supplémentaire, dû à la chiralité, dans l'expression de l'énergie élastique des molécules, et en minimisant l'énergie libre de Gibbs, trois types de diagrammes de phase (Figure I - 9) mettant en évidence les nouvelles phases TGB, ont été calculés en fonction des valeurs relatives des constantes élastiques : K_1 (éventail), K_2 (torsion) et K_3 (flexion) qui apparaissent dans l'expression de l'énergie élastique des molécules.

Ces diagrammes ont été représentés dans le plan (r, C_{\perp}) où r et C_{\perp} sont des paramètres qui apparaissent dans l'expression de l'énergie de Gibbs et qui peuvent dépendre des variables thermodynamiques température et pression. Renn envisage alors "l'éclatement" du point multicritique (NAC)* en plusieurs points multicritiques (notés B_i) (Figure I-9) faisant intervenir les diverses phases TGB [15].

Deux types de domaine apparaissent dans ces diagrammes :

- domaine de type 1 correspondant à l'expulsion totale du twist, le système est séparé en une région smectique et une région cholestérique N^* , le smectique est dit de type 1 ;

- domaine de type 2 où la phase TGB_A apparaît, séparant les phases N^* et S_A , le smectique est dit de type 2.

Deux sortes de lignes mettant en évidence l'ordre des transitions :

- les lignes continues indiquent les transitions du second ordre,
- les pointillés correspondent à des transitions du premier ordre.

A ce jour, seuls ont été observés les points multicritiques : $S_A - TGB_A - N^*$ [9], $SC^* - TGB_C - N^*$ [11], $SC^* - TGB_C - TGB_A$ [11] et $SC^* - S_A - TGB_A$ [15] dans un diagramme Température-Composition de mélanges binaires.

Enfin l'existence d'un point multicritique $S_{A_1} - N_{re} - S_{A_d}$ (ou $S_{A_1} - N - S_{A_d}$) a été prédite par plusieurs modèles théoriques [46, 66, 67], selon lesquels la ligne de transition $S_{A_1} - S_{A_d}$ peut aboutir à l'apparition d'un domaine nématique - ou nématique rentrant - et par conséquent, à un point multicritique

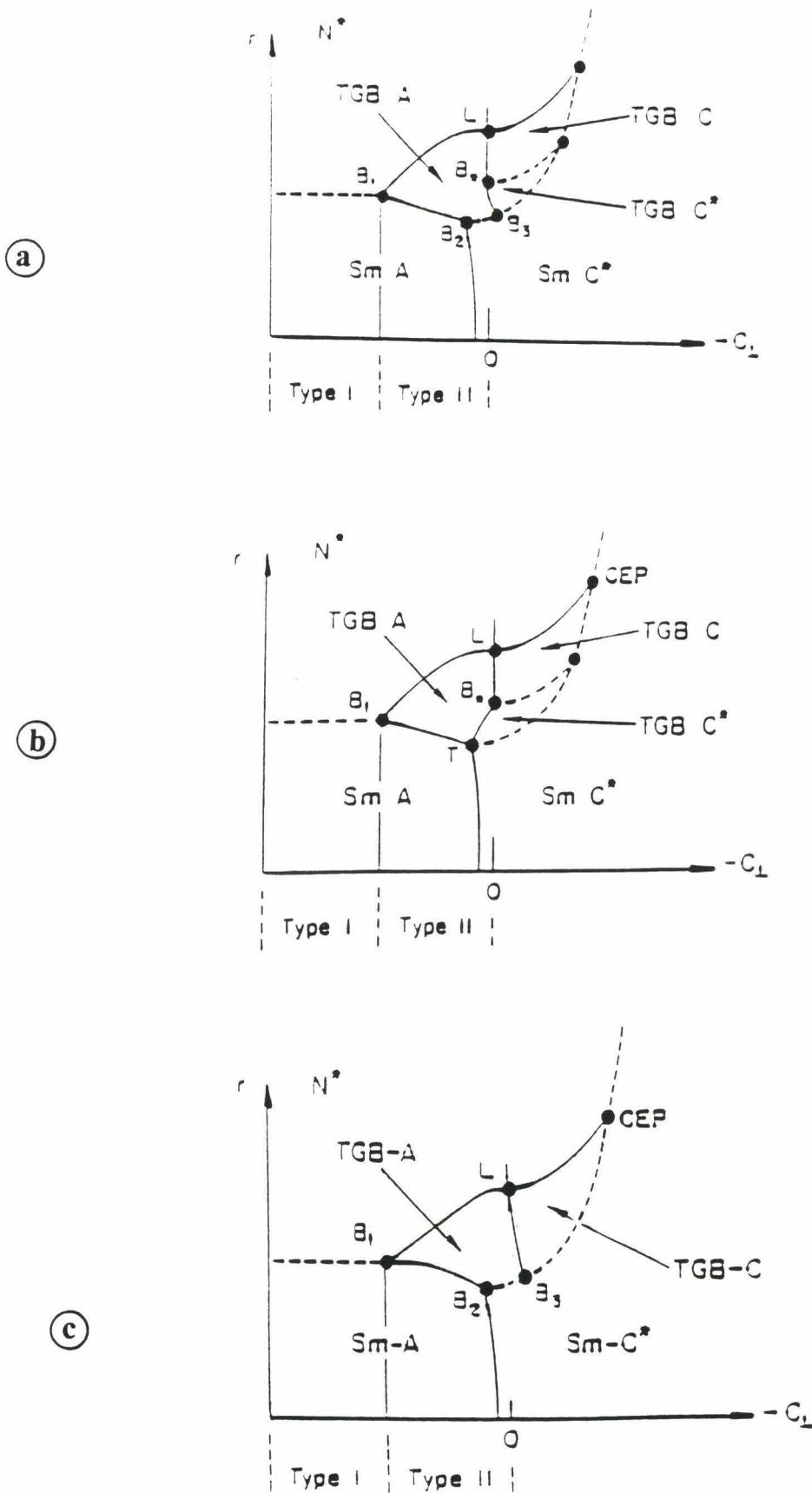


Figure I-9: Diagrammes de phase prédits par Renn [15] dans le cas où

- a) K_1 et $K_2 > K_3$,
- b) K_1 et $K_2 > K_3$ et où il existe un terme répulsif entre les dislocations
- c) K_1 et $K_2 < K_3$

$S_{A_1} - N - S_{A_d}$ [67]. Des études expérimentales ont permis l'observation de ce point multicritique [4, 46, 51, 68, 69] en mélanges binaires de mésogènes fortement polaires. Cependant, à notre connaissance, un tel point n'a jamais été mis en évidence dans un diagramme Pression - Température. Néanmoins, une analyse qualitative a été effectuée sur des composés de poids moléculaires bas, moyen et élevé d'une série chimique de cristaux liquides à molécules fortement polaires [24], pour expliquer le comportement sous pression du phénomène de rentrance dans les diagrammes de phase Pression - Température. Elle a permis de prédire le diagramme de phase P-T du terme de poids moléculaire élevé présentant sous la pression atmosphérique la séquence $KS_{A_d}NI$. En effet, si dans le cas de l'apparition d'une phase S_{A_1} sous pression, il n'existe pas de transition entre les phases S_{A_1} et S_{A_d} , un domaine monophasé continu apparaîtra dans le diagramme Pression-Température (Figure I - 6 - c). En revanche, l'existence d'une ligne de transitions $S_{A_1} - S_{A_d}$ séparant les deux domaines pourrait provoquer, à priori, l'existence d'un point multicritique $S_{A_1} - N_{re} - S_{A_d}$ sous pression (Figure I - 10).

3 - 2.2. d) *Autres points singuliers*

Quelques remarques doivent être faites concernant la forme que peuvent présenter les lignes de transitions dans les diagrammes de phase Pression - Température qui font intervenir une phase nématique rentrante. La courbure de ces lignes de transitions montre que la pente $(\frac{dP}{dT})_{eq} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$ de la courbe varie fortement avec la température et la pression. Par conséquent, il existe des points très particuliers dans ces diagrammes où $(\frac{dP}{dT})_E = \infty$ (point I_V , Figure I - 11. b) et $(\frac{dP}{dT})_E = 0$ (point I_E , Figure I - 11. a et b). Des études calorimétriques sous pression effectuées sur des composés cyanobiphenyls [70, 71, 72] ont montré que les effets thermiques associés à la transition $S_A - N$ tout au long de la portion de la courbe comprise entre $T_{S_{AN}}$ et I_V (Figure I - 11. b) diminuent quand la pression augmente ce qui suggère un comportement tricritique de la transition $S_A - N$. Aucune étude expérimentale au voisinage du point I_E n'a été entreprise. Sa nature n'est pas encore définie.

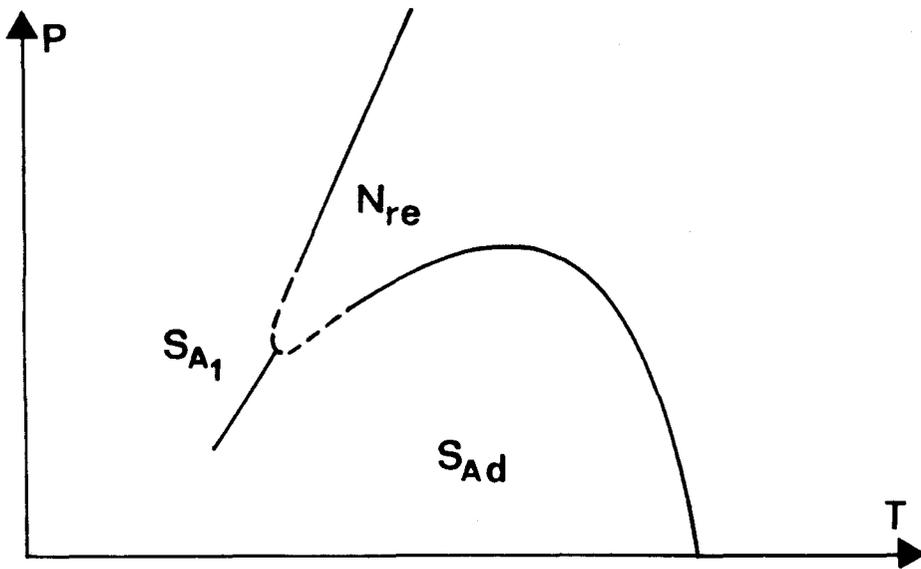


Figure I - 10 : Allure du diagramme de phase Pression-Température prévue pour le terme de poids moléculaire élevé d'une série chimique de composés à molécules fortement polaires.

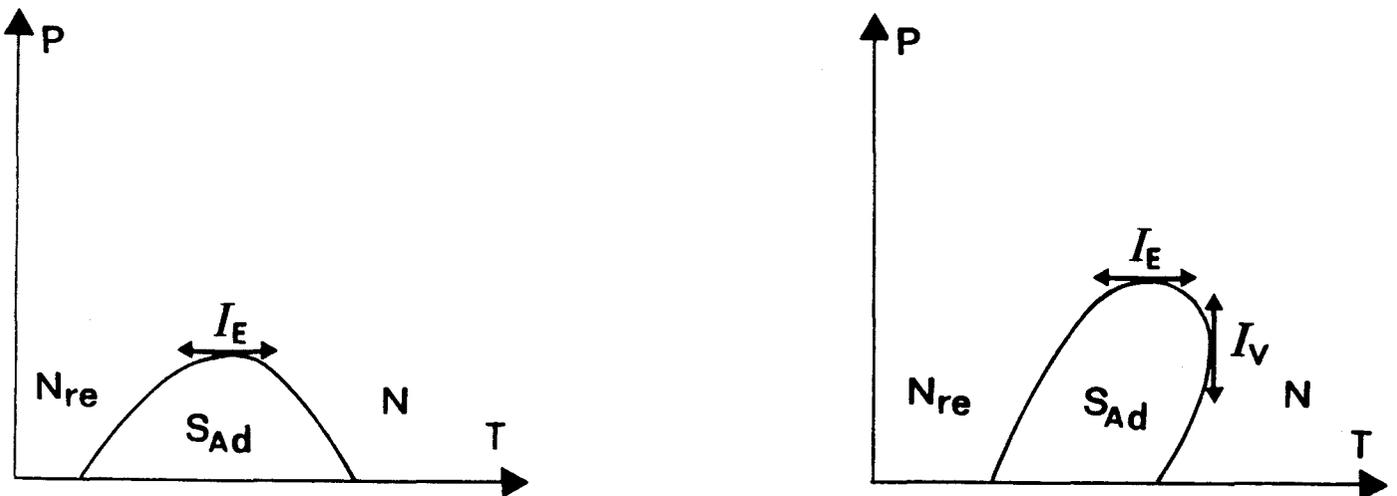


Figure I - 11 : Types de diagramme de phase Pression-Température expérimentaux de mésogènes présentant la séquence $N_{re} - S_{Ad} - N$

4 - CONCLUSION

Dans le cas des mésogènes calamitiques thermotropes, une diversité de mésophases de structures variées est mise en évidence. L'existence de ces mésophases et l'évolution de leurs domaines de stabilité sont très liées à la structure moléculaire. Un polymorphisme smectique apparaît pour les mésogènes à molécules fortement polaires. Les études thermodynamiques ont montré que ces systèmes présentent souvent une riche variété de transitions de phase et de phénomènes critiques dans leurs diagrammes de phase ; ils sont aussi le siège du phénomène de rentrance.

La description des diagrammes de phase des mésogènes calamitiques a fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales qui ont permis de comprendre l'influence des variables thermodynamiques – notamment la pression, la température et la composition – dans l'apparition et la disparition des mésophases. En particulier, de nombreux diagrammes de phase Température - Composition et quelques diagrammes de phase Pression - Température ont été calculés. Cependant, aucune étude systématique pour décrire les diagrammes de phase isothermes Pression - Composition n'a été entreprise. Nous avons donc entrepris ce calcul dans le but de prédire quelques cas de diagrammes (P - X) isothermes, ceci fait l'objet du chapitre suivant.

Références du chapitre I

- [1] F.C. Franck
Phil. Trans. R. Soc. Lond., A 309 (1983) 71.
- [2] A. Tardieu, J. Billard
J. de Phys., 37 C (1976) 79.
- [3] G. W. Gray
Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 309 (1983) 77.
- [4] F. Hardouin, A.M. Levelut, M.F. Achard, G. Signaud
J. de Chim. Phys., 80 (1983) 53.
- [5] J. W. Goodby, M.A. Wagh, S. M. Stein, E. Chin, R. Pindak, J.S. Patel
Nature (London), 337 (1989) 449.
- [6] J.W. Goodby, M.A. Wagh, S.M. Stein, E. Chin, R. Pindak, J.S. Patel
J. Am. Chem. Soc., 111 (1989) 8119.
- [7] O.D. Lavrentovitch, Yu. A. Nastishin, V. I. Kulishov, Yu. S. Narkevich,
A. S. Toloshko, S. V. Shiyanovskii
Europhys. Lett., 13 (1990) 313.
- [8] A.J. Slaney, J. W. Goodby
J. Mat Chem., 1 (1991) 5.
- [9] A.J. Slaney, J. W. Goodby
Liq. Cryst., 9 (1991) 849.
- [10] H. T. Nguyen, R. J. Twieg, M. F. Nabor, N. Isaert, C. Destrade
Ferroelectrics, 121 (1991) 187.
- [11] H. T. Nguyen, A. Bouchta, L. Navailles, P. Barois, N. Isaert, R. J. Twieg,
A. Maaroufi, C. Destrade
J. Phys. II France 2 (1992) 1889.
- [12] A. Bouchta, H. T. Nguyen, M. F. Achard, F. Hardouin, C. Destrade, R. J.
Twieg, A. Maaroufi, N. Isaert
Liq. Cryst., 12 (1992) 575.
- [13] H.T. NGUYEN, C. DESTRADE, J.P. PARNEIX, P. POCHAT, N. ISAERT,
G. GIROLD
Ferroelectrics (à paraître)
- [14] S. R. Renn, T. C. Lubensky
Phys. Rev. A, 38 (1988) 2132

- [15] G. Srajer, R. Pindak, M. A. Wagh, J. W. Goodby
Phys. Rev. Lett., 64 (1990) 1545.
- [16] S. R. Renn
Phys. Rev. A, 45 (1992) 953.
- [17] J - M. Buisine
Thermodyn. Continuum Mech. (accepté)
- [18] D. Demus, S. Diele, S. Grande, H. Sackmann,
Advances in liquid crystals, Vol 6, Ed. G. H. Brown, New-York, London
Academic Press (1983) 1.
- [19] H. T. Nguyen
J. de Chem. Phys., 80 (1983) 83.
- [20] E. R. Grilly, R. L. Mills
Phys. Rev., 99 (1955) 480.
- [21] G. Ribbet, K. Winger
Sol. State Commun., 9 (1971) 1663.
- [22] H. Sackmann
Liquid Crystal of One and TWO Dimentional Order, ed. Spinger Verlag,
Berlin (1980) 19.
- [23] G. W. Gray, J. W. Goodby
Smectic Liquid Crystals, textures and structures. Glasgow, London :
Leonard Hill (1984).
- [24] H. T. Nguyen, H. Gasparaux, C. Destrade
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 123 (1985) 271.
- [25] A. Anakkar
Thèse, Lille I (1990).
- [26] G. Heppke, P. Kleinberg, D. Löttsch
Liq. Cryst., 14 (1993) 67.
- [27] D. Demus, H. Zschke
Flüssige Kristalle in Tabellen-Leipzig, VEB Deutscher
Verlag für Grundstoffindustrie (1974).

- [28] H. Kelker, R. Hatz
Handbook of Liquid Crystals
Verlag Chemie, Weinheim (1980).
- [29] J. M. Buisine
C. R. Acad. Sci. Paris II 297 (1983) 323.
- [30] J. Herrmann, H. D. Kleinhan, G. M. Schneider
J. de Chim. Phys., 80 (1983) 111.
- [31] W. Spratte, W. Schneider
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 51 (1979) 101.
- [32] S. Chandrasekhar, R. Shashidhar
High Pressure Studies of Liquid Crystals
Advances in liquid Crystals, Vol. 4 Academic Press (1979) 83.
- [33] J - M. Buisine, R. Cayuela, C. Destrade, H. T. Nguyen
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 144 (1987) 137.
- [34] R. Shashidhar, B. R. Ratna, V. Surendranath, V. N. Raja,
S. Krishna Prasad
J. Physique lett, 46 (1985) 445.
- [35] R. Shashidhar, S. Somasekhar, B. R. Ratna
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 133 (1986) 19.
- [36] H. Sackmann, D. Demus
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 21 (1973) 239.
- [37] J. Canceil, C. Gros, J. Billard, J. Jacques
Pramana, Supp. 1 (1975) 397.
- [38] M. Domon, J. Billard
J. de Phys. Suppl. 3,40 (1979) 413.
- [39] L. D. Landau, E. M. Lifshitz
"Statistical physics"
Pergamon Press, Moscou (1958).
- [40] N. Boccara
"La physique des transitions"
Que sais-je ? N° 1389, Paris (1970).
- [41] N. Boccara
"Les principes de la thermodynamique classique"
Presses Universitaires de France, Paris (1968).

- [42] F. Hardouin
Thèse, Bordeaux (1978).
- [43] E. Clapeyron
J. Ec. Polytech , 14 (1834) 153.
- [44] P. Ehrenfest
Leiden Comm. Suppl. 75 B (1933) 8.
- [45] J. - M. Buisine
Cours de DEA "Thermodynamique Axiomatique" (1989).
- [46] R. Shashidhar
Physica 139 and 140 B (1986) 609.
- [47] J. J. Benattar, F. Moussa, M. Lambert
J. Chem. Phys., 80 (1983) 99.
- [48] R. Shashidhar, R. R. Ratna
Liq. Cryst., 5 (1989) 421.
- [49] R. Shashidhar, B. R. Ratna, S. Krishna Prasad, S. Soma sekhar, G. Heppke
Phys. Rev. Lett., 59 (1987) 1209.
- [50] S. Quentel, G. Heppke, S. Krishna Prasad, S. Pfeiffer, R. Shashidhar
Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., 7 (1990) 85.
- [51] Xin Wen, C. W. Garland, R. Shashidhar, P. Barois
Phys. Rev. B, 45 (1992) 5131.
- [52] B. R. Ratna, C. Nagabhushana, V. N. Raja, R. Shashidhar,
S. Chandrasekhar, G. Heppke
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 138 (1986) 245.
- [53] F. Hardouin, M. F. Achard, Nguyen Huu Tinh, G. Sigaud
Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., 3 (1986) 7.
- [54] A. N. Berker, J. S. Walker
Phys. Rev. Lett., 47 (1981) 1469.
- [55] J. Prost, P. Barois
J. de Chim. Phys., 80 (1983) 65.
- [56] P. H. Keyes, H. T. Weston, W. B. Daniels
Phys. Rev. Lett, 31 (1973) 628.

- [57] R. Shashidhar, S. Chandrasekhar
J. de Phys., 36 C₁ (1975) 49.
- [58] S. Shichijyo, T. Okamoto, T. Tamemura
Jap. J. App. Phys, 21 (1982) 1260.
- [59] J. Thoen, H. Marynissen, W. Van Dael
Phys. Rev., 52 (1984) 204.
- [60] K. J. Stine, C. W. Garland
Phys. Rev. A, 39 (1989) 3148.
- [61] W. L. Mc Millan
Phys. Rev. A, 4 (1971) 1238.
- [62] P. G. de Gennes
Solid. State Commun., 10 (1972) 753.
- [63] D. Johnson, D. Allender, R. de Hoff, C. Maze, E. Oppenheim, R. Reynolds
Phys. Rev. B, 16 (1977) 470.
- [64] G. Sigaud, F. Hardouin, M. F. Achard
Sol. St. Commun., 23 (1977) 35.
- [65] D. Brisbin, D. L. Johnson, H. Fellner, M. E. Neubert
Phys. Rev. Lett., 50 (1983) 178.
- [66] R. Shashidhar, B. R. Ratna, S. Krishna Prasad
Phys. Rev. Lett., 53 (1984) 2141.
- [67] N. Isaert, J. - M. Buisine, J. Hmine, C. Legrand, J. P. Parneix,
A. M'Kadmi, H. T. Nguyen, C. Destrade
IIème Symposium International sur les Cristaux Liquides
Ferroelectriques (1989) Göteborg.
- [68] P. Barois, J. Prost, T. C. Lubensky
J. Phys., 46 (1985) 391.
- [69] J. Prost, J. Toner
Phys. Rev. A, 36 (1987) 5008.
- [70] V. N. Raja, R. Shashidhar, B. R. Ratna, G. Heppke, Ch. Bahr
Phys. Rev. A, 37 (1988) 303.
- [71] Lei Wu, C. W. Garland, S. Pfeiffer
Phys. Rev. A, 46 (1992) 973.

- [72] C. W. Garland, G. B. Kasting, K. J. Lushington
Phy. Rev. Lett, 43 (1979) 1420.
- [73] G. B. Kasting, K. J. Lushington, C. W. Garland
Phys. Rev. B, 22 (1980) 321.
- [74] R. Shashidhar, L. TerMinassian, B. R. Ratna, A. N. Kalkura
J. Phys. Lett., 43 (1982) 239.

CHAPITRE II

CALCUL DE QUELQUES
DIAGRAMMES DE PHASE
ISOTHERMES PRESSION -
COMPOSITION DE MELANGES
BINAIRES DE MESOGENES

Suite à une présentation succincte des études antérieures relatives aux calculs des diagrammes de phase Pression-Température et Température-Composition, ce chapitre sera consacré à la détermination, par le calcul, des allures de différents diagrammes de phase Pression-Composition de mélanges binaires de mésogènes.

1 - CADRE GENERAL DES ETUDES DES DIAGRAMMES DE PHASE DE MESOGENES

1 - 1. Diagrammes de phase Pression-Température

Dans le cas des diagrammes de phase Pression-Température de mésogènes à molécules non ou peu polaires, les courbes d'équilibre entre deux mésophases peuvent être décrites en première approximation par une droite. En supposant les variations de volume et d'entropie molaire aux changements de phase indépendantes de la température et de la pression le long de la courbe d'équilibre, un développement à l'ordre un en pression et température de la différence de l'énergie de Gibbs ΔG convient pour décrire ces diagrammes [1]. Cependant, il n'en est pas de même pour les diagrammes de phase Pression-Température de corps purs ou de mélanges de mésogènes à molécules fortement polaires qui présentent un phénomène de rentrance. Dans ce cas les courbes d'équilibre ont généralement une forme elliptique, et les variations d'entropie et de volume molaires ne peuvent plus être considérées constantes. Pour décrire les courbes de diagrammes Pression-Température qui présentent une séquence rentrante $\emptyset_{re} - \emptyset' - \emptyset$, un développement à l'ordre deux en pression et température de ΔG a été proposé, par Klug et Whalley [2] et Clark [3].

Dans le cas des composés présentant dans leurs diagrammes de phase une séquence doublement rentrante $\emptyset'_{re} - \emptyset_{re} - \emptyset' - \emptyset$, un développement de ΔG à l'ordre trois par rapport à P et T [1,4] permet non seulement de décrire ces diagrammes mais aussi de rendre compte de l'évolution de ces séquences de phase pour les différents termes d'une série chimique de composés fortement polaires [4] (Cf. Chapitre I, Figure I - 6).

1 - 2. Diagrammes de phase Température-Composition

En ce qui concerne les diagrammes de phase isobares de mélanges binaires de mésogènes, la description des courbes d'équilibre est souvent difficile à cause du comportement non idéal de ces systèmes dont les propriétés thermodynamiques de mélange ne sont pas toujours connues. Néanmoins, en utilisant quelques hypothèses simplificatrices, plusieurs cas de diagrammes ont été traités.

C'est ainsi que dans l'hypothèse des solutions parfaites et à partir de l'équation de Schröder-Van Laar, de nombreux diagrammes expérimentaux même apparemment complexes ont été décrits à partir des seules caractéristiques des transitions réelles ou virtuelles des corps purs [5]. Quand les systèmes binaires présentent un écart à l'idéalité, qui se manifeste par la présence d'extréma des courbes d'équilibre, leurs diagrammes de phase ont été traités dans le cadre des solutions régulières [6, 7, 8].

Dans le cas des mélanges faisant intervenir des mésogènes polaires, plusieurs cas de diagrammes ont été décrits. L'apparition d'un domaine smectique induit par le mélange dans un diagramme $T - x$ quand l'un des deux constituants est polaire a été attribuée à l'existence d'interactions dispersives entre complexes constitués de paires de molécules différentes [9]. L'évolution en fonction de la pression de ce domaine dans un diagramme $T - x$ d'un système binaire a été étudiée pour plusieurs isobares. Un développement de ΔG à l'ordre deux en pression, température et composition a permis de calculer les courbes d'équilibre dans les différents diagrammes isobares [10].

Enfin, pour décrire le phénomène de rentrance dans un diagramme isobare Température-Composition, deux approches ont été adoptées. Une première approche, macroscopique, permet d'établir à partir des propriétés des corps purs et des mélanges, des expressions analytiques des potentiels chimiques en fonction des variables thermodynamiques P , T et x . C'est ainsi que, dans le cadre des solutions parfaites, Billard [1] avait proposé un développement à l'ordre trois en P et T des variations du potentiel chimique des constituants purs pour prédire neuf diagrammes isobares présentant une séquence doublement rentrante $M - M' - M - M'$. De même, pour décrire le diagramme de phase isobare d'un système binaire de mésogènes qui présente une séquence $N_{Te} - S_A - N$, Van Hecke [8] avait proposé des expressions analytiques particulières d'une part du potentiel

chimique du constituant pur et, d'autre part, du potentiel chimique d'excès de mélange. La description du diagramme expérimental s'est révélée très satisfaisante. La seconde approche, microscopique, a aussi été adoptée [11] pour prédire les diagrammes de phase Température-Composition de mélanges binaires entre homologues successifs de séries chimiques de mésogènes à molécules fortement polaires. En tenant compte des interactions dipolaires entre molécules voisines et des interactions intermoléculaires de type "taille-taille" mises en jeu entre molécules de même espèce et d'espèce différente, plusieurs diagrammes présentant la séquence $S_{A_1} - N_{re} - S_{A_d} - N$ ont pu être décrits, et de nouvelles allures de diagrammes, non encore observées, ont été prédites [11].

1 - 3. Objectif de l'étude théorique

De nombreux diagrammes isobares de mélanges binaires et diagrammes de phase Pression-Température de corps purs ou de mélanges ont pu être calculés et coïncident avec les résultats expérimentaux. Quelque soit l'approche thermodynamique, les différentes mésophases que présentent les mésogènes sont toujours assimilées à des solutions. A notre connaissance, aucune étude systématique de prédiction des diagrammes de phase isothermes Pression-Composition n'a été entreprise pour les mésogènes.

L'objet de l'étude théorique présentée ci-dessous est de calculer, en adoptant des approches thermodynamiques adaptées, les allures de quelques diagrammes de phase isothermes de mélanges binaires de mésogènes ; l'étude sera menée dans l'hypothèse, qui s'est révélée fructueuse précédemment, des mésophase assimilables à des solutions.

2 - THERMODYNAMIQUE DES SYSTEMES BINAIRES

Ne seront étudiés dans ce chapitre que les mélanges binaires pour lesquels les constituants forment une solution homogène, qui n'est pas le siège d'interaction chimique.

2 - 1. Energie de Gibbs du mélange

Pour un mélange binaire constitué de n_1 et n_2 moles des constituants respectivement 1 et 2, l'énergie de Gibbs du mélange est donnée par [12].

$$G(T, P, x) = (1 - x) \mu_1(T, P, x) + x \mu_2(T, P, x) \quad (2 - 1)$$

où,

$x = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ et $1 - x = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ sont les fractions molaires des constituants 2 et 1 respectivement dans la solution,

μ_1 et μ_2 sont les potentiels chimiques respectifs des deux constituants 1 et 2 dans le mélange et dépendent des variables thermodynamiques Pression, Température et Composition.

2 - 2. Potentiel chimique des constituants dans le mélange

Le potentiel chimique d'un constituant i dans un mélange de composition x peut être exprimé sous la forme

$$\mu_i(T, P, x) = \mu_i^*(T, P) + \Delta\mu_i(T, P, x)$$

où,

μ_i^* est le potentiel chimique du constituant i pur dans les mêmes conditions de température et de pression que le mélange, (*)

$\Delta\mu_i$ est la variation du potentiel chimique due au processus de mélange.

Il est usuel de classer les solutions d'après leurs comportements thermodynamiques en solutions idéales et solutions non idéales. Une solution binaire est dite idéale lorsque

$$\Delta\mu_i = R T \ln(x_i) \quad i = 1, 2 ;$$

(*) par la suite, pour rappeler qu'une grandeur thermodynamique est relative au corps pur, elle sera écrite avec un astérisque.

L'énergie de Gibbs du mélange s'écrit alors

$$G = (1 - x) \mu_1^* + x \mu_2^* + RT [(1 - x) \ln (1-x) + x \ln (x)] \quad (2 - 2)$$

Dans le cas d'une solution non idéale, la variation $\Delta\mu_i$ s'écrit d'une façon générale sous la forme :

$$\Delta\mu_i = R T \ln x_i + \mu_i^E$$

où μ_i^E est le potentiel chimique d'excès et représente l'écart du comportement du système par rapport à l'idéalité ; ce terme dépend généralement de la Pression, de la Température et de la Composition.

L'expression du potentiel chimique du constituant i dans le mélange est alors donnée par la relation :

$$\mu_i = \mu_i^* + R T \ln (x_i) + \mu_i^E \quad (2 - 3)$$

et l'énergie de Gibbs du mélange s'écrit alors

$$G = (1 - x) \mu_1^* + x \mu_2^* + RT [(1 - x) \ln (1 - x) + x \ln x] + G^E \quad (2 - 3')$$

où,

$$G^E = (1 - x) \mu_1^E + x \mu_2^E \quad (2 - 3'')$$

D'autres grandeurs d'excès peuvent aussi être définies à partir de G^E , telles que :

$$\text{l'entropie d'excès} \quad S^E = - \left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (2 - 4)$$

$$\text{et le volume d'excès} \quad V^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial P} \right)_{T,x} \quad (2 - 5)$$

2 - 3. Conditions d'équilibre de deux phases d'un mélange binaire

Soient deux phases α et β d'un mélange binaire constitué de deux composés 1 et 2. L'équilibre entre phases se traduit par l'égalité des potentiels chimiques des deux constituants dans chaque phase :

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta \quad (2 - 6)$$

$$\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta \quad (2 - 6')$$

Ces deux relations montrent qu'à l'équilibre la pression, la température et les compositions des deux phases ne sont pas toutes indépendantes ; elles conduisent aussi aux relations qui décrivent les courbes d'équilibre dans un diagramme de phase.

II - 4. Approches thermodynamiques des diagrammes de phase de mélanges binaires

Pour rendre compte des allures des diagrammes de phase des mélanges dans les cristaux liquides, deux approches thermodynamiques peuvent être utilisées.

2 - 4.1. *Approche thermodynamique par les potentiels chimiques.*

Cette approche est la plus souvent utilisée pour analyser les courbes d'équilibre. En effet, en utilisant les relations (2 - 6) et (2 - 6') il est possible, connaissant les expressions des potentiels chimiques, de déterminer les relations qui régissent l'équilibre entre deux phases. La différentielle de ces deux relations conduit à la loi de distribution de Nernst [13] qui lie les compositions des deux phases en équilibre à la température et la pression

$$d \left[\ln \left(\frac{1 - x^\alpha}{1 - x^\beta} \right) - \frac{E^{\alpha\beta}}{RT} \right] = - \frac{\Delta H_1^{*\alpha\beta}}{RT^2} dT + \frac{\Delta V_1^{*\alpha\beta}}{RT} dP \quad (2 - 7)$$

$$d \left[\ln \left(\frac{x^\alpha}{x^\beta} \right) - \frac{E^{\alpha\beta}}{RT} \right] = - \frac{\Delta H_2^{*\alpha\beta}}{RT^2} dT + \frac{\Delta V_2^{*\alpha\beta}}{RT} dP \quad (2 - 7')$$

où $\Delta H_1^{*\alpha\beta}$ et $\Delta H_2^{*\alpha\beta}$, $\Delta V_1^{*\alpha\beta}$ et $\Delta V_2^{*\alpha\beta}$ sont respectivement les variations d'enthalpie et de volume molaires des constituants 1 et 2 pour la transition entre la phase α et la phase β . Selon la condition expérimentale choisie (Transformation isobare ou isotherme), ces deux relations permettent de décrire l'équilibre de deux phases dans un diagramme de phase binaire (T - x) isobare ou (P - x) isotherme.

Les relations (2 - 7) et (2 - 7') deviennent pour des conditions isothermes

$$d \left[\ln \left(\frac{1 - x^\alpha}{1 - x^\beta} \right) - \frac{\Delta \mu_1^{E\alpha\beta}}{RT} \right] = \frac{\Delta V_1^{*\alpha\beta}}{RT} dP \quad (2 - 8)$$

$$d \left[\ln \left(\frac{x^\alpha}{x^\beta} \right) - \frac{\Delta \mu_2^{E\alpha\beta}}{RT} \right] = \frac{\Delta V_2^{*\alpha\beta}}{RT} dP \quad (2 - 8')$$

dont la résolution nécessite la connaissance des expressions analytiques de $\Delta V_1^{*\alpha\beta}$, $\Delta V_2^{*\alpha\beta}$, $\Delta \mu_1^{E\alpha\beta}$ et $\Delta \mu_2^{E\alpha\beta}$. C'est cette approche qui sera utilisée au § - III pour le calcul des diagrammes (P - x) "simples".

2 - 4.2. Approche par l'énergie de Gibbs.

Dans le but de donner une description quantitative des diagrammes de phase de mélanges, une autre approche thermodynamique appelée "Analyse d'égalité G" (A.E.G.) peut aussi être utilisée. Cette méthode a été largement détaillée par H.A.J. Oonk [14] et a été reprise par la suite pour décrire quelques diagrammes de phase de mélanges de cristaux liquides [8, 10, 15].

Pour une phase quelconque, l'énergie de Gibbs d'un mélange binaire à la température T et sous la pression P est donnée par la relation (2 - 1). Dans le cas de diagramme isobare (T - x) ou isotherme (P - x) présentant un fuseau d'équilibre simple (Figure II - 1. a) ou à extremum (Figure II - 2. a), l'équilibre entre deux phases α et β de compositions respectivement x^α et x^β se traduit géométriquement par l'existence d'une (ou plusieurs) tangente commune aux courbes de variation des énergies de Gibbs des deux phases en fonction de la composition (Figure II - 1. b et II - 2. b). Ces courbes G(x) se coupent en des points d'abscisse x_g, x'_g, \dots telle que $x^\alpha \leq x_g \leq x^\beta$ ($x^\alpha = x_g = x^\beta$ quand les courbes d'équilibre admettent un extremum. La variation de la composition x_g en

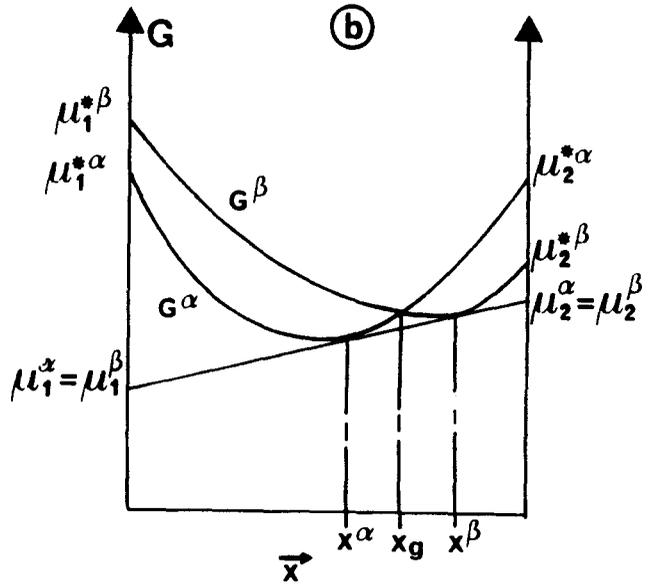
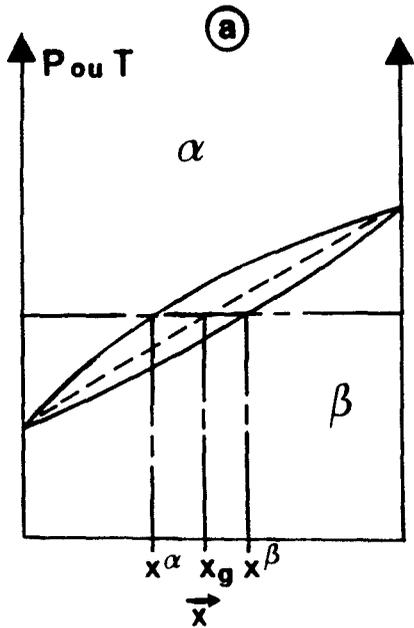


Figure II - 1. : a) Diagramme de phase (isotherme ou isobare)

— : courbe d'équilibre de deux phases α et β
 - - - : courbe issue de la relation (2 - 8)

b) Allure générale de l'énergie de Gibbs G^α et G^β en phases α et β en fonction de la composition, à T et P données, lorsque les courbes ne présentent qu'un point d'intersection.

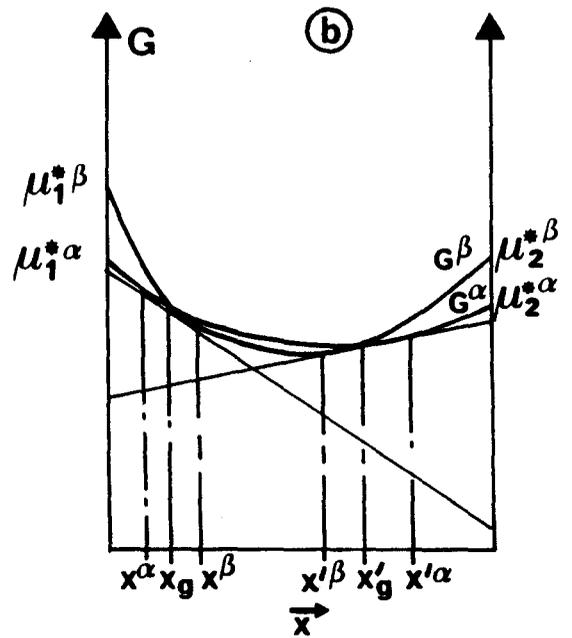
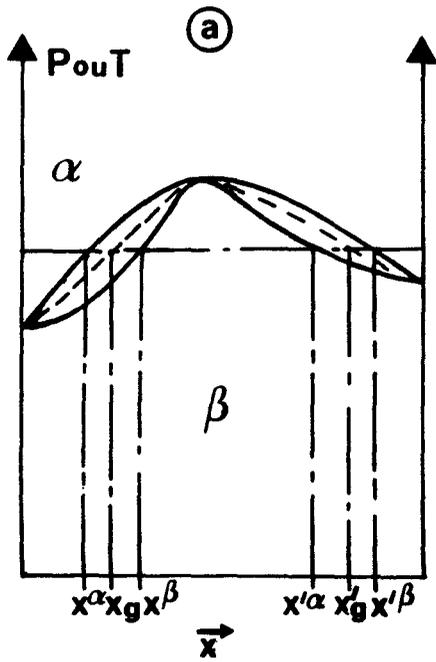


Figure II - 2. : a) Diagramme de phase avec maximum

— : courbes d'équilibre de deux phases α et β
 - - - : courbe issue de la relation (2 - 8)

b) Allure générale de l'énergie de Gibbs G^α et G^β en phases α et β , à T et P données, en fonction de la composition quand les courbes présentent deux points d'intersection.

fonction des variables Température et Pression sera déterminée à partir de la relation

$$G^\alpha(T, P, x) = G^\beta(T, P, x).$$

L'utilisation de l'expression (2 - 3') conduit alors à l'équation appelée "Equation d'Egale G" (E.E.G.) [14]

$$(1 - x) \Delta\mu_1^{*\alpha\beta}(T, P) + x \Delta\mu_2^{*\alpha\beta}(T, P) + \Delta G^{E\alpha\beta}(T, P, x) = 0 \quad (2 - 9)$$

Sur les Figures II - 1. a et II - 2. a sont représentées les variations de x_g en fonction de la température ou de la pression dans un diagramme de phase. En particulier, lorsque $x^\alpha \simeq x_g \simeq x^\beta$ et ce, quelque soit T et P, l'équation (2 - 8) permettra de calculer avec une bonne approximation la courbe d'équilibre des deux phases α et β . Par ailleurs, cette analyse convient tout particulièrement pour le cas des mélanges de cristaux liquides qui présentent souvent dans leurs diagrammes une zone biphasique très étroite, parfois même inobservable. Elle permet de plus quand les solutions sont non idéales de simplifier considérablement le calcul de ces diagrammes.

Cette approche sera utilisée d'une part pour prévoir le comportement azéotropique dans les diagrammes isothermes de mélanges de mésogènes et, d'autre part, pour décrire les courbes d'équilibre dans les diagrammes binaires Pression-Composition de mélanges de mésogènes à molécules polaires qui présentent le phénomène de rentrance.

2 - 5. Variation de volume et variation du potentiel chimique

Pour une phase donnée, le potentiel chimique d'un constituant i pur vérifie les relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} \right)_T = V_i^* \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 \mu_i^*}{\partial P^2} \right)_T = \left(\frac{\partial V_i^*}{\partial P} \right)_T = - \chi_i V_i^*$$

où V_i^* est le volume molaire

χ_i est le coefficient de compressibilité isotherme.

En intégrant à température constante, les deux relations ci-dessus conduisent aux expressions :

$$V_i^*(T, P) = V_i^*(T, P_0) - \int_{P_0}^P \chi_i V_i^* dP$$

$$\mu_i^*(T, P) - \mu_i^*(T, P_0) = V_i^*(T, P_0) [P - P_0] - \int_{P_0}^P \left(\int_{P_0}^P \chi_i V_i^* dP \right) dP$$

où P_0 est une pression de référence. Si P_0 est la pression de transition de la phase α à la phase β , à la température T , du constituant i , les variations du potentiel chimique et du volume molaire entre les deux phases α et β à la température T et sous la pression P vont donc s'écrire sous la forme :

$$\Delta V_i^{*\alpha\beta}(T, P) = V_i^{*\beta} - V_i^{*\alpha} = \Delta V_i^{*\alpha\beta}(T, P_i^{\alpha\beta}) - \int_{P_i^{\alpha\beta}}^P (\chi_i^\beta V_i^{*\beta} - \chi_i^\alpha V_i^{*\alpha}) dP \quad (2-10)$$

$$\Delta \mu_i^{*\alpha\beta} = \Delta V_i^{*\alpha\beta}(T, P_i^{\alpha\beta}) [P - P_i^{\alpha\beta}] - \int_{P_i^{\alpha\beta}}^P \left(\int_{P_i^{\alpha\beta}}^P (\chi_i^\beta V_i^{*\beta} - \chi_i^\alpha V_i^{*\alpha}) dP \right) dP \quad (2-10')$$

où $P_i^{\alpha\beta}$ est la pression de transition de la phase α à la phase β , du constituant i pur à la température T . $\Delta V_i^{*\alpha\beta}$ et $\Delta \mu_i^{*\alpha\beta}$ sont des grandeurs caractéristiques des transformations ; elles apparaissent dans les relations (2 - 8) et (2 - 9) vérifiées pour chacune des deux approches thermodynamiques.

3 - DIAGRAMMES DE PHASE ISOTHERMES DE MELANGES BINAIRES DE MESOGENES FORMANT DES SOLUTIONS PARFAITES

S'appuyant sur la démarche générale qui a été menée au Laboratoire [5] précédemment, il apparaît que la première étape consiste à calculer les diagrammes de phase isothermes de mésogènes à séquences de phases "normales" dans l'approche thermodynamique des potentiels chimiques et dans l'hypothèse où les solutions, que constituent les phases, sont parfaites.

3 - 1. Relations thermodynamiques pour les transformations isothermes de mélanges dans l'hypothèse des solutions parfaites.

Pour le calcul des variations des potentiels chimiques et de volume au cours d'une transformation isotherme, il est possible en première approximation de négliger l'intégrale dans les équations (2 - 10) et (2 - 10'). Cela revient à supposer que le comportement du volume molaire vis à vis de la pression est presque identique dans les deux phases. Dans ces conditions, la variation du volume $\Delta V_i^{*\alpha\beta}(T, P)$, à la température T, est indépendante de la pression et l'on peut donc écrire :

$$\Delta V_i^{*\alpha\beta}(T, P) \cong \Delta V_i^{*\alpha\beta}(T, P_i^{\alpha\beta}).$$

Dans l'hypothèse des solutions parfaites ($\mu^E = 0$), les équations (2 - 8) et (2 - 8') deviennent :

$$d \ln \left(\frac{1 - x^\alpha}{1 - x^\beta} \right) = \frac{\Delta V_1^{*\alpha\beta}(T, P_1^{\alpha\beta})}{RT} dP \quad (2 - 11)$$

$$d \ln \left(\frac{x^\alpha}{x^\beta} \right) = \frac{\Delta V_2^{*\alpha\beta}(T, P_2^{\alpha\beta})}{RT} dP \quad (2 - 11')$$

3 - 2. Dissolution des cristaux d'un des constituants purs dans une mésophase

Lorsque les deux constituants du mélange cristallisent sous leurs formes pures en ne formant pas une solution solide, les courbes de dissolution des cristaux de 1 et de 2 dans une mésophase M sont alors décrites par deux relations :

$$\ln(1 - x^M) = - \frac{\Delta V_1^{*KM}(T, P_1^{KM})}{RT} (P - P_1^{KM}) \quad (2 - 12)$$

pour l'équilibre entre les cristaux de 1 et la mésophase M obtenue en posant $x^\alpha = x^k = 0$ et $x^\beta = x^M$ dans la relation (2 - 11) et en intégrant entre P_1^{KM} et P, et

$$\ln(x^M) = - \frac{\Delta V_2^{*KM}(T, P_2^{KM})}{RT} (P - P_2^{KM}) \quad (2 - 12')$$

pour l'équilibre entre les cristaux de 2 avec la mésophase M, obtenue en posant $x^\alpha = x^k = 1$ et $x^\beta = x^M$ dans la relation (2 - 11') et en intégrant entre P_2^{KM} et P.

Les conditions de validité des équations (2 - 12) et (2 - 12') imposent que : $P \geq P_1^{KM}$ et $P \geq P_2^{KM}$.

Ces relations sont l'équivalent de celles de Schröder-Van Laar [5, 17, 18] qui décrivent les mêmes équilibres dans un diagramme isobare Température-Composition. Il existe donc une pression eutectique P_E qui représente la pression limite d'existence de la mésophase M dans le diagramme isotherme Pression-Composition; elle peut être calculée à partir de la relation :

$$\text{Exp} \left[- \frac{\Delta V_1^{*KM}}{RT} (P_E - P_1^{KM}) \right] + \text{Exp} \left[- \frac{\Delta V_2^{*KM}}{RT} (P_E - P_2^{KM}) \right] = 1,$$

P_E étant supérieure à la fois à P_1^{KM} et P_2^{KM} . Il apparaît donc, d'après les expressions (2 - 12) et (2 - 12'), que la connaissance des seules caractéristiques des corps purs permet de déterminer complètement ces types de diagrammes. Ainsi, dans le but d'étudier l'influence de ces caractéristiques sur l'allure des courbes de dissolution isothermes, plusieurs diagrammes ont pu être tracés (Figures II - 3 et

II - 4) en tenant compte des ordres de grandeur des variations de volume molaire à la fusion dans le cas des cristaux liquides qui sont :

$$10 \leq \Delta V^{KM} \leq 60 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad [16] .$$

La température de l'isotherme est supposée supérieure aux températures de fusion sous la pression atmosphérique des deux corps purs. Bien que l'allure générale des diagrammes reste identique, il n'en est pas de même pour les coordonnées du point eutectique qui dépendent fortement des valeurs des variations de volume à la fusion des constituants purs. En effet, quand ces variations de volume ont presque le même ordre de grandeur ($\Delta V_1^{*KM} \approx \Delta V_2^{*KM}$), on constate (Figure II-3) que P_E diminue lorsque les valeurs de ΔV_i augmentent, alors que la composition de l'eutéxie x_E s'enrichit en composé qui présente la pression de fusion la plus élevée. Par contre, si les variations de volume n'ont pas les mêmes ordres de grandeur, plus l'écart entre ΔV_1^{*KM} et ΔV_2^{*KM} est grand, plus P_E diminue, et la mésophase M de composition x_E s'enrichit en composé qui présente la variation de volume la plus faible (Figure II - 4).

3 - 3. Equilibre de deux solutions parfaites

Soient deux constituants 1 et 2 qui présentent, à la température T, deux phases α et β stables respectivement à haute et basse pression. Quand ces deux constituants forment une solution parfaite aussi bien dans la phase α que dans la phase β , les équations qui décrivent les courbes d'équilibre entre les deux phases α et β dans un diagramme de phase isotherme Pression-Composition sont obtenues en intégrant les relations (2 - 11) entre $P_1^{\alpha\beta}$ et P, et (2 - 11') entre $P_2^{\alpha\beta}$ et P. Ceci conduit aux expressions :

$$\ln \left(\frac{1 - x^\beta}{1 - x^\alpha} \right) = \frac{\Delta V_1^{*\alpha\beta}}{RT} (P_1^{\alpha\beta} - P) \quad (2 - 13)$$

$$\ln \left(\frac{x^\alpha}{x^\beta} \right) = \frac{\Delta V_2^{*\alpha\beta}}{RT} (P_2^{\alpha\beta} - P) \quad (2 - 13')$$

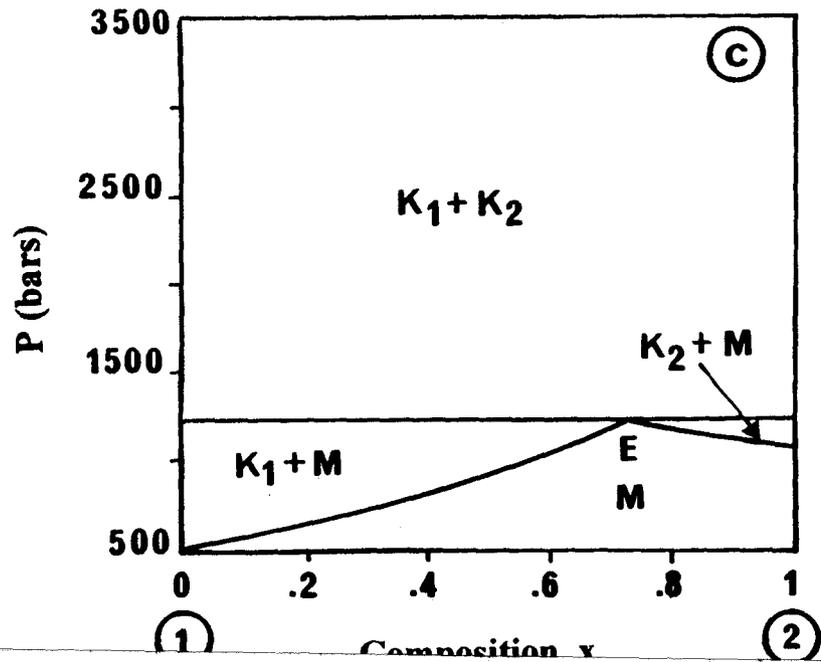
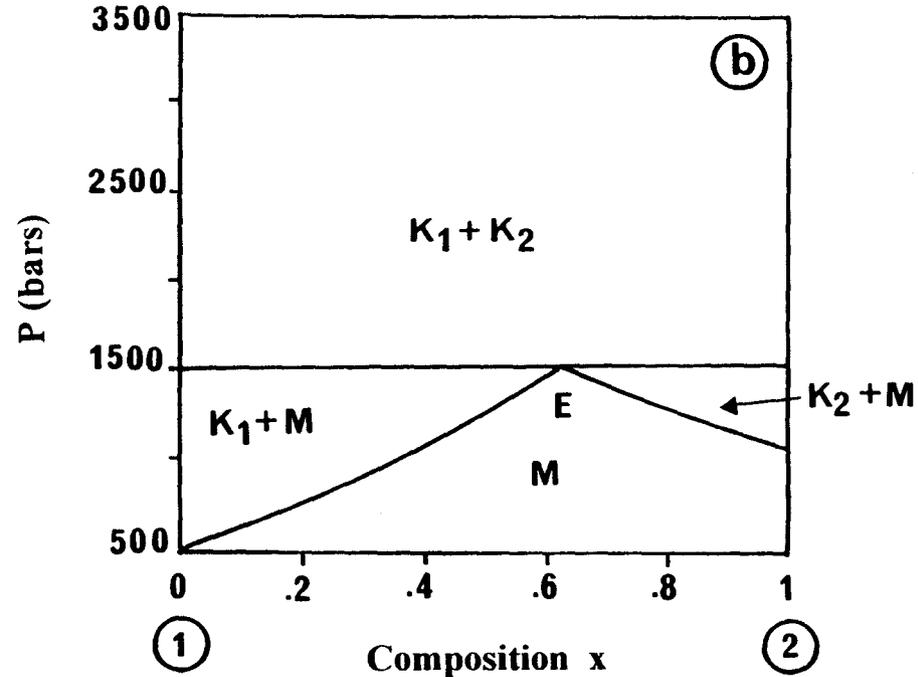
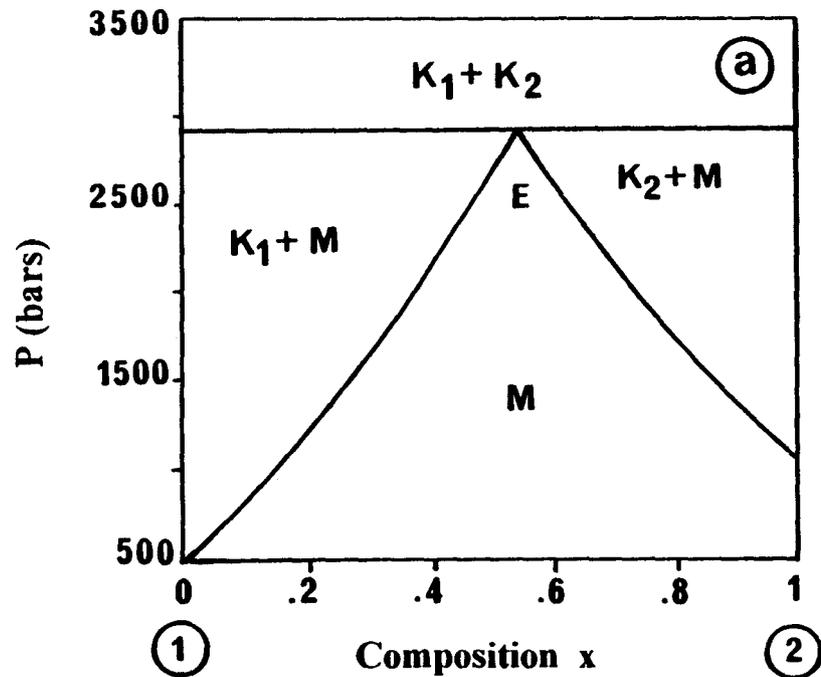


Figure II - 3. :

Allures des courbes de dissolution des cristaux des constituants (1) et (2) purs dans une mésophase M dans un diagramme isotherme P - X à T = 100°C.

- a) $P_1^{KM} = 500 \text{ bars}$; $P_2^{KM} = 1000 \text{ bars}$; $\Delta V_1^{*KM} = \Delta V_2^{*KM} = 10 \text{ cm}^3/\text{mole}$
- b) $P_1^{KM} = 500 \text{ bars}$; $P_2^{KM} = 1000 \text{ bars}$; $\Delta V_1^{*KM} = \Delta V_2^{*KM} = 30 \text{ cm}^3/\text{mole}$
- c) $P_1^{KM} = 500 \text{ bars}$; $P_2^{KM} = 1000 \text{ bars}$; $\Delta V_1^{*KM} = \Delta V_2^{*KM} = 60 \text{ cm}^3/\text{mole}$

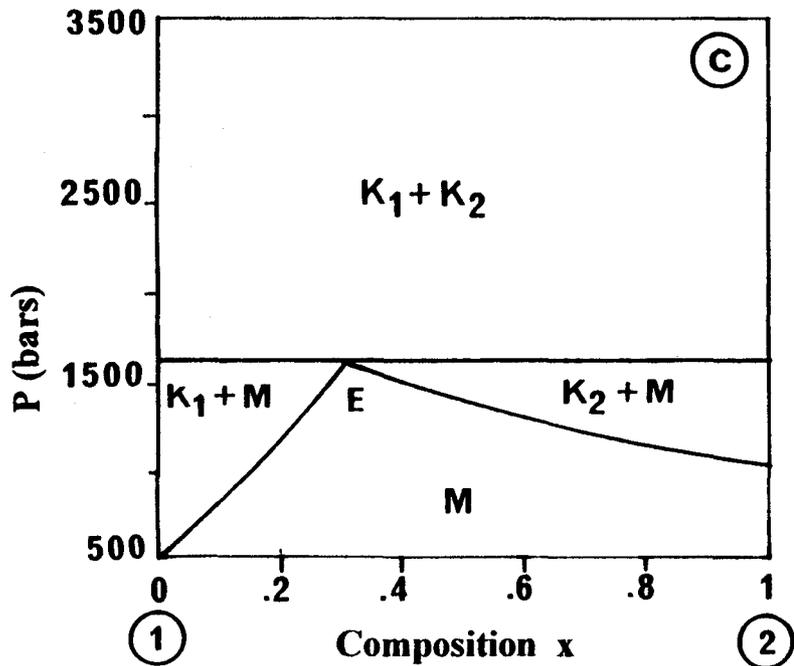
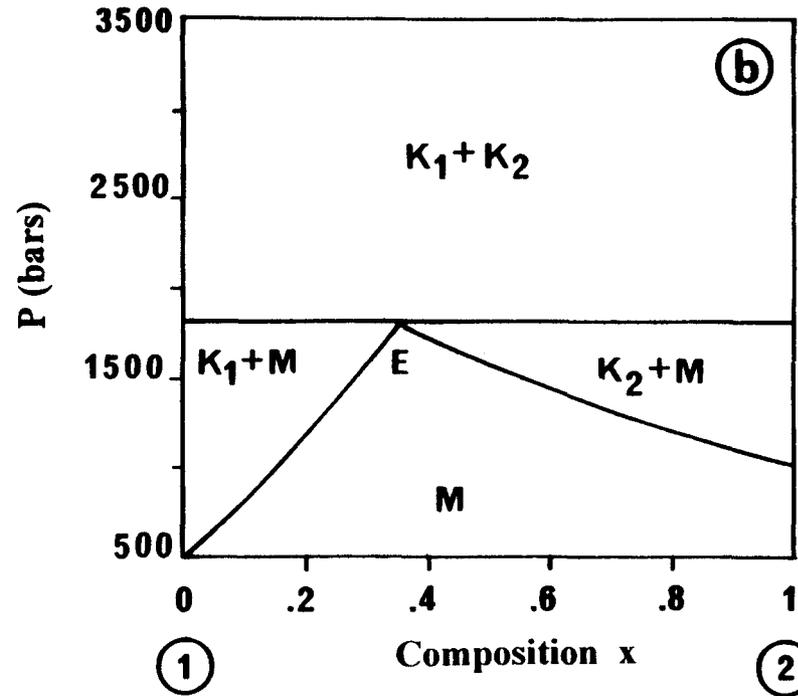
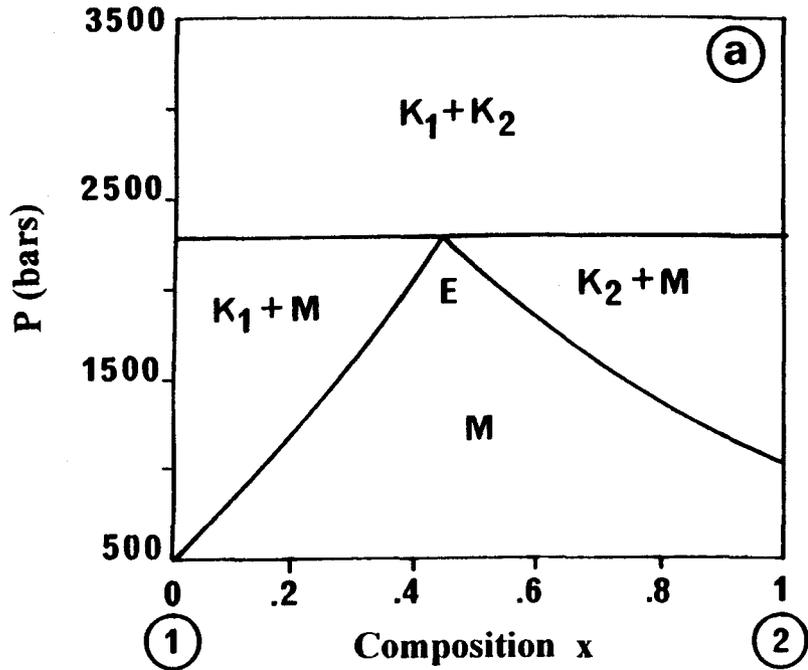


Figure II - 4. : Allures des courbes de dissolution des cristaux des constituants (1) et (2) purs dans une mésophase M dans un diagramme isotherme P - X à $T = 100^{\circ}\text{C}$.

- a) $P_1^{KM} = 500 \text{ bars}$; $P_2^{KM} = 1000 \text{ bars}$; $\Delta V_2^{*KM} = 2 \Delta V_1^{*KM} = 20 \text{ cm}^3/\text{mole}$
 b) $P_1^{KM} = 500 \text{ bars}$; $P_2^{KM} = 1000 \text{ bars}$; $\Delta V_2^{*KM} = 4 \Delta V_1^{*KM} = 40 \text{ cm}^3/\text{mole}$
 c) $P_1^{KM} = 500 \text{ bars}$; $P_2^{KM} = 1000 \text{ bars}$; $\Delta V_2^{*KM} = 6 \Delta V_1^{*KM} = 60 \text{ cm}^3/\text{mole}$

où x^α est la composition de la phase α (solide ou mésophase) en équilibre avec la phase β (mésophase ou liquide isotrope) de composition x^β ,

et $P_1^{\alpha\beta}, P_2^{\alpha\beta}$ sont les pressions de transitions, à la température T , entre les phases α et β des corps purs.

A partir de (2 - 13) et (2 - 13'), x^β et x^α peuvent être exprimées en fonction de la pression et des caractéristiques des transitions des corps purs :

$$x^\beta = \frac{\text{Exp} \left[-\frac{\Delta V_1^{*\alpha\beta}}{RT} (P_1^{\alpha\beta} - P) \right] - 1}{\text{Exp} \left[-\frac{\Delta V_1^{*\alpha\beta}}{RT} (P_1^{\alpha\beta} - P) \right] - \text{Exp} \left[-\frac{\Delta V_2^{*\alpha\beta}}{RT} (P_2^{\alpha\beta} - P) \right]} \quad (2 - 14)$$

$$x^\alpha = x^\beta \text{Exp} \left[-\frac{\Delta V_2^{*\alpha\beta}}{RT} (P_2^{\alpha\beta} - P) \right] \quad (2 - 14')$$

Ces relations sont les équivalents de celles de Van Laar [5, 19] qui décrivent les courbes d'équilibre entre les phases α et β dans un diagramme isobare.

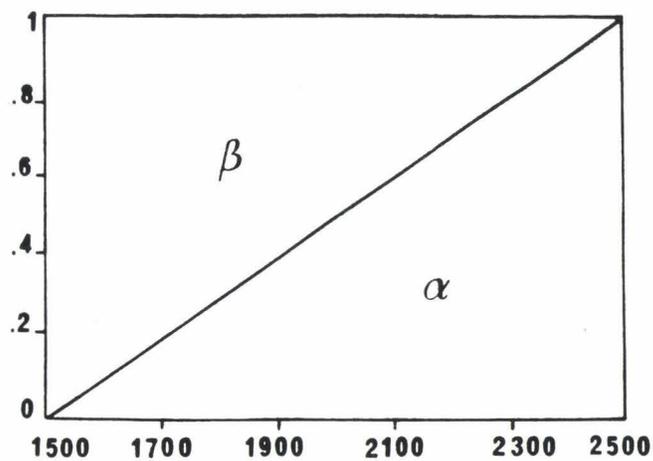
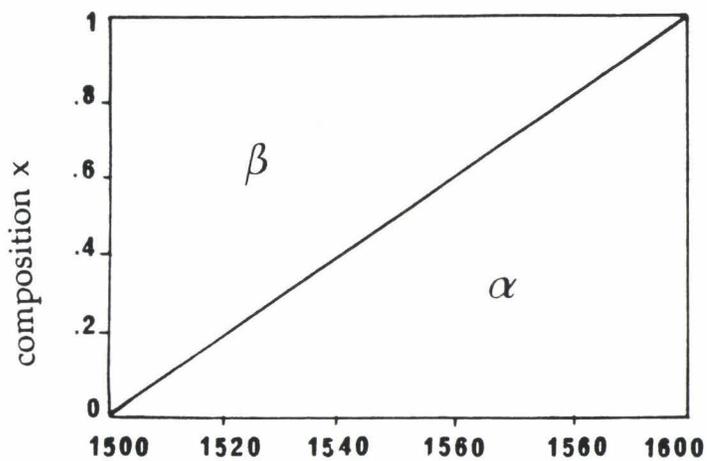
Compte tenu de la condition $0 \leq x^\beta \leq 1$ et en supposant que $P_1^{\alpha\beta}$ inférieure à $P_2^{\alpha\beta}$, on montre à partir de la relation (2 - 14) que les courbes d'équilibre des deux phases α et β sont entièrement comprises entre $P_1^{\alpha\beta}$ et $P_2^{\alpha\beta}$ et ne se coupent pas (car $x^\alpha < x^\beta$ d'après (2 - 14')) formant ainsi un fuseau d'équilibre.

Dans le but de déterminer quelques allures possibles des fuseaux d'équilibre dans les diagrammes isothermes, plusieurs cas de figures ont été envisagés en faisant varier les caractéristiques des transitions des corps purs. Différentes formes de fuseaux ont ainsi été tracées en fonction des variations de volume et pour différents intervalles entre les pressions de transition des corps purs. Elles sont illustrées Figures II - 5 et II - 6. Il est à noter que dans le cas des transitions faisant intervenir une mésophase, les ordres de grandeur des variations de volume molaire mises en jeu aux changements de phase, à l'exception de la fusion, sont le plus souvent comprises entre 0,04 et 4 cm³/mole [16, 20] pour les

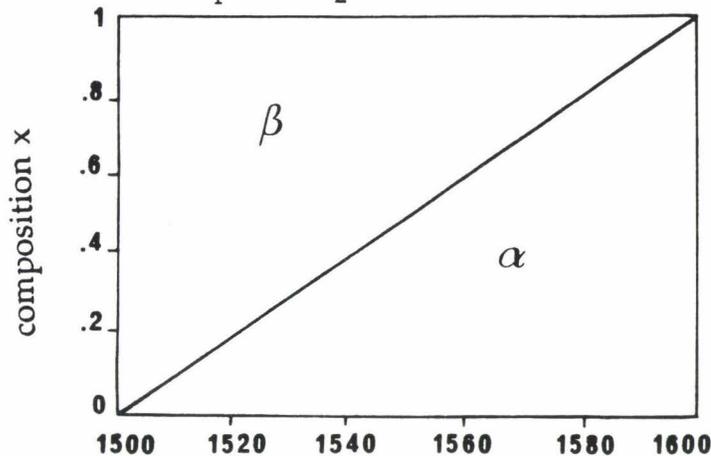
$$\Delta v_1^{*\alpha\beta} = \Delta v_2^{*\alpha\beta} = 0,04 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

- 65 -

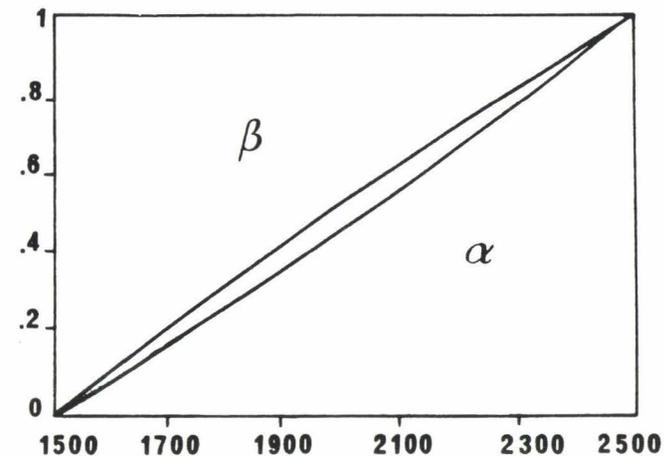
$$\Delta v_1^{*\alpha\beta} = \Delta v_2^{*\alpha\beta} = 0,04 \text{ cm}^3/\text{mole}$$



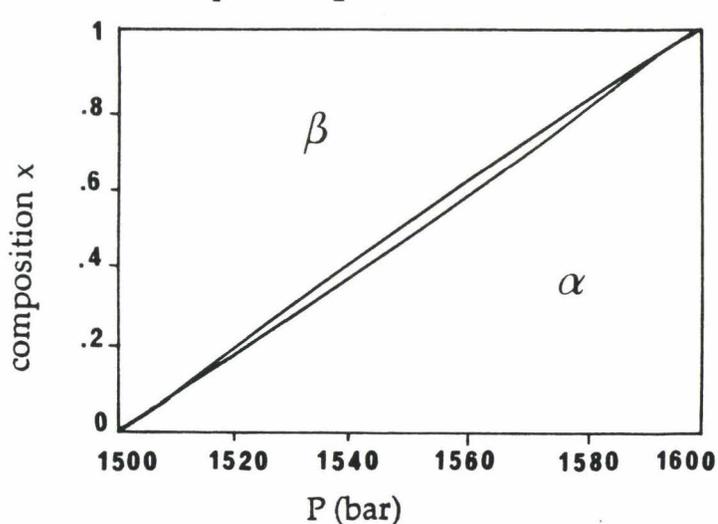
$$\Delta v_1^{*\alpha\beta} = \Delta v_2^{*\alpha\beta} = 10 \text{ cm}^3/\text{mole}$$



$$\Delta v_1^{*\alpha\beta} = \Delta v_2^{*\alpha\beta} = 10 \text{ cm}^3/\text{mole}$$



$$\Delta v_1^{*\alpha\beta} = \Delta v_2^{*\alpha\beta} = 40 \text{ cm}^3/\text{mole}$$



$$\Delta v_1^{*\alpha\beta} = \Delta v_2^{*\alpha\beta} = 40 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

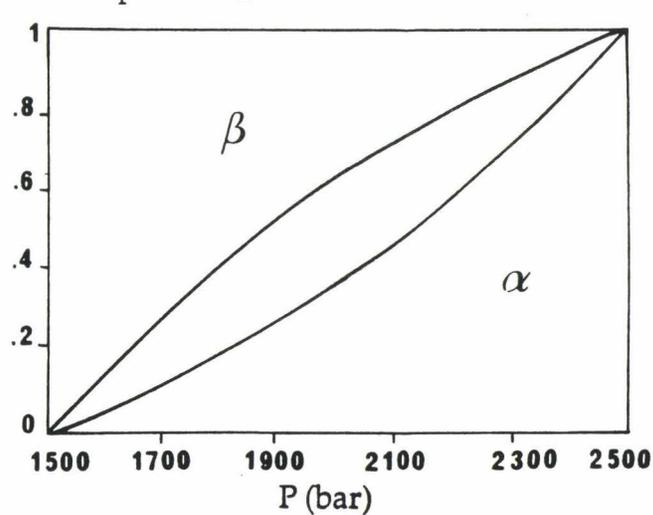


Figure II - 5. : Allures des courbes d'équilibre de deux phases α et β dans un diagramme isotherme $P - X$ quand les deux constituants forment des solutions parfaites, calculées pour $T = 150^\circ \text{C}$ pour différentes valeurs des variations de volume telles que $\Delta V_1^{*\alpha\beta} = \Delta V_2^{*\alpha\beta}$.

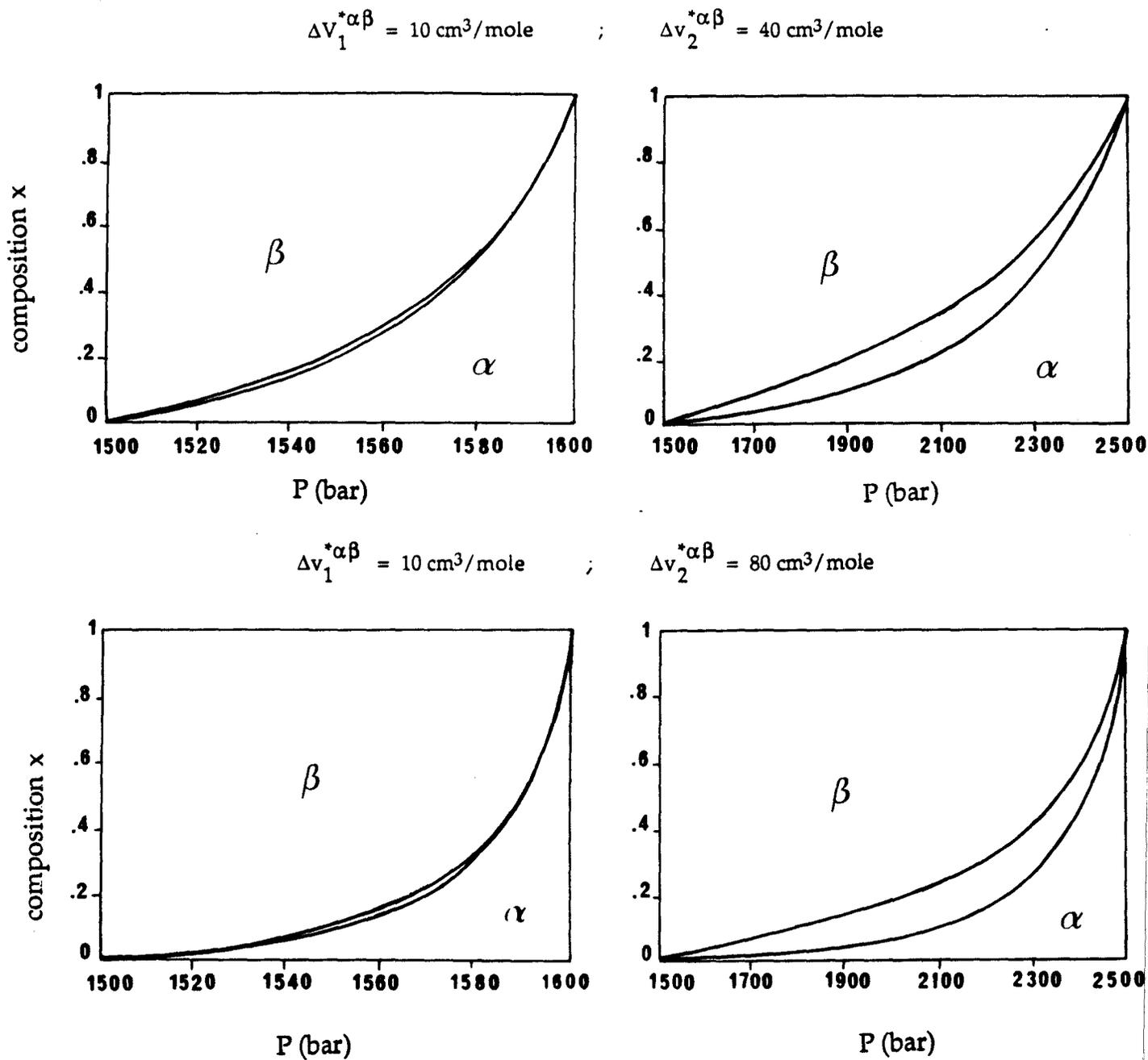


Figure II - 6. : Allures des courbes d'équilibre de deux phases α et β dans un diagramme isotherme $P - X$ quand les deux constituants forment des solutions parfaites, calculées pour $T = 150^\circ \text{C}$ pour différentes valeurs des variations de volume telles que $\Delta V_1^{*\alpha\beta} \neq \Delta V_2^{*\alpha\beta}$

transitions mésophase - mésophase ou mésophase - liquide, ceci laisse donc prévoir l'existence de zones biphasiques très étroites dans les diagrammes de phase isothermes faisant intervenir les équilibres entre deux mésophases ou entre une mésophase et le liquide.

3 - 4. Diagramme de phase isotherme quand seul l'un des constituants présente une mésophase stable.

3 - 4 .1. *Diagrammes hypo et hypermésogéniques.*

Les diagrammes de phase isobares des systèmes binaires dont un seulement des deux constituants possède une mésophase stable présentent pour certains mélanges un domaine d'existence de la phase mésomorphe. Les allures possibles de ces diagrammes ont été interprétées dans l'hypothèse des solutions parfaites, en admettant l'existence de transitions virtuelles ^(a) pour le constituant non mésogène [5]. Afin de décrire les mêmes allures dans un diagramme de phase isotherme Pression-Composition il a été considéré le cas d'un système binaire où, à la température T et lorsque la pression augmente, le constituant 1 présente la séquence de phase Liquide isotrope (L) - Mésophase (M) - Cristal (K) et le constituant 2 la séquence Liquide isotrope (L) - Cristal (K).

Les deux constituants sont supposés former une solution parfaite dans les phases M et L, tandis que les cristaux de 1 et 2 ne forment pas une solution solide. Deux cas de diagrammes ont été considérés et sont présentés Figure II - 7.

Le diagramme de la Figure II - 7. a où la mésophase M ne sera observée que sur un domaine très restreint est appelé hypomésogénique. Sur la Figure II - 7. b la mésophase existe sur un domaine relativement étendu; le diagramme est appelé dans ce cas hypermésogénique. Ces diagrammes permettent de mettre en évidence des transitions virtuelles :

(a) Pour rappeler qu'une grandeur est relative à une transition virtuelle, elle sera indiquée par des crochets.

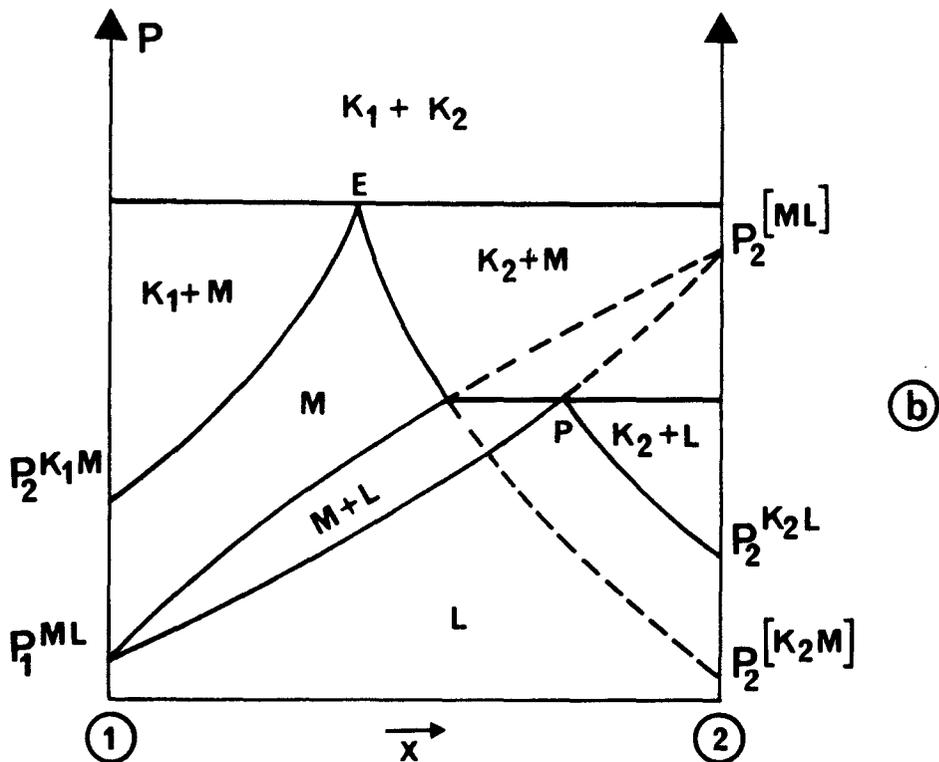
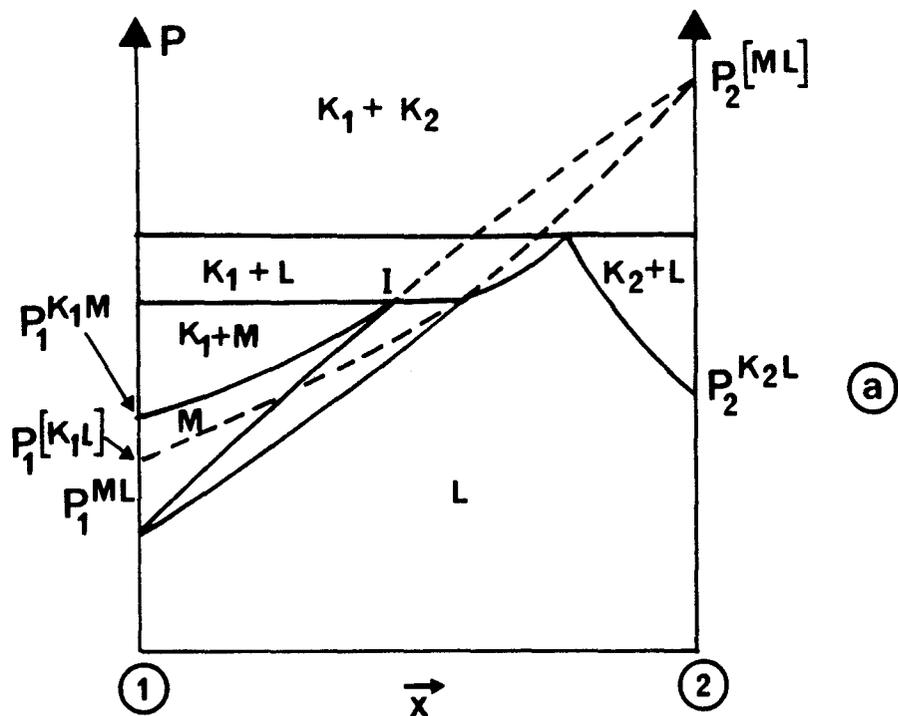


Figure II - 7. : Diagrammes de phase isothermes de mélange d'un constituant
 (1) qui présente une mésophase M stable avec un autre
 (2) qui n'en présente pas :

- a) Diagramme hypomésogénique
- b) Diagramme hypermésogénique

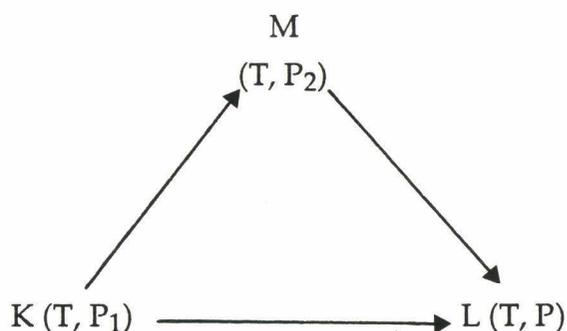
i) Pour le diagramme hypomésogénique :
une transition virtuelle $[K_1L]$ pour le mésogène
une transition virtuelle $[ML]$ pour le non-mésogène.

ii) Pour le diagramme hypermésogénique :
une transition virtuelle $[K_2M]$ pour le non mésogène
une transition virtuelle $[ML]$ pour le non mésogène.

Le calcul de ces deux types de diagrammes en vue de tracer les courbes de dissolution et les fuseaux d'équilibre, est toujours réalisé à partir des relations (2 - 11) et (2 - 11') mais nécessite la connaissance, outre des caractéristiques de corps purs, des caractéristiques des transitions virtuelles.

3 - 4.2. Caractéristique de la transition virtuelle Cristal-Liquide du non mésogène

Soit le cycle thermodynamique suivant constitué de trois transformations isothermes :



une transformation virtuelle qui ramène le système de l'état thermodynamique (T, P_1) où il est cristallin vers l'état liquide $L (T, P)$ et deux transformations réelles qui en passant par un état intermédiaire mésomorphe M caractérisé par le couple (T, P_2) ramènerait le système de l'état $K (T, P_1)$ à l'état $L (T, P)$. Soit $\Delta V_1^{*[K_1L]}$ et $P_1^{[K_1L]}$ les caractéristiques de la transition virtuelle $[K_1L]$ du constituant 1. En appliquant le principe de l'état initial et de l'état final à la fonction d'état V , on obtient la relation :

$$\Delta V_1^{*[K_1L]}(T, P_1^{[K_1L]}) = \Delta V_1^{*K_1M}(T, P_1^{K_1M}) + \Delta V_1^{*ML}(T, P_1^{*ML}) \quad (2-15)$$

Ainsi, la variation de volume molaire de la transition virtuelle est déterminée à partir des variations de volume molaire des transitions réelles.

La variation du potentiel chimique μ_1^* le long des deux transformations est donnée par la relation :

$$\mu_1^{*L}(T, P) - \mu_1^{*K_1}(T, P_1) = \int_{P_1}^{P_1^{K_1M}} V_1^{*K_1} dP + \int_{P_1^{K_1M}}^{P_1^{ML}} V_1^{*M} dP + \int_{P_1^{ML}}^P V_1^{*L} dP$$

En posant : $V_1^{*K_1} = V_1^{*M} - \Delta V_1^{*K_1M}$ (2 - 16)

et $V_1^{*M} = V_1^{*L} - \Delta V_1^{*ML}$

et sachant que $\Delta V_1^{*K_1M}$ et ΔV_1^{*ML} ne dépendent pas de la pression, on obtient alors :

$$\begin{aligned} \mu_1^{*L}(T, P) - \mu_1^{*K_1}(T, P_1) = & \int_{P_1}^{P_1^{K_1M}} V_1^{*M} dP + \int_{P_1^{K_1M}}^P V_1^{*L} dP + \Delta V_1^{*K_1M}(P_1 - P_1^{K_1M}) \\ & + \Delta V_1^{*ML}(P_1^{K_1M} - P_1^{ML}) \end{aligned} \quad (2-17)$$

La variation du potentiel chimique au cours de la transformation virtuelle est donnée par la relation :

$$\mu_1^{*L}(T, P) - \mu_1^{*K_1}(T, P_1) = \int_{P_1}^{P_1^{[K_1L]}} V_1^{*K_1} dP + \int_{P_1^{[K_1L]}}^P V_1^{*L} dP.$$

Le principe de l'état initial et de l'état final appliqué au potentiel chimique μ_1^* conduit à la relation :

$$\int_{P_1}^{P_1^{[K_1L]}} V_1^{*K_1} dP + \int_{P_1^{[K_1L]}}^{P_1^{K_1M}} V_1^{*L} dP = \int_{P_1}^{P_1^{K_1M}} V_1^{*M} dP + \Delta V_1^{*K_1M} (P_1 - P_1^{K_1M}) + \Delta V_1^{*ML} (P_1^{K_1M} - P_1^{ML})$$

En utilisant les relations (2 - 15) et (2 - 16) on obtient :

$$P_1^{[K_1L]} \Delta V_1^{*[K_1L]} = P_1^{K_1M} \Delta V_1^{*K_1M} + P_1^{ML} \Delta V_1^{*ML} \quad (2 - 18)$$

Les caractéristiques de la transition virtuelle [K₁ - L] du constituant 1 sont ainsi complètement déterminées quand celles correspondant aux transitions réelles K₁ - M et M - L sont connues. Enfin, en utilisant les relations (2 - 15) et (2 - 18), on peut facilement montrer que :

$$P_1^{ML} < P_1^{[K_1L]} < P_1^{K_1M}$$

La figure II - 8. a illustre bien ce résultat et montre qu'il est possible de définir, pour le constituant 1, une transition Cristal-Liquide isotrope située dans les domaines de métastabilité de ces deux phases.

3 - 4.3. Caractéristiques des transitions virtuelles du constituant non-mésogène

3 - 4.3. a) Relations de conservation

Un calcul analogue à celui effectué au paragraphe précédent aboutit à des relations semblables à (2 - 15) et (2 - 18) pour le constituant 2.

$$\Delta V_2^{*K_2L} = \Delta V_2^{*[K_2M]} + \Delta V_2^{*[ML]} \quad (2 - 19)$$

$$P_2^{K_2L} \Delta V_2^{*K_2L} = P_2^{[K_2M]} \Delta V_2^{*[K_2M]} + P_2^{[ML]} \Delta V_2^{*[ML]} \quad (2 - 20)$$

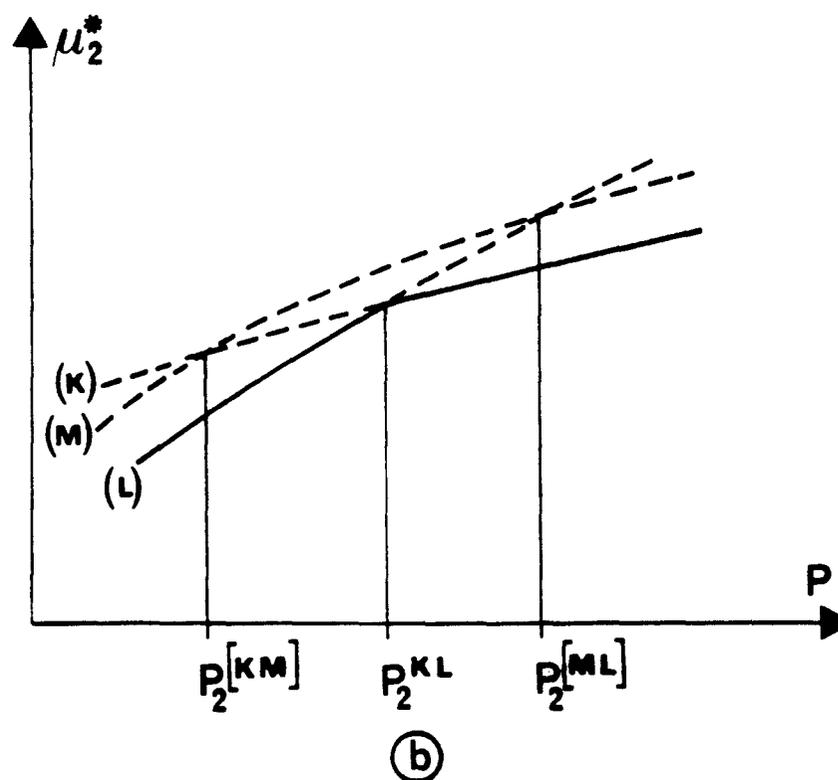
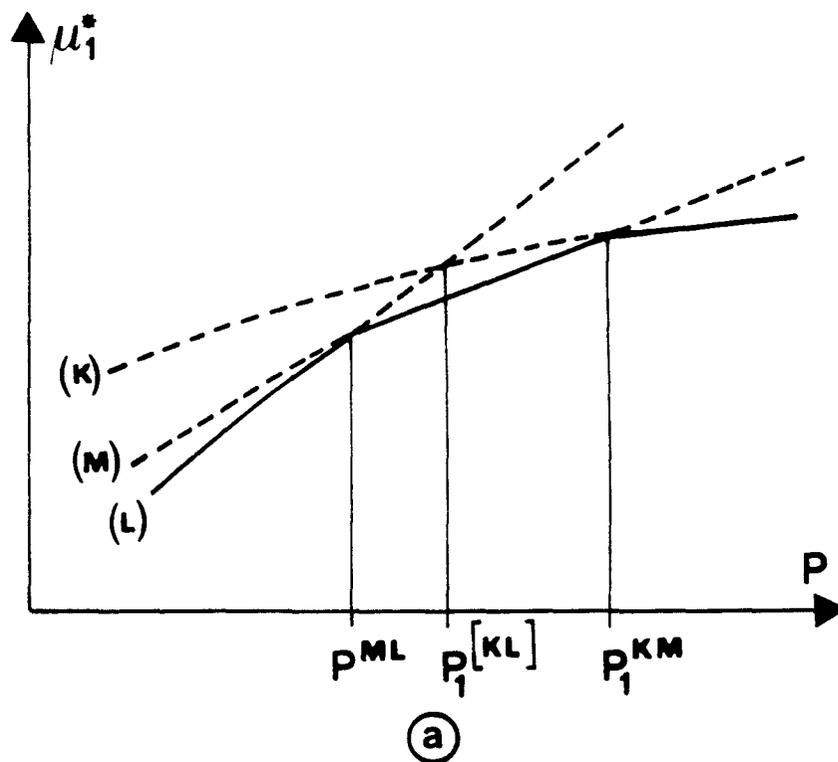


Figure II - 8. : Allure des courbes donnant le potentiel chimique en fonction de la pression, à T donnée,

a) du constituant 1 ; _____ : phases stables

b) du constituant 2 ; - - - - - : phases métastables

On peut aussi montrer à partir de ces deux relations que :

$P_2^{[K_2M]} < P_2^{K_2L} < P_2^{[ML]}$. La figure II - 8. b indique la distribution des pressions des transitions virtuelles par rapport à la pression de transition réelle. Les relations (2 - 19) et (2 - 20) relient entre elles les quatre caractéristiques des deux transitions virtuelles du constituant 2. Des données supplémentaires sont donc nécessaires pour déterminer entièrement les quatre quantités. Ceci est possible si on connaît quelques pressions remarquables dans le diagramme isotherme Pression-Composition telles que les pressions des points triples.

3 - 4.3. b) Cas d'une seule transition virtuelle.

Lorsque le diagramme de phase est de type hypomésogénique, le composé non-mésogène présente une seule transition virtuelle Mésophase-Liquide (Figure II - 7. a). Soit la pression P^{KLM} où les cristaux du constituant 1, la mésophase M et la phase liquide sont en équilibre. Au point I, l'intersection du fuseau d'équilibre avec la courbe de dissolution conduit à la relation :

$$1 - \text{Exp} \left[\frac{\Delta V_1^{*K_1M}}{RT} (P_1^{K_1M} - P^{KLM}) \right] = \text{Exp} \left[\frac{\Delta V_2^{*[ML]}}{RT} (P^{KLM} - P_2^{[ML]}) \right] \times$$

$$\frac{\text{Exp} \left[\frac{\Delta V_1^{*ML}}{RT} (P^{KLM} - P_1^{ML}) \right] - 1}{\text{Exp} \left[\frac{\Delta V_1^{*[ML]}}{RT} (P^{KLM} - P_1^{ML}) \right] - \text{Exp} \left[\frac{\Delta V_2^{*[ML]}}{RT} (P^{KLM} - P_2^{[ML]}) \right]}$$

qui peut aussi se mettre sous une forme plus simple :

$$\text{Exp} \left[\frac{\Delta V_2^{*[ML]}}{RT} (P^{KLM} - P_2^{[ML]}) \right] = \frac{1 - \text{Exp} \left[\frac{\Delta V_1^{*K_1M}}{RT} (P_1^{K_1M} - P^{KLM}) \right]}{1 - \text{Exp} \left[\frac{\Delta V_1^{*[K_1L]}}{RT} (P_1^{[K_1L]} - P^{KLM}) \right]} \quad (2 - 21)$$

Une autre pression remarquable est la pression du point triple eutectique. Cependant, l'utilisation de la relation vérifiée en ce point ne permet pas de résoudre le système d'équation. Il est alors nécessaire de considérer le mélange du constituant 2 avec un autre constituant 1' qui présente la même séquence de phase que 1. Le diagramme hypomésogénique présente alors un point triple I' sous une pression P'^{KLM}. La relation (analogue de 2 - 21) vérifiée en ce point est alors :

$$\text{Exp} \left[\frac{\Delta V_2^{*[ML]}}{RT} (P'^{KLM} - P_2^{[ML]}) \right] = \frac{1 - \text{Exp} \left[\frac{\Delta V_{1'}^{*K_1'M}}{RT} (P_{1'}^{K_1'M} - P'^{KLM}) \right]}{1 - \text{Exp} \left[\frac{\Delta V_{1'}^{*[K_1'L]}}{RT} (P_{1'}^{[K_1'L]} - P'^{KLM}) \right]} \quad (2 - 21)$$

En posant :

$$\alpha = \frac{1 - \text{Exp} \left[\frac{\Delta V_1^{*K_1'M}}{RT} (P_1^{K_1'M} - P^{KLM}) \right]}{1 - \text{Exp} \left[\frac{\Delta V_1^{*[K_1'L]}}{RT} (P_1^{[K_1'L]} - P^{KLM}) \right]}$$

$$\alpha' = \frac{1 - \text{Exp} \left[\frac{\Delta V_{1'}^{*K_1'M}}{RT} (P_{1'}^{K_1'M} - P'^{KLM}) \right]}{1 - \text{Exp} \left[\frac{\Delta V_{1'}^{*[K_1'L]}}{RT} (P_{1'}^{[K_1'L]} - P'^{KLM}) \right]}$$

Les deux relations (2-21) et (2-22) conduisent aux expressions

$$P_2^{[ML]} = \frac{P'^{KLM} - P^{KLM} [\ln(\alpha)/\ln(\alpha')]}{1 - [\ln(\alpha)/\ln(\alpha')]}$$

$$\Delta V_2^{*[ML]} = RT \frac{\ln(\alpha') - \ln(\alpha)}{P'^{KLM} - P^{KLM}}$$

Ainsi, l'étude des mélanges binaires entre le constituant 2 et deux constituants qui présentent tous les deux une même mésophase M stable permettrait, à priori, de calculer les caractéristiques de la transition virtuelle Mésophase - Liquide du constituant 2.

3 - 4.3. c) Cas de deux transitions virtuelles

Pour calculer les grandeurs $P_2^{[K_2M]}$, $\Delta V_2^{*[K_2M]}$ et $P_2^{[ML]}$, $\Delta V_2^{*[ML]}$, il est ici possible d'utiliser les deux expressions remarquables P_E et P^{KLM} du diagramme hypermésogénique (Figure II-7. b). L'intersection, au point P, du fuseau d'équilibre avec la courbe de dissolution conduit à la relation :

$$\text{Exp} \left[\frac{\Delta V_2^{*K_2L}}{RT} (P_2^{K_2L} - P^{KLM}) \right] = \frac{\text{Exp} \left[\frac{\Delta V_1^{*ML}}{RT} (P^{KLM} - P_1^{ML}) \right] - 1}{\text{Exp} \left[\frac{\Delta V_1^{*ML}}{RT} (P^{KLM} - P_1^{ML}) \right] - \text{Exp} \left[\frac{\Delta V_2^{*[ML]}}{RT} (P^{KLM} - P_2^{ML}) \right]}$$

qui peut encore se mettre sous la forme :

$$\beta = \text{Exp} \left[\frac{\Delta V_2^{*[ML]}}{RT} (P^{KLM} - P_2^{[ML]}) \right] \quad (2-24)$$

où

$$\beta = \frac{\text{Exp} \left[\frac{\Delta V_1^{*ML}}{RT} (P_1^{ML} - P^{KLM}) \right] + \text{Exp} \left[\frac{\Delta V_2^{*K_2L}}{RT} (P_2^{K_2L} - P^{KLM}) \right]}{\text{Exp} \left[\frac{\Delta V_1^{*ML}}{RT} (P_1^{ML} - P^{KLM}) \right] \cdot \text{Exp} \left[\frac{\Delta V_2^{*K_2L}}{RT} (P_2^{K_2L} - P^{KLM}) \right]}$$

D'autre part, au point eutectique de coordonnées P_E la relation suivante est vérifiée

$$1 - \text{Exp} \left[\frac{\Delta V_1^{*K_1M}}{RT} (P_1^{K_1M} - P_E) \right] = \text{Exp} \left[\frac{\Delta V_2^{*[K_2M]}}{RT} (P_2^{[K_2M]} - P_E) \right]$$

elle conduit à l'expression de β'

$$\beta' = \text{Exp} \left[\frac{\Delta V_2^{*[ML]}}{RT} (P_E - P_2^{[ML]}) \right] \quad (2-25)$$

où

$$\beta' = \frac{1 - \text{Exp} \left[\frac{\Delta V_1^{*K_1M}}{RT} (P_1^{K_1M} - P_E) \right]}{\text{Exp} \left[\frac{\Delta V_2^{*K_2L}}{RT} (P_2^{K_2L} - P_E) \right]}$$

A partir des deux relations (2-24) et (2-25), on peut déduire les expressions

$$P_2^{[ML]} = \frac{P_E \ln(\beta) - P^{KLM} \ln(\beta')}{\ln(\beta) - \ln(\beta')} \quad (2-26)$$

$$\Delta V_2^{*[ML]} = RT \frac{\ln(\beta) - \ln(\beta')}{P^{KLM} - P_E} \quad (2-26')$$

Ainsi, la transition virtuelle [ML] sera déterminée si P^{KLM} et P_E sont connues. Les caractéristiques de la transition virtuelle [K₂M] peuvent être déduites des expressions (2-19) et (2-20).

3 - 5. Conclusion

Dans le cadre des solutions parfaites, les courbes de dissolution et les fuseaux d'équilibre dans un diagramme isotherme Pression - Composition de mélanges binaires de composés mésogènes présentant la même séquence de phase sont entièrement déterminés à partir des caractéristiques des transitions des corps purs.

Dans ces diagrammes, il existe un point eutectique de coordonnées x_E et P_E . La pression P_E constitue la pression limite d'existence de la mésophase M.

L'ordre de grandeur des caractéristiques des corps purs influence considérablement les coordonnées du point eutectique. Etant donné l'absence d'exemples de diagrammes expérimentaux dans la littérature, il n'a pas été possible de vérifier la validité de ce calcul.

Pour les diagrammes isothermes de mélanges d'un constituant qui présente une mésophase stable avec un autre qui n'en présente pas, le calcul des diagrammes nécessite la connaissance des caractéristiques des transitions réelles et virtuelles des corps purs. Les caractéristiques des transitions virtuelles peuvent être déterminées d'une part à partir des caractéristiques des transitions réelles et, d'autre part, par la connaissance des pressions remarquables dans les diagrammes isothermes où trois phases sont en équilibre. Il n'a pas été possible néanmoins, de vérifier la validité de ce calcul par le fait qu'il n'existe, à notre connaissance, aucun exemple de diagramme expérimental.

Dans certains cas favorables on peut espérer mettre en évidence expérimentalement la transition virtuelle à partir d'états métastables (surfusion par augmentation de pression par exemple). La transition sera alors qualifiée de monotrope et ses caractéristiques (Pression de transition à température donnée) seront définies en abaissement de pression.

4 - DIAGRAMMES DE PHASE ISOTHERMES DE MELANGES BINAIRES DE MESOGENES FORMANT DES SOLUTIONS REGULIERES

Une seconde étape dans le calcul prédictif des diagrammes de phase isothermes, consiste à envisager le cas des mésogènes à séquences de phases normales mais ne conduisant pas à des solutions parfaites.

4 - 1. Choix de l'approche thermodynamique

Plusieurs diagrammes de phase isobares de mélanges de mésogènes ont été déterminés expérimentalement [6, 7, 21, 22] et ont révélé, d'une part, par l'existence d'extremums des courbes d'équilibre (comportement azéotrope) et d'autre part, par un désaccord entre ces deux diagrammes expérimentaux et ceux calculés dans l'hypothèse des solutions parfaites, un comportement non idéal de

ces mélanges. Les études thermodynamiques ont permis, par la modélisation des phénomènes observés, de décrire quelques cas de diagrammes expérimentaux, alors que pour la plupart d'entre eux, le comportement thermodynamique des mélanges est encore inconnu. Néanmoins, le comportement des systèmes binaires de mésogènes qui présentent un mélange azéotropique a été bien décrit dans le cadre de la théorie des solutions régulières [6, 7, 8].

Pour rendre compte de l'existence de comportements azéotropes dans un diagramme de phase isotherme Pression - Composition, l'hypothèse des solutions régulières a été adoptée. L'approche par l'énergie de Gibbs (cf. §. II - 4.2) a été proposée [8, 10, 15] pour décrire les diagrammes isobares expérimentaux de mélanges de mésogènes et s'est révélée bien adaptée. C'est cette approche qui est utilisée pour décrire les diagrammes (P - x) isothermes. Elle s'est, par comparaison à l'approche des potentiels chimiques, montrée particulièrement bien adaptée d'une part pour rendre compte de l'existence d'extremums des courbes d'équilibre et, d'autre part, pour décrire avec une bonne approximation des courbes dans le cas de l'équilibre entre mésophases ou mésophase - liquide pour lesquelles les zones biphasiques dans les diagrammes de phase sont très étroites.

4 - 2. Courbes d'équilibre dans les diagrammes isothermes

Dans l'hypothèse des solutions régulières, le potentiel chimique d'excès de mélange d'un constituant i dans une phase α est donné [12] par l'expression

$$\mu_i^{E\alpha} = A^\alpha (1 - x_i^\alpha)^2 \quad (2-27)$$

où A^α est une constante qui ne dépend ni de la température ni de la pression [23, 24] et dépend seulement du couple de constituants qui forment le mélange et des caractéristiques de la phase α . L'expression (2-3") de l'énergie de Gibbs d'excès relative à la phase α devient alors

$$G^{E\alpha} = A^\alpha x^\alpha (1 - x^\alpha)$$

où x^α est la composition du constituant 2 dans la phase α .

Quant à la température T et sous la pression P, s'établit l'équilibre entre deux phases α et β stables respectivement à haute et basse pression, l'équation

(2-8) issue de l'analyse d'équale G peut alors être écrite sous la forme

$$(1-x) \Delta\mu_1^{*\alpha\beta}(T, P) + x \Delta\mu_2^{*\alpha\beta}(T, P) + (A^\beta - A^\alpha) x (1-x) = 0 \quad (2-28)$$

En supposant que les variations de volume molaire des corps purs ne dépendent pas de la pression, d'après (2-10)

$$\Delta\mu_i^{*\alpha\beta}(T, P) = \Delta V_i^{*\alpha\beta}(T, P_i^{\alpha\beta}) [P - P_i^{\alpha\beta}] \quad (2-29)$$

En conséquence, l'équation (2-28) devient

$$(1-x) [P - P_1^{\alpha\beta}] \Delta V_1^{*\alpha\beta} + x [P - P_2^{\alpha\beta}] \Delta V_2^{*\alpha\beta} + (A^\beta - A^\alpha) x (1-x) = 0$$

qui conduit à l'expression de la pression en fonction de la composition :

$$P = \frac{(P_2^{\alpha\beta} \Delta V_2^{*\alpha\beta} - P_1^{\alpha\beta} \Delta V_1^{*\alpha\beta}) x + P_1^{\alpha\beta} \Delta V_1^{*\alpha\beta} + (A^\alpha - A^\beta) x (1-x)}{(\Delta V_2^{*\alpha\beta} - \Delta V_1^{*\alpha\beta}) x + \Delta V_1^{*\alpha\beta}} \quad (2-30)$$

Cette relation détermine l'allure des courbes d'équilibre entre deux phases α et β dans un diagramme isotherme Pression - composition de mélanges binaires de deux mésogènes qui sont supposés former une solution régulière.

La pente en chaque point de la courbe décrite par la relation (2-30) est donnée par la relation :

$$\frac{dP}{dx} =$$

$$\frac{-(A^\alpha - A^\beta)(\Delta V_2^{*\alpha\beta} - \Delta V_1^{*\alpha\beta}) x^2 - 2\Delta V_1^{*\alpha\beta}(A^\alpha - A^\beta) x + \Delta V_1^{*\alpha\beta}(A^\alpha - A^\beta) + \Delta V_2^{*\alpha\beta} \Delta V_1^{*\alpha\beta} (P_2^{\alpha\beta} - P_1^{\alpha\beta})}{[(\Delta V_2^{*\alpha\beta} - \Delta V_1^{*\alpha\beta}) x + \Delta V_1^{*\alpha\beta}]^2}$$

Les courbes d'équilibre de deux solutions régulières admettent donc un extremum (azéotrope) pour une composition x_m vérifiant la relation :

$$(A^\alpha - A^\beta) (\Delta V_2^{*\alpha\beta} - \Delta V_1^{*\alpha\beta}) x_m^2 + 2\Delta V_1^{*\alpha\beta} (A^\alpha - A^\beta) x_m - \Delta V_1^{*\alpha\beta} ((A^\alpha - A^\beta)) + \Delta V_1^{*\alpha\beta} \Delta V_2^{*\alpha\beta} (P_1^{\alpha\beta} - P_2^{\alpha\beta}) = 0 \quad (2-31)$$

Deux cas sont à envisager suivant le signe de la quantité $(A^\alpha - A^\beta)$. Quand $(A^\alpha - A^\beta)$ est positive, une solution de composition x_m constitue un mélange azéotrope à la seule condition que

$$(P_2^{\alpha\beta} - P_1^{\alpha\beta}) \Delta V_1^{*\alpha\beta} < (A^\alpha - A^\beta) \quad (2-32)$$

où $P_2^{\alpha\beta}$ est supposée supérieure à $P_1^{\alpha\beta}$

Dans ce cas, la courbe d'équilibre de deux solutions régulières admet un maximum pour une composition x_m donnée par l'expression :

$$x_m = \frac{-\Delta V_1^{*\alpha\beta} + \left[\Delta V_2^{*\alpha\beta} \cdot \Delta V_1^{*\alpha\beta} \left(1 + \frac{(\Delta V_2^{*\alpha\beta} - \Delta V_1^{*\alpha\beta}) (P_2^{\alpha\beta} - P_1^{\alpha\beta})}{(A^\alpha - A^\beta)} \right) \right]^{1/2}}{(\Delta V_2^{*\alpha\beta} - \Delta V_1^{*\alpha\beta})} \quad (2-33)$$

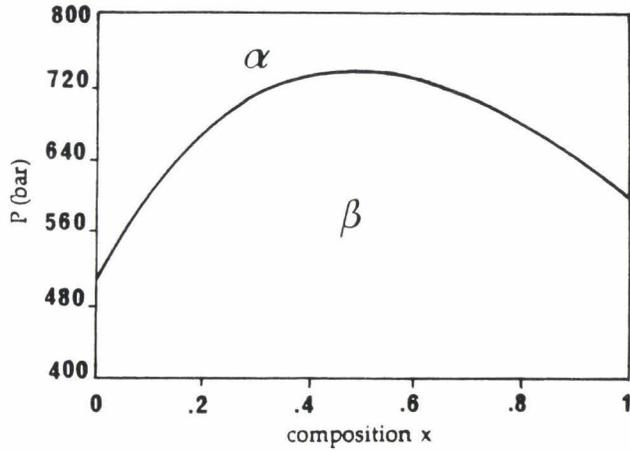
Si $(A^\alpha - A^\beta)$ est négative, la courbe d'équilibre admet un minimum pour une composition x_m qui est aussi donnée par l'expression (2-33) quand la condition

$$(P_2^{\alpha\beta} - P_1^{\alpha\beta}) \Delta V_2^{*\alpha\beta} < |(A^\alpha - A^\beta)| \quad (2-34)$$

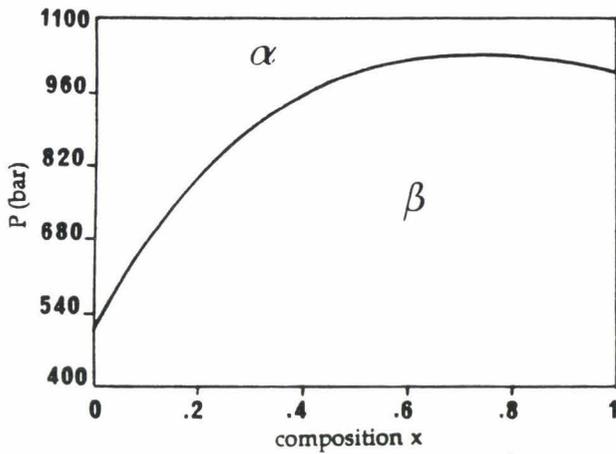
est satisfaite.

Notons que le phénomène inverse est observé dans un diagramme isobare, c'est-à-dire, que l'on obtient un maximum quand $(A^\alpha - A^\beta)$ est négative et un minimum quand elle est positive. Sur les figures II-9 et II-10 ont été reportées des allures possibles de diagrammes isothermes Pression - Composition de mélanges binaires susceptibles d'être obtenues expérimentalement quand les

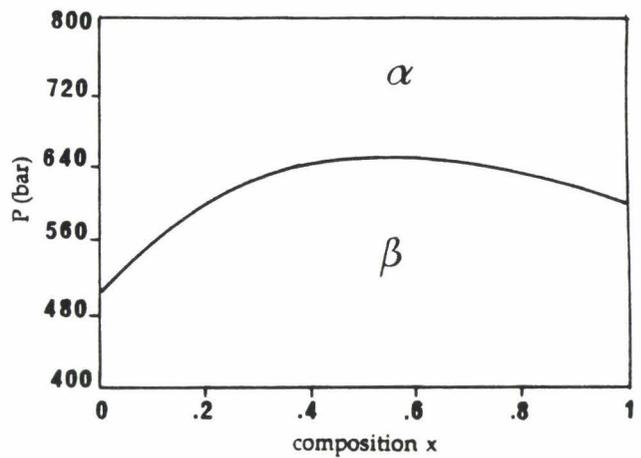
$P_1^{\alpha\beta} = 500 \text{ bars}$; $P_2^{\alpha\beta} = 600 \text{ bars}$; $A^\alpha - A^\beta = 100 \text{ J/mole}$



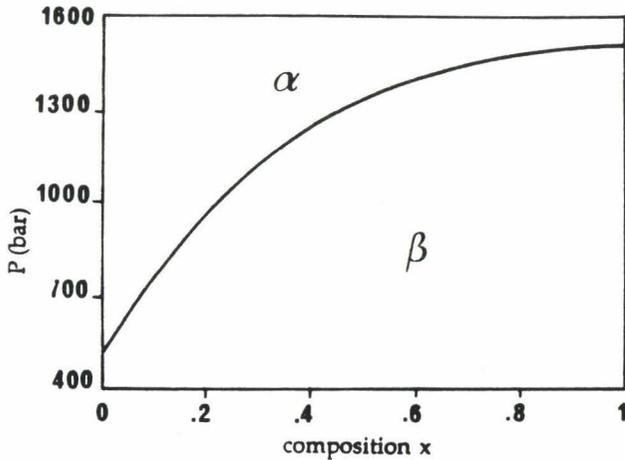
$P_1^{\alpha\beta} = 500 \text{ bars}$; $P_2^{\alpha\beta} = 1000 \text{ bars}$; $A^\alpha - A^\beta = 100 \text{ J/mole}$



$P_1^{\alpha\beta} = 500 \text{ bars}$; $P_2^{\alpha\beta} = 600 \text{ bars}$; $A^\alpha - A^\beta = 50 \text{ J/mole}$



$P_1^{\alpha\beta} = 500 \text{ bars}$; $P_2^{\alpha\beta} = 1500 \text{ bars}$; $A^\alpha - A^\beta = 100 \text{ J/mole}$



$P_1^{\alpha\beta} = 500 \text{ bars}$; $P_2^{\alpha\beta} = 600 \text{ bars}$; $A^\alpha - A^\beta = 20 \text{ J/mole}$

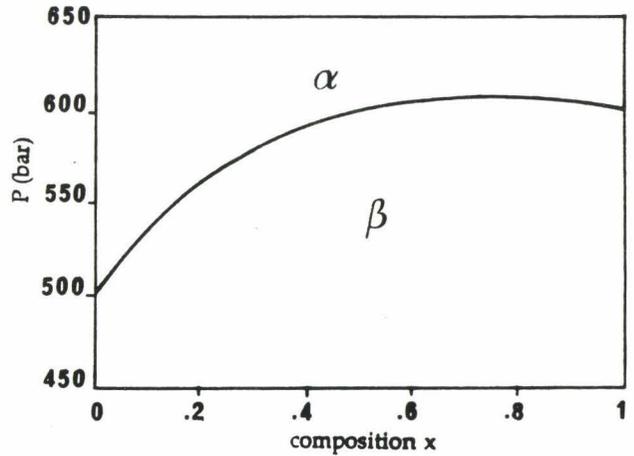
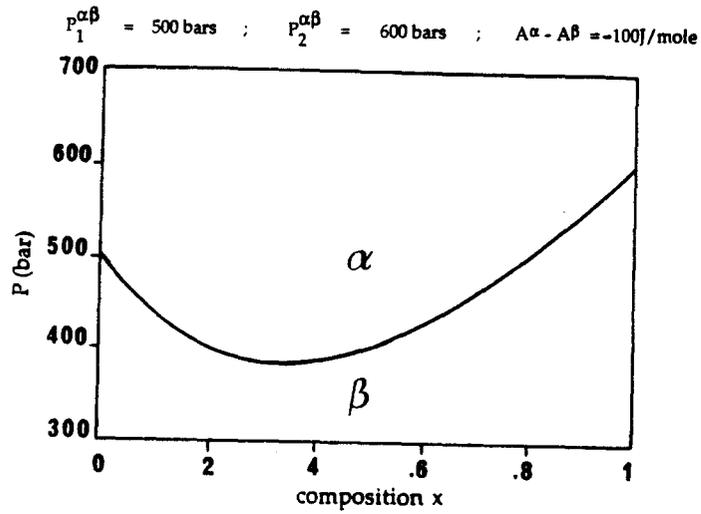
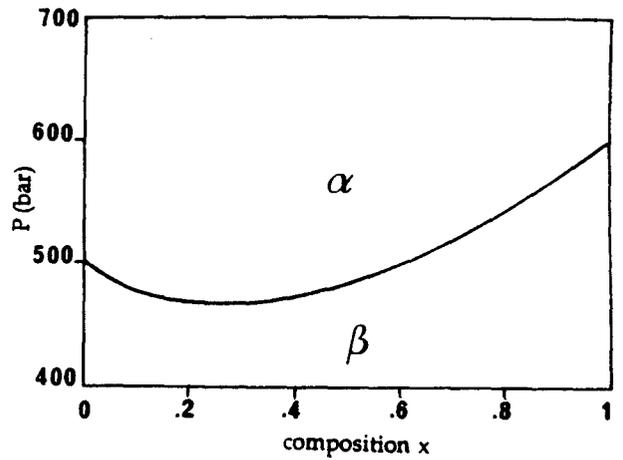
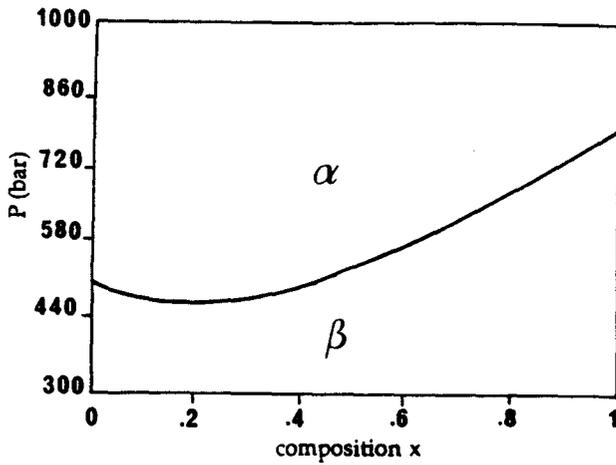


Figure II - 9. : Allures de diagrammes de phase isothermes $P - X$ dans l'hypothèse des solutions régulières quand les courbes d'équilibre de deux phases α et β admettent un maximum

$$(\Delta V_2^{*\alpha\beta} = 2 \Delta V_1^{*\alpha\beta} = 2 \text{ cm}^3/\text{mole})$$



$P_1^{\alpha\beta} = 500 \text{ bars}$; $P_2^{\alpha\beta} = 800 \text{ bars}$; $A^\alpha - A^\beta = -100 \text{ J/mole}$ $P_1^{\alpha\beta} = 500 \text{ bars}$; $P_2^{\alpha\beta} = 600 \text{ bars}$; $A^\alpha - A^\beta = -50 \text{ J/mole}$



$P_1^{\alpha\beta} = 500 \text{ bars}$; $P_2^{\alpha\beta} = 1000 \text{ bars}$; $A^\alpha - A^\beta = -100 \text{ J/mole}$

$P_1^{\alpha\beta} = 500 \text{ bars}$; $P_2^{\alpha\beta} = 600 \text{ bars}$; $A^\alpha - A^\beta = -25 \text{ J/mole}$

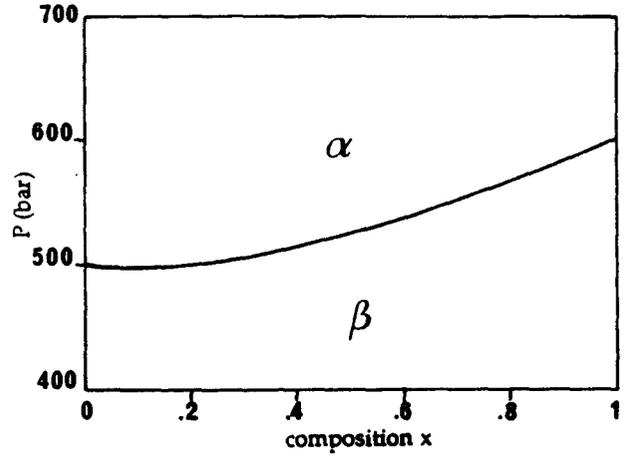
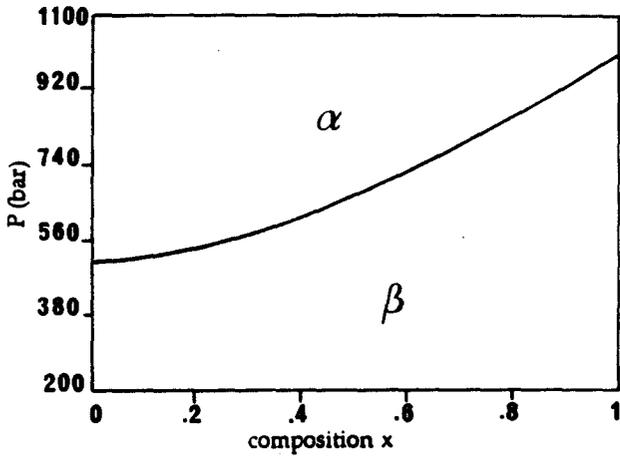


Figure II - 10. : Allures de diagrammes de phases isothermes $P - X$ dans l'hypothèse des solutions régulières quand les courbes d'équilibre de deux phases α et β admettent un minimum

$$(\Delta V_2^{*\alpha\beta} = 2 \Delta V_1^{*\alpha\beta} = 2 \text{ cm}^3/\text{mole})$$

constituants de mélange forment une solution régulière. Ces figures montrent que les coordonnées de l'azéotrope (maximum ou minimum) dépendent fortement des caractéristiques des corps purs et du mélange. Il faut aussi préciser que lorsque les conditions (2-32) et (2-34) ne sont pas satisfaites, les courbes d'équilibre auront les mêmes allures que celles correspondant à l'équilibre de deux solutions parfaites. Dans ce cas une confrontation entre les diagrammes expérimentaux et calculés permet de trancher quant à la nature des solutions.

4 - 3. Dépendance en température des coordonnées de l'azéotrope

Les coordonnées de l'azéotrope évoluent en fonction de la température. Dans le cas d'un mélange binaire de deux constituants qui forment une solution régulière, les relations (2-6) et (2-6') se réécrivent :

$$\ln \left[\frac{1-x^\alpha}{1-x^\beta} \right] + \frac{A^\alpha x^{\alpha 2} - A^\beta x^{\beta 2}}{RT} = \frac{\mu_1^{*\beta}(T,P) - \mu_1^{*\alpha}(T,P)}{RT}$$

$$\ln \left[\frac{x^\alpha}{x^\beta} \right] + \frac{A^\alpha (1-x^\alpha)^2 - A^\beta (1-x^\beta)^2}{RT} = \frac{\mu_2^{*\beta}(T,P) - \mu_2^{*\alpha}(T,P)}{RT}$$

La différentiation de ces deux relations conduit aux expressions

$$d \ln \left[\frac{1-x^\alpha}{1-x^\beta} \right] = d \left[\frac{A^\beta x^{\beta 2} - A^\alpha x^{\alpha 2}}{RT} \right] - \frac{\Delta \mu_1^{*\alpha\beta}}{RT^2} dT + \frac{\Delta V_1^{*\alpha\beta}}{RT} dP \quad (2-35)$$

$$d \ln \left[\frac{x^\alpha}{x^\beta} \right] = d \left[\frac{A^\beta (1-x^\beta)^2 - A^\alpha (1-x^\alpha)^2}{RT} \right] - \frac{\Delta H_2^{*\alpha\beta}}{RT^2} dT + \frac{\Delta V_2^{*\alpha\beta}}{RT} dP \quad (2-35')$$

qui relie les paramètres Pression, Température et Composition.

Sur la ligne des états azéotropiques, les deux phases en équilibre ont le même titre molaire :

$$x^\alpha = x^\beta = x,$$

et les équations (2-35) et (2-35') deviennent :

$$2 \frac{(A^\beta - A^\alpha)}{RT} x dx - \frac{[\Delta H_1^{*\alpha\beta} + (A^\beta - A^\alpha) x^2]}{RT^2} dT + \frac{\Delta V_1^{*\alpha\beta}}{RT} dP = 0 \quad (2-36)$$

$$-2 \frac{(A^\beta - A^\alpha)}{RT} (1-x) dx - \frac{[\Delta H_2^{*\alpha\beta} + (A^\beta - A^\alpha) (1-x)^2]}{RT^2} dT + \frac{\Delta V_2^{*\alpha\beta}}{RT} dP = 0 \quad (2-36')$$

La combinaison des deux relations conduit aux expressions auxquelles obéit la ligne azéotropique

$$\frac{dP_m}{dT} = \frac{[(1-x_m) \Delta H_1^{*\alpha\beta} + x_m \Delta H_2^{*\alpha\beta} + (A^\beta - A^\alpha) x_m (1-x_m)]}{T[(1-x_m) \Delta V_1^{*\alpha\beta} + x_m \Delta V_2^{*\alpha\beta}]} \quad (2-37)$$

$$\frac{dx_m}{dT} = \frac{1}{2T} \left[\frac{x_m^2 \Delta V_2^{*\alpha\beta} - (1-x_m)^2 \Delta V_1^{*\alpha\beta}}{x_m \Delta V_2^{*\alpha\beta} + (1-x_m) \Delta V_1^{*\alpha\beta}} + \frac{\Delta H_1^{*\alpha\beta} \Delta V_2^{*\alpha\beta} - \Delta H_2^{*\alpha\beta} \Delta V_1^{*\alpha\beta}}{(A^\beta - A^\alpha) [x_m \Delta V_2^{*\alpha\beta} + (1-x_m) \Delta V_1^{*\alpha\beta}]} \right] \quad (2-37')$$

qui définissent la dépendance en température de la pression P_m et de la composition x_m du point azéotropique.

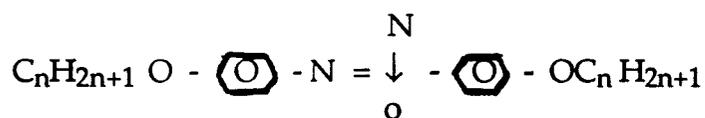
Il est très délicat, dans ce cas, de donner un ordre de grandeur représentatif des pentes $\frac{dP_m}{dT}$ et $\frac{dx_m}{dT}$ car les données de la littérature relatives aux grandeurs de mélanges dans le cas des cristaux liquides fournissent des valeurs numériques très dispersées. En effet, ces valeurs changent d'un système binaire à un autre et selon la nature des phases et ne permettent pas d'estimer des ordres de grandeurs moyens. Cependant, un calcul a pu être mené sur des mélanges binaires entre homologues d'une série chimique de mésogènes dont les diagrammes de phase de mélanges sous la pression atmosphérique sont connus [6]. Sur les tableaux II-1 et II-2 sont reportées les caractéristiques respectivement des corps purs et des mélanges collectées dans la littérature. Les valeurs des pentes de la ligne azéotrope correspondant à l'équilibre nématique - liquide pour les différents systèmes binaires ont été déterminées à partir des relations (2-37) et (2-37') et sont regroupées dans le tableau II-3.

4 - 4. Conclusion

Les diagrammes de phase isothermes Pression - Composition présentant des transformations azéotropiques peuvent être décrits dans le cadre des solutions régulières. Les allures des courbes d'équilibre ont été approchées par l'analyse d'égalité G . Plusieurs diagrammes ont été tracés et montrent que l'allure des courbes d'équilibre dépend des caractéristiques des corps purs et du mélange. Les pentes en tout point de la ligne azéotrope dans l'espace $P - T - x$ ont aussi été déterminées.

n	T ^{NI} (K) [6]	ΔV_n^{*NI} [16] (cm ³ /mole)	ΔH_n^{*NI} [6] (J/mole)
1	408,5	0,7	574
2	440,7	206	1370
3	396,8	1,17	674
4	409,9	1,027	1034
5	396,4	0,65	725
6	402,3	0,89	1048

Tableau II - 1. : Caractéristiques de la transition N - I des composés de la série 4,4' - Dialkyloxyazoxybenzènes de formule :



Système binaires	T _m [K]	x _m	(A _I - A _N) (J/mole)
1 - 3	395,2	0,74	- 35,63
1 - 4	403,7	0,40	- 42,9
1 - 5	389,5	0,62	- 76
1 - 6	397,4	0,40	- 56,8
3 - 5	394,7	0,55	13,3
3 - 6	395,7	0,28	- 30,4

Tableau II - 2. : Caractéristiques de mélanges des systèmes binaires entre composés homologues de la série 4 - 4' - Dialkyloxyazoxybenzènes [6] ; T_m et x_m sont les coordonnées du point azéotropique à P = 0

Système binaires	$\left(\frac{dP_m}{dT}\right)_{P=0}$ bar/K	$\left(\frac{dx_m}{dT}\right)_{P=0}$ K ⁻¹
1 - 3	15,5	- 0,006
1 - 4	22,3	+ 0,0045
1 - 5	24,9	+ 0,0036
1 - 6	24,3	+ 0,006
3 - 5	20,0	+ 0,044
3 - 6	17,8	+ 0,03

Tableau II - 3. : Valeurs des pentes $\left(\frac{dP_m}{dT}\right)_{P=0}$ et $\left(\frac{dx_m}{dT}\right)_{P=0}$ de la ligne azéotropique correspondant à l'équilibre Nématique - Liquide pour les systèmes binaires entre composés homologues de la série 4,4' - Dialkyloxyazoxybenzènes.

5 - DIAGRAMMES DE PHASE ISOTHERMES DE MELANGES BINAIRES DE MESOGENES PRESENTANT LE PHENOMENE DE RENTRANCE

Le but de ce paragraphe est de rendre compte des allures des diagrammes de phase isothermes de mélanges binaires entre mésogènes à molécules fortement polaires présentant un phénomène de rentrance. Il ne sera traité que le cas d'une simple rentrance de type $\beta - \alpha - \beta_{re}$.

Les transitions observées dans une séquence simplement rentrante sont toujours très faiblement du premier ordre ce qui laisse prévoir, à priori, des fuseaux d'équilibre très étroits ; ceci justifie la description des courbes d'équilibre par l'analyse d'égalité G , les solutions peuvent être considérées comme parfaites ou non parfaites.

5 - 1. Variation du potentiel chimique d'un constituant présentant une séquence rentrante à température donnée

Le cas le plus général de diagramme de phase Pression - Température observé expérimentalement pour un composé pur i est présenté Figure II-11. Par accroissement de pression à température constante, ce diagramme met en évidence une séquence inverse $\alpha - \beta_{re}$ et une séquence rentrante $\beta - \alpha - \beta_{re}$. Pour ce dernier cas, les courbes qui représentent les variations des potentiels chimiques en fonction de la pression, à la température T , des deux phases α et β possèdent deux points d'intersection (Figure II-12) qui correspondent aux transitions $\beta - \alpha$ et $\alpha - \beta_{re}$ à des pressions respectivement $P_{iB}^{\alpha\beta}$ et $P_{iH}^{\alpha\beta}$. Ceci conduit à supposer que les variations du volume en fonction de la pression dans les deux phases α et β sont très différentes ; en conséquence l'expression de $\Delta\mu_i^{*\alpha\beta}$ donnée par la relation (2-29) n'est plus adaptée. La façon la plus simple de rendre compte de ce comportement est de supposer une variation linéaire en fonction de la pression du volume molaire dans les deux phases :

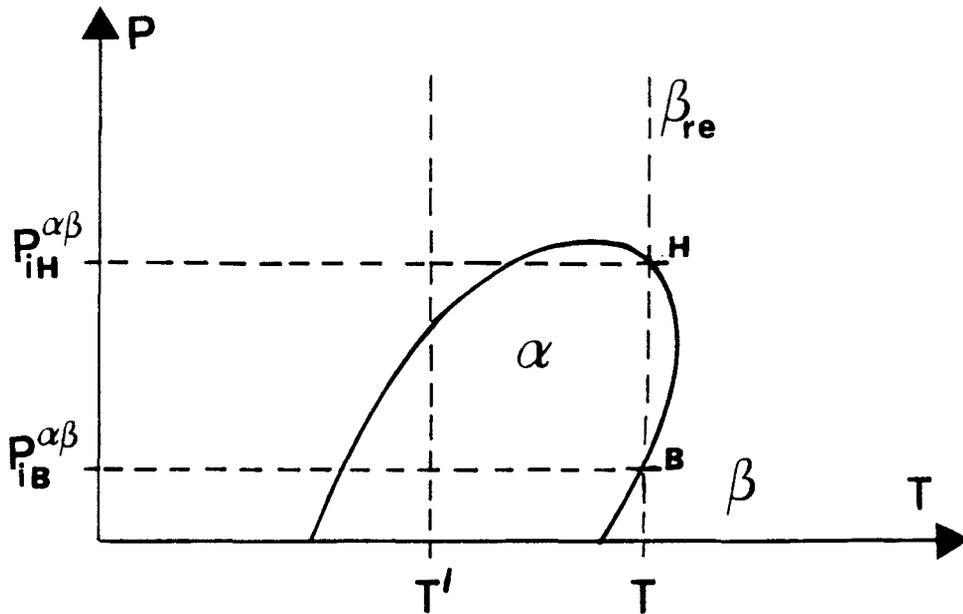


Figure II - 11. : Allure du diagramme de phase Pression - Température du corps pur qui présente, à la température T , la séquence rentrante $\beta - \alpha - \beta_{re}$, et à T' la séquence inverse $\alpha - \beta$

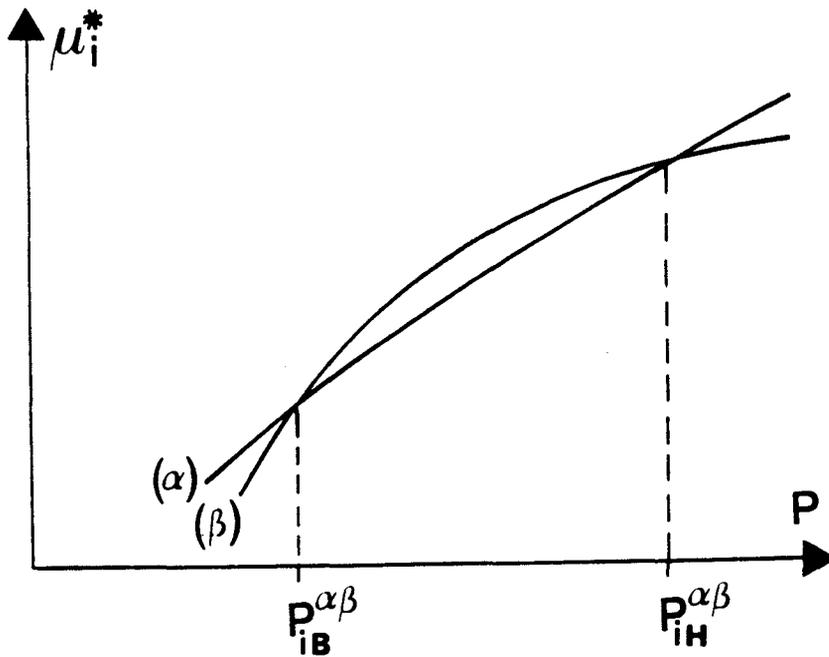


Figure II - 12. : Allure des courbes μ_i^* (P) des deux phases α et β dans le cas où il existe deux transitions entre ces deux phases, à la température T

$$V_i^{*\alpha} = A^\alpha \cdot P + B^\alpha$$

$$V_i^{*\beta} = A^\beta \cdot P + B^\beta$$

le long d'une isotherme T. Dans ces conditions, l'intégrale dans la relation (2-10) ne peut plus être négligée et la variation du potentiel chimique s'écrit alors :

$$\Delta\mu_i^{*\alpha\beta}(T,P) = \Delta V_i^{*\alpha\beta}(T, P_i^{\alpha\beta}) [P - P_i^{\alpha\beta}] + \frac{C^{\alpha\beta}}{2} [P - P_i^{\alpha\beta}]^2$$

où $C^{\alpha\beta} = A^\beta - A^\alpha$

$P_{iB}^{\alpha\beta}$ la pression de transition entre les phases β et α au point B du diagramme P - T (Figure II-11).

La constante $C^{\alpha\beta}$ peut être déterminée à partir de la condition d'équilibre entre les phases α et β au point H du diagramme P - T (Figure II-11) :

$$\Delta\mu_i^{*\alpha\beta}(T, P_{iH}^{\alpha\beta}) = 0$$

Ainsi,

$$\Delta\mu_i^{*\alpha\beta}(T, P) = \Delta V_i^{*\alpha\beta} \frac{(P - P_{iB}^{\alpha\beta})(P_{iH}^{\alpha\beta} - P)}{(P_{iH}^{\alpha\beta} - P_{iB}^{\alpha\beta})} \quad (2-38)$$

représente la différence des potentiels chimiques des deux phases α et β en fonction de la pression d'un constituant dont les volumes molaires varient linéairement avec la pression et qui présente à la température T une séquence rentrante $\beta - \alpha - \beta_{re}$.

5 - 2. Description de la rentrance dans un diagramme isotherme dans le cadre des solutions parfaites

5 - 2.1. Hypothèses

Dans l'hypothèse des solutions parfaites, l'équation (2-8) issue de l'analyse d'égalité G s'écrit :

$$(1 - x) \Delta\mu_1^{*\alpha\beta} + x \Delta\mu_2^{*\alpha\beta} = 0 \quad (2-39)$$

Deux cas ont été considérés. D'une part, un seul des deux constituants présente, à la température T, une séquence rentrante et, d'autre part, les deux constituants du mélange présentent, à la même température, une même séquence rentrante.

5 - 2.2. *Seul l'un des deux constituants présente la séquence $\beta - \alpha - \beta_{re}$*

Considérons le mélange binaire d'un constituant (1) qui présente, à la température T, la séquence $\beta - \alpha - \beta_{re}$ dont les pressions de transitions sont $P_{1B}^{\alpha\beta}$ et $P_{1H}^{\alpha\beta}$ et d'un constituant (2) qui est supposé ne présenter que la phase β , à la même température, dans l'intervalle de pression compris entre $P_{1B}^{\alpha\beta}$ et $P_{1H}^{\alpha\beta}$ le composé (2) peut présenter une phase α , réelle ou virtuelle. Dans ce cas, en tenant compte des relations (2-29) et (2-38), l'expression (2-39) s'écrit alors :

$$(1 - x) \left[\Delta V_1^{*\alpha\beta} \frac{(P - P_{1B}^{\alpha\beta}) (P_{1H}^{\alpha\beta} - P)}{P_{1H}^{\alpha\beta} - P_{1B}^{\alpha\beta}} \right] + x \left[\Delta V_2^{*\alpha\beta} (P - P_2) \right] = 0$$

où P_2 et $\Delta V_2^{*\alpha\beta}$ sont respectivement la pression et la variation du volume molaire de la transition, réelle ou virtuelle, entre les phases α et β du constituant (2). La composition x peut être exprimée en fonction de la pression suivant la relation :

$$x = \frac{\Delta V_1^{*\alpha\beta} (P - P_{1B}^{\alpha\beta}) (P_{1H}^{\alpha\beta} - P)}{\Delta V_1^{*\alpha\beta} (P - P_{1B}^{\alpha\beta}) (P_{1H}^{\alpha\beta} - P) - \Delta V_2^{*\alpha\beta} (P - P_2) (P_{1H}^{\alpha\beta} - P_{1B}^{\alpha\beta})} \quad (2-40)$$

qui décrit la courbe d'équilibre de deux phases α et β dans un diagramme de phase Pression - Composition. L'allure générale du diagramme de phase isotherme susceptible d'être obtenue expérimentalement dans ce cas, est présentée Figure II-13.

$$P_1^{\alpha\beta} = 300 \text{ bars} ; P_{1H}^{\alpha\beta} = 1500 \text{ bars}$$

$$P_2 = 2000 \text{ bars} ; \Delta v_1^{*\alpha\beta} = \Delta v_2^{*\alpha\beta}$$

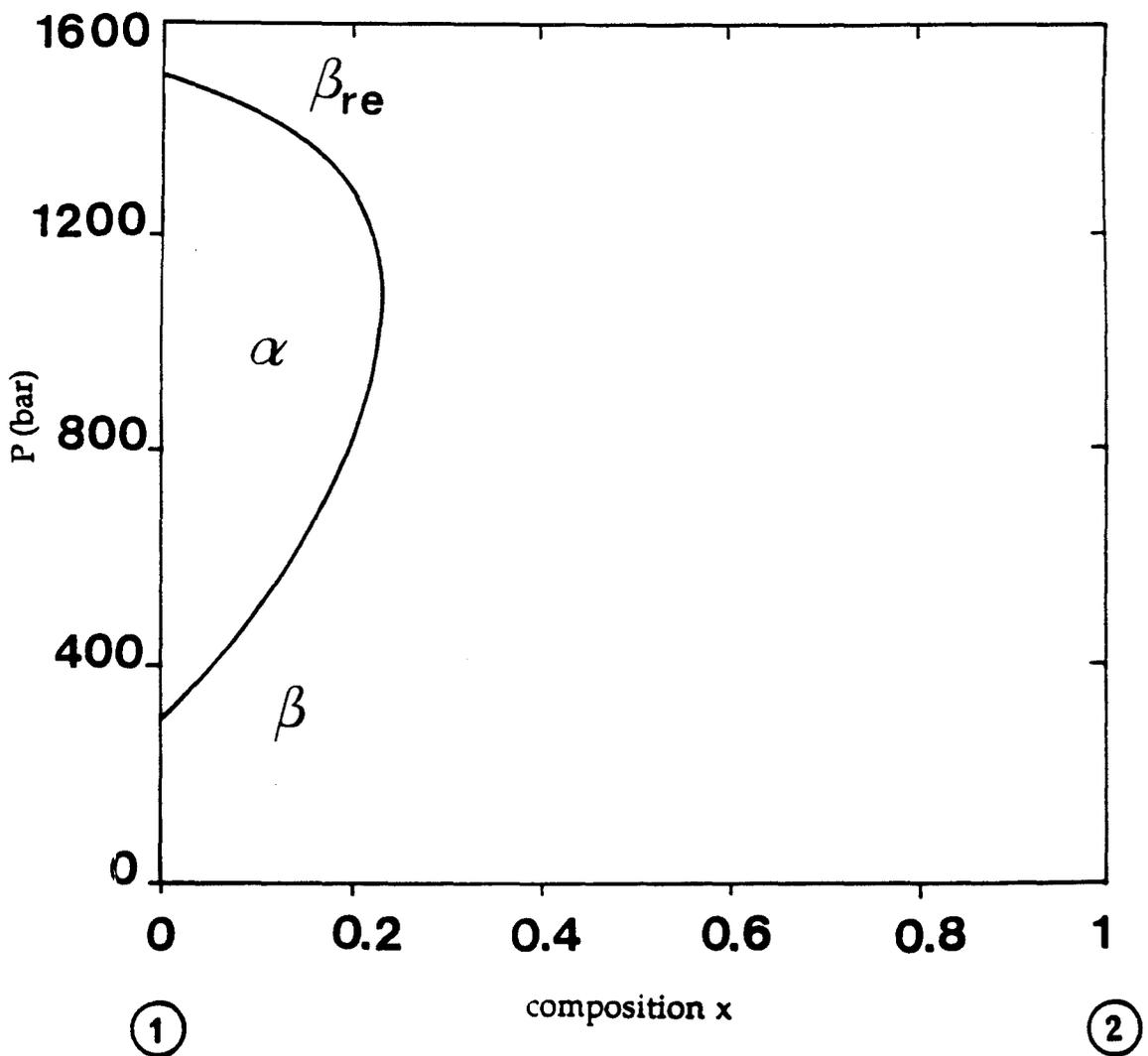


Figure II - 13. : Allure du diagramme de phase isotherme dans le cadre des solutions parfaites quand l'un seulement des deux constituants présente une séquence rentrante

5 - 2.3. Les deux constituants présentent une séquence rentrante à la même température.

Dans ce cas, la variation du potentiel chimique entre les phases α et β des deux constituants est donnée par la relation (2-38). L'équation d'égalité G (2-39) devient :

$$(1 - x) \left[\Delta V_1^{*\alpha\beta} \frac{(P - P_{1B}^{\alpha\beta})(P_{1H}^{\alpha\beta} - P)}{(P_{1H}^{\alpha\beta} - P_{1B}^{\alpha\beta})} \right] + x \left[\Delta V_2^{*\alpha\beta} \frac{(P - P_{2B}^{\alpha\beta})(P_{2H}^{\alpha\beta} - P)}{(P_{2H}^{\alpha\beta} - P_{2B}^{\alpha\beta})} \right] = 0$$

et conduit à l'expression de la composition en fonction de la pression :

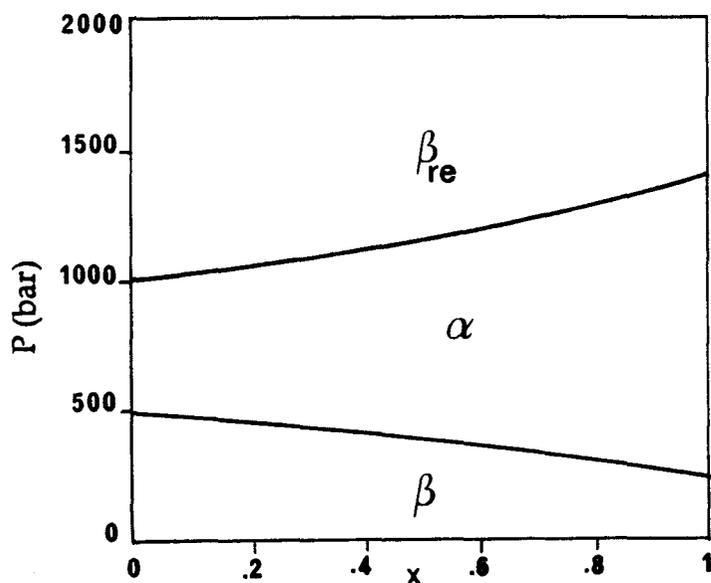
$$x = \frac{\Delta V_1^{*\alpha\beta} (P - P_{1B}^{\alpha\beta})(P_{1H}^{\alpha\beta} - P)(P_{2H}^{\alpha\beta} - P_{2B}^{\alpha\beta})}{\Delta V_1^{*\alpha\beta} (P - P_{1B}^{\alpha\beta})(P_{1H}^{\alpha\beta} - P)(P_{2H}^{\alpha\beta} - P_{2B}^{\alpha\beta}) - \Delta V_2^{*\alpha\beta} (P - P_{2B}^{\alpha\beta})(P_{2H}^{\alpha\beta} - P)(P_{1H}^{\alpha\beta} - P_{1B}^{\alpha\beta})}$$

Cette relation régit l'équilibre entre les phases α et β dans un diagramme isotherme Pression - Composition. Différentes allures de ces diagrammes ont été envisagées selon que les deux domaines d'existence en pression de la phase α , $[P_{1B}^{\alpha\beta}, P_{1H}^{\alpha\beta}]$ et $[P_{2B}^{\alpha\beta}, P_{2H}^{\alpha\beta}]$ respectivement pour les constituants 1 et 2 sont disjoints ou non. Les allures prévues sont présentées Figure II-14 et montrent que selon les cas, les phases β_{re} et α peuvent exister soit pour tous les mélanges soit seulement pour des domaines finis de concentration.

5 - 3. Description de la rentrance dans un diagramme isotherme dans le cadre des solutions non parfaites.

5 - 3.1. Hypothèses

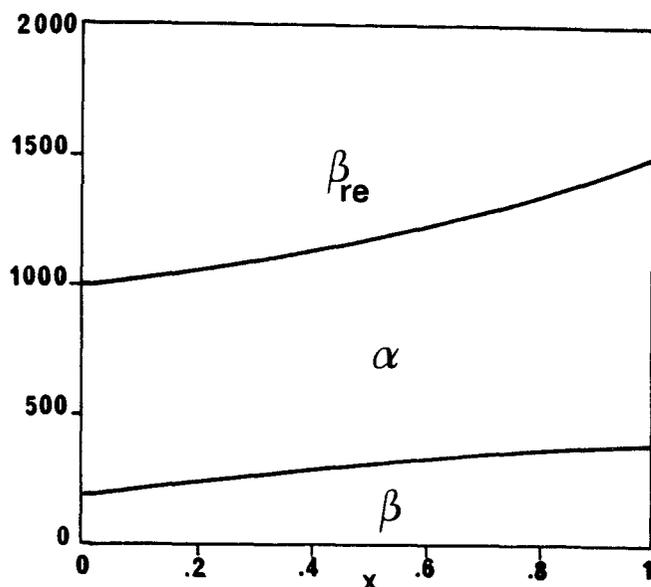
Il ne sera considéré ici que le cas où seul l'un des deux constituants présente une séquence rentrante. La relation d'égalité G (2-8) pourra être écrite sous la forme :



$$P_{1B}^{\alpha\beta} = 500 \text{ bars} ; P_{1H}^{\alpha\beta} = 1000 \text{ bars}$$

$$P_{2B}^{\alpha\beta} = 250 \text{ bars} ; P_{2H}^{\alpha\beta} = 1400 \text{ bars}$$

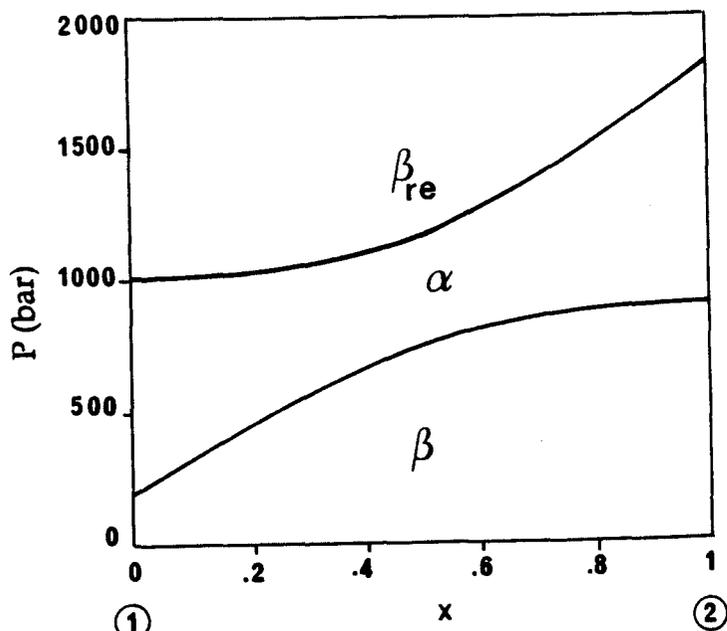
$$\Delta v_1^{*\alpha\beta} = \Delta v_2^{*\alpha\beta}$$



$$P_{1B}^{\alpha\beta} = 200 \text{ bars} ; P_{1H}^{\alpha\beta} = 1000 \text{ bars}$$

$$P_{2B}^{\alpha\beta} = 400 \text{ bars} ; P_{2H}^{\alpha\beta} = 1500 \text{ bars}$$

$$\Delta v_1^{*\alpha\beta} = \Delta v_2^{*\alpha\beta}$$

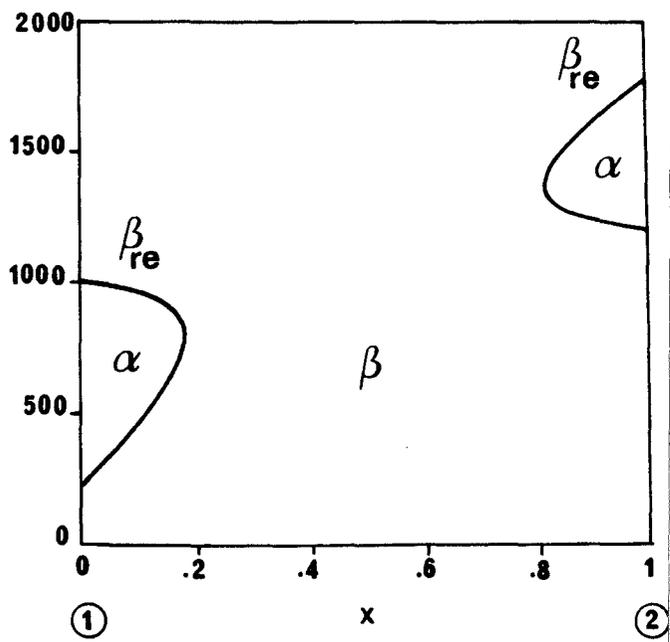


① ②

$$P_{1B}^{\alpha\beta} = 200 \text{ bars} ; P_{1H}^{\alpha\beta} = 1000 \text{ bars}$$

$$P_{2B}^{\alpha\beta} = 900 \text{ bars} ; P_{2H}^{\alpha\beta} = 1800 \text{ bars}$$

$$\Delta v_1^{*\alpha\beta} = \Delta v_2^{*\alpha\beta}$$



① ②

$$P_{1B}^{\alpha\beta} = 200 \text{ bars} ; P_{1H}^{\alpha\beta} = 1000 \text{ bars}$$

$$P_{2B}^{\alpha\beta} = 1200 \text{ bars} ; P_{2H}^{\alpha\beta} = 1800 \text{ bars}$$

$$\Delta v_1^{*\alpha\beta} = \Delta v_2^{*\alpha\beta}$$

Figure II - 14. : Allures de diagrammes de phases isothermes dans le cadre des solutions parfaites quand les deux constituants du mélange présentent la même séquence rentrante

$$(1-x) \left[\Delta V_1^{*\alpha\beta} \frac{(P - P_{1B}^{\alpha\beta})(P_{1H}^{\alpha\beta} - P)}{(P_{1H}^{\alpha\beta} - P_{1B}^{\alpha\beta})} \right] + x \Delta V_2^{*\alpha\beta} (P - P_2) + \Delta G^{E\alpha\beta} = 0 \quad (2-41)$$

Dans cette équation, le terme $\Delta G^{E\alpha\beta}$ caractérise le fait que les solutions ne sont pas parfaites ; si la solution est régulière, $\Delta G^{E\alpha\beta}$ ne dépend que de la composition ; de façon plus générale, la différence d'énergie de Gibbs d'excès est aussi fonction d'un volume d'excès. Ces deux cas sont envisagés ci-dessous.

5 - 3.2. Solutions régulières

En tenant compte des expressions (2-27) et (2-3"), la différence de l'énergie de Gibbs d'excès de mélange $\Delta G^{E\alpha\beta}$ entre les deux phases α et β peut être réécrite sous la forme :

$$\Delta G^{E\alpha\beta} = (A^\beta - A^\alpha) x (1-x).$$

Le remplacement de $\Delta G^{E\alpha\beta}$ dans (2-41) conduit à la relation :

$$(1-x) \left[\Delta V_1^{*\alpha\beta} \frac{(P - P_{1B}^{\alpha\beta})(P_{1H}^{\alpha\beta} - P)}{(P_{1H}^{\alpha\beta} - P_{1B}^{\alpha\beta})} \right] + x \Delta V_2^{*\alpha\beta} (P - P_2) + (A^\beta - A^\alpha) x(1-x) = 0$$

qui peut encore être exprimée sous la forme :

$$(1-x) \Delta V_1^{*\alpha\beta} P^2 - \left[(1-x) \Delta V_1^{*\alpha\beta} (P_{1H}^{\alpha\beta} + P_{1B}^{\alpha\beta}) + x \Delta V_2^{*\alpha\beta} (P_{1H}^{\alpha\beta} - P_{1B}^{\alpha\beta}) \right] \cdot P \\ + (1-x) \Delta V_1^{*\alpha\beta} P_{1H}^{\alpha\beta} P_{1B}^{\alpha\beta} + x \Delta V_2^{*\alpha\beta} (P_{1H}^{\alpha\beta} - P_{1B}^{\alpha\beta}) \cdot P_2 - (A^\beta - A^\alpha) (P_{1H}^{\alpha\beta} - P_{1B}^{\alpha\beta}) x(1-x) = 0$$

Cette équation permet donc de décrire l'allure des courbes d'équilibre dans un diagramme isotherme de mélange binaire quand les deux constituants

forment une solution régulière et quand l'un seulement présente une séquence rentrante à la température T .

Deux allures possibles de diagrammes isothermes ont été tracées et correspondent aux cas où $(A^\beta - A^\alpha)$ est positive ou négative ; elles sont présentées Figure II-15. A titre de comparaison, il a été aussi représenté sur les mêmes figures les courbes d'équilibre (ligne en pointillés) dans le cas où les solutions sont parfaites.

Quand A^β est supérieure à A^α (Figure II-15. a), la phase α tend à augmenter son domaine d'existence au dépend de la phase β et ce, en comparaison avec le cas où les solutions sont parfaites. Un maximum de la courbe d'équilibre est prévu (de coordonnées $P \cong 1646$ bars et $x = 0,41$ pour l'exemple considéré). Par contre quand A^β est inférieure à A^α (Figure II-15. b), c'est la phase β qui tend à augmenter son domaine d'existence au dépend de la phase α , et cela, par comparaison au cas où les solutions sont parfaites. En résumé quand les solutions sont régulières, le mélange favorise la phase qui présente le paramètre A le plus faible. Autrement dit, le mélange est plutôt favorable à la phase où les molécules des deux constituants présentent une plus grande affinité.

5 - 3.3. Solutions à volume d'excès non nul

S'il existe un volume d'excès de mélange, cela suppose donc, d'après la relation (2-5) une dépendance en pression de l'énergie de Gibbs d'excès. Par ailleurs, en supposant, en première approximation que le volume d'excès est indépendant de la pression et en intégrant la relation (2-5), l'énergie de Gibbs d'excès peut être écrite sous la forme :

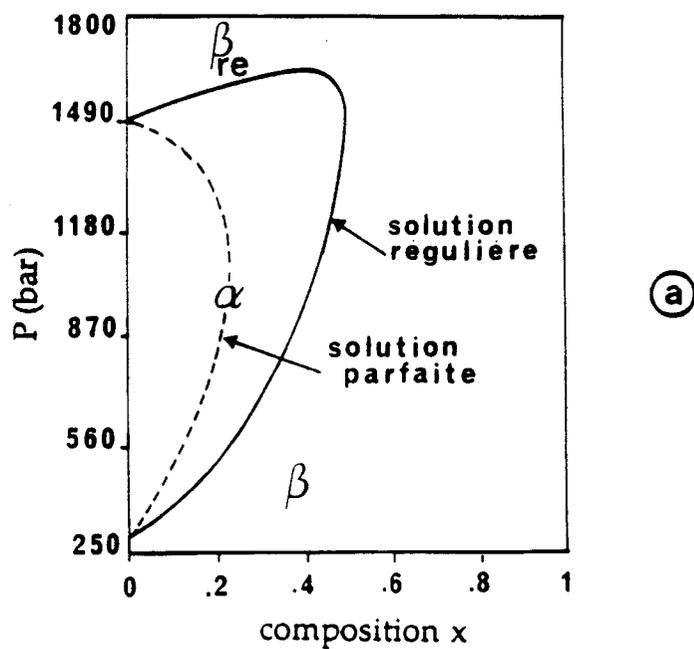
$$G^E(P, x) = G^E(o, x) + V^E \cdot P$$

S'il n'existe pour les solutions qu'un volume d'excès et que l'entropie d'excès S^E est nulle, l'enthalpie libre d'excès est alors indépendante de la température. Dans ce cas, G^E peut être exprimée par une forme analytique proche du cas des solutions régulières mais où le coefficient énergétique A devient fonction de la pression

$$G^E(p, x) = A(p) x(1 - x)$$

$$P_{1H}^{\alpha\beta} = 1500 \text{ bars} ; P_{1B}^{\alpha\beta} = 300 \text{ bars} ; P_2 = 2000 \text{ bars} ;$$

$$A^\beta - A^\alpha = 100 \text{ J/mole}$$



$$P_{1H}^{\alpha\beta} = 1500 \text{ bars} ; P_{1B}^{\alpha\beta} = 300 \text{ bars} ; P_2 = 2000 \text{ bars} ;$$

$$A^\beta - A^\alpha = 100 \text{ J/mole}$$

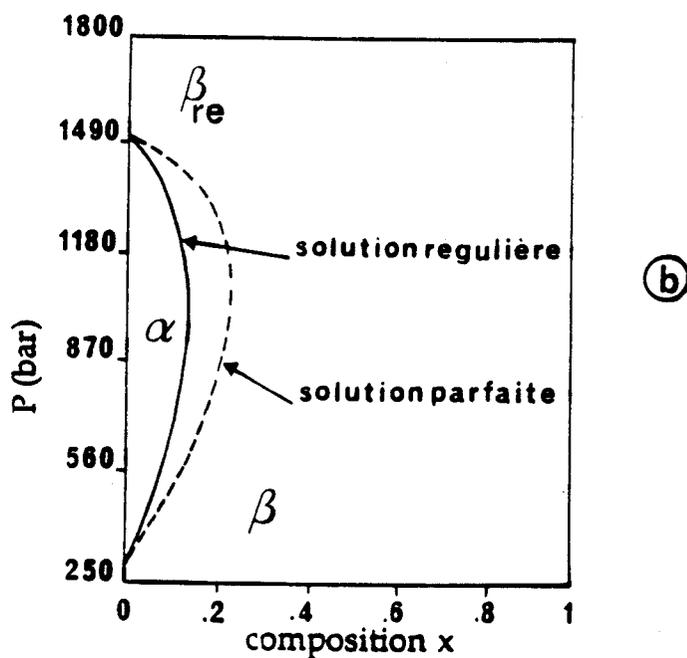


Figure II - 15. : Diagrammes de phases isothermes quand l'un des constituants du mélange présente une séquence rentrante, dans le cadre
 i) des solutions régulières (traits continus)
 ii) des solutions parfaites (traits discontinus)

a) $A^\beta - A^\alpha > 0$; b) $A^\beta - A^\alpha < 0$

L'expression explicite en fonction de P et x de $G^E(p,x)$ sera alors donnée par la relation

$$G^E(p,x) = (A_0 + V^E.P) x(1-x)$$

où A_0 est la valeur de l'énergie de Gibbs d'excès sous la pression atmosphérique (supposée nulle : $P = 0$) et $V^E = \frac{\partial A(P)}{\partial P}$.

Dans ces conditions, l'expression (2-41) qui décrit l'allure des courbes d'équilibre entre les deux phases α et β dans le diagramme de phase isotherme Pression - Composition devient :

$$(1-x) \Delta V_1^{*\alpha\beta} \frac{(P-P_{1B}^{\alpha\beta})(P_{1H}^{\alpha\beta}-P)}{(P_{1H}^{\alpha\beta}-P_{1B}^{\alpha\beta})} + x \Delta V_2^{*\alpha\beta} (P-P_2) + (\Delta A_0^{*\alpha\beta} + \Delta V_0^{E\alpha\beta} - P) x(1-x) = 0$$

où $\Delta A_0^{*\alpha\beta} = A_0^\beta - A_0^\alpha$ et $\Delta V_0^{E\alpha\beta} = V_0^{E\beta} - V_0^{E\alpha}$

Cette relation peut être réécrite sous la forme :

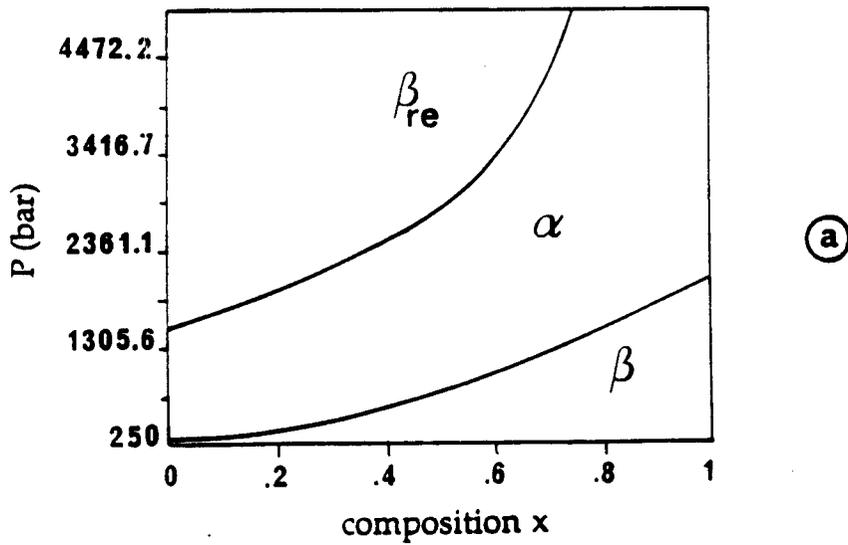
$$\begin{aligned} (1-x) \Delta V_1^{*\alpha\beta} \cdot P^2 - \left[(1-x) \Delta V_1^{*\alpha\beta} (P_{1H}^{\alpha\beta} + P_{1B}^{\alpha\beta}) + x \Delta V_2^{*\alpha\beta} (P_{1H}^{\alpha\beta} - P_{1B}^{\alpha\beta}) \right. \\ \left. + \Delta V_0^{E\alpha\beta} (P_{1H}^{\alpha\beta} - P_{1B}^{\alpha\beta}) x(1-x) \right] \cdot P + (1-x) \Delta V_1^{*\alpha\beta} P_{1H}^{\alpha\beta} P_{1B}^{\alpha\beta} + x (P_{1H}^{\alpha\beta} - P_{1B}^{\alpha\beta}) P_2 - \Delta V_2^{*\alpha\beta} \\ + x(1-x) (P_{1H}^{\alpha\beta} - P_{1B}^{\alpha\beta}) \Delta A_0^{*\alpha\beta} = 0 \end{aligned} \quad (2-43)$$

Sur la figure II-16 sont représentées des allures possibles des diagrammes de phase isothermes calculés à partir de l'équation (2-43), en tenant compte de l'ordre de grandeur de la variation $\Delta V_0^{E\alpha\beta}$ donnée dans la littérature [25]. Dans le cas où A_0^β est supérieure à A_0^α , la phase α est obtenue sur tout le domaine de composition alors qu'elle ne l'est que sur un domaine restreint dans le cas où A_0^β est inférieure à A_0^α . Ceci est en accord avec la conclusion donnée au § 5 - 3.2.

$$P_{1H}^{\alpha\beta} = 1500 \text{ bars} ; \quad P_{1B}^{\alpha\beta} = 300 \text{ bars} ; \quad P_2 = 2000 \text{ bars} ;$$

$$\Delta v_1^{*\alpha\beta} = \Delta v_2^{*\alpha\beta} = 1 \text{ cm}^3/\text{mole} ; \quad \Delta v_0^{E\alpha\beta} = 1 \text{ cm}^3/\text{mole} ;$$

$$A_0^\beta - A_0^\alpha = 100 \text{ J/mole}$$



$$P_{1H}^{\alpha\beta} = 1500 \text{ bars} ; \quad P_{1B}^{\alpha\beta} = 300 \text{ bars} ; \quad P_2 = 2000 \text{ bars} ;$$

$$\Delta v_1^{*\alpha\beta} = \Delta v_2^{*\alpha\beta} = 1 \text{ cm}^3/\text{mole} ; \quad \Delta v_0^{E\alpha\beta} = 1 \text{ cm}^3/\text{mole} ;$$

$$A_0^\beta - A_0^\alpha = -100 \text{ J/mole}$$

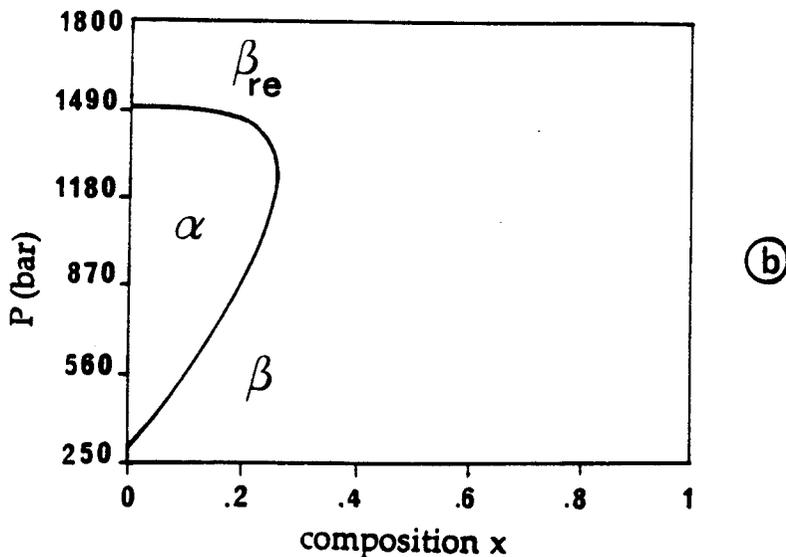


Figure II - 16 : Diagrammes de phase isothermes calculés quand les solutions présentent un volume d'excès non nul et dans le cas où l'une des constituants présente une séquence rentrante :

a) $A^\beta - A^\alpha > 0$; b) $A^\beta - A^\alpha < 0$

5 - 4. Application

Afin de vérifier la validité d'un tel calcul, une application au cas du diagramme de phase isotherme Pression - Composition extrait des diagrammes Pression - Température de plusieurs mélanges entre les homologues octyloxycyanobiphenyl (80CB) et hexyloxycyanobiphenyl (60 CB) obtenus par P.E. Cladis et coll. [26] a été entreprise. Les diagrammes ont été déterminés pour l'isotherme 340,5 K. Six points expérimentaux ont pu être extraits des travaux de Cladis. Les diagrammes P-x ont été calculés dans le cadre des solutions parfaites et régulières.

Dans le cas des solutions parfaites, les paramètres inconnus $\Delta V_2^{*S_{AN}}$ et P_2 qui apparaissent dans la relation (2-40) ont été calculés en utilisant les valeurs des pressions de transition pour la composition $x = 0,025$, soient 175 bars et 1625 bars.

Dans le cas des solutions régulières, l'équation (2-42) a été utilisée. Les paramètres inconnus $\Delta V_2^{*S_{AN}}$, P_2 et $(A^N - A^{SA})$ ont été déterminés à partir des données expérimentales correspondant aux compositions $x = 0,025$ et $0,078$ dont les pressions de transition sont respectivement 175 bars, 1625 bars et 525 bars.

Sur les figures II-17. a et b ont été reportés les points expérimentaux et les courbes calculées respectivement dans le cas des solutions parfaites et régulières correspondant à l'équilibre $S_A - N$. Il apparaît donc que ce système est mieux décrit dans le cadre des solutions régulières que dans le cas des solutions parfaites.

6 - AUTRES DIAGRAMMES

Cette étude pourra être étendue ultérieurement pour traiter d'autres types de diagrammes de phase isothermes susceptibles d'être observés expérimentalement. Ainsi, les diagrammes où apparaissent des points triples liés à l'apparition (Figure II-18. a et b) ou la disparition (Figure II-18. c) des mésophases pourront être traités, par comparaison au cas isobare, dans l'hypothèse des solutions parfaites. Le cas des phases liées couplé à l'existence d'un azéotrope sera traité dans l'hypothèse des solutions régulières. Les trois types de diagrammes de

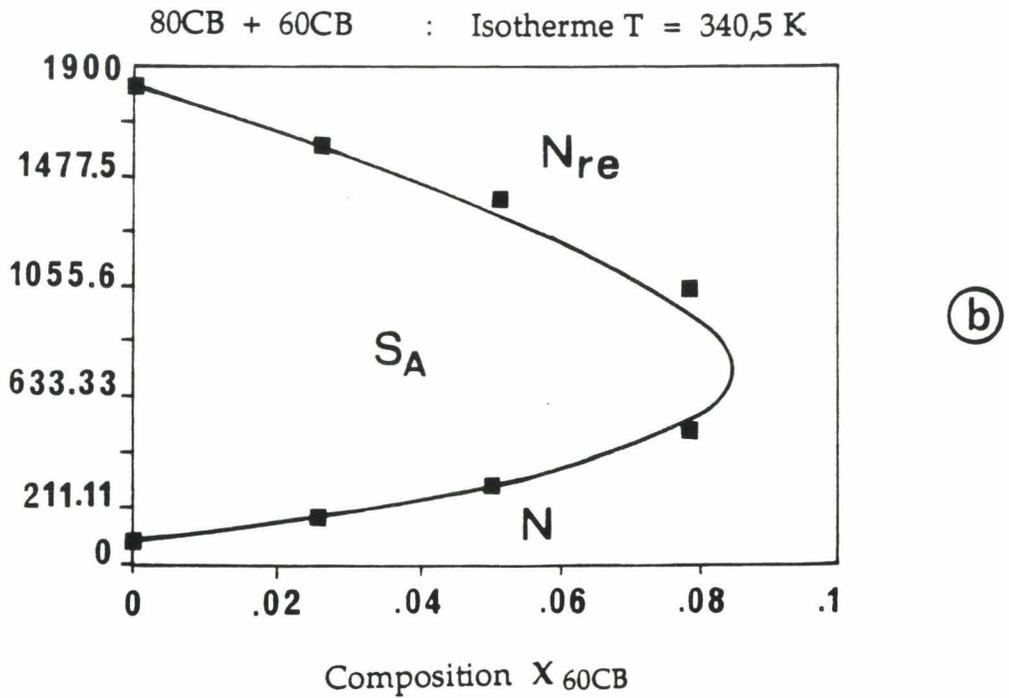
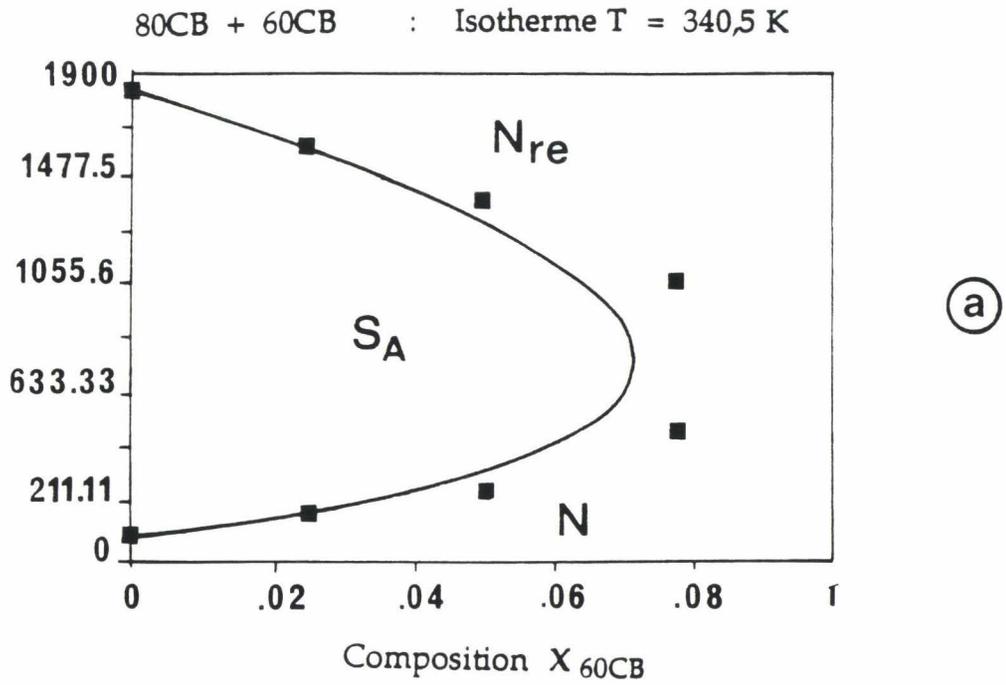


Figure II - 17 : Diagrammes de phases isothermes du système binaire 80CB + 60CB :
■ : points expérimentaux
— : Courbes calculées quand les solutions sont
a) parfaites ; b) régulières.

la figure II-18 mettent en évidence des points triples dont l'étude théorique doit permettre de déterminer les coordonnées $P^{MM'M''}$ et $x^{MM'M''}$.

L'apparition du phénomène de rentrance induit par le mélange dans le diagramme isotherme de mélanges binaires de deux composés qui, à l'état pur, ne présentent pas de séquence rentrante, peut aussi être décrite (Figure II-19) en donnant des expressions particulières aux termes d'excès de mélange. L'existence, dans un diagramme isotherme Pression - Composition, d'une part d'un point tricritique quand une transition du premier ordre devient du second ordre et, d'autre part, d'un point multicritique quand les transitions entre mésophases sont du second ordre, pourra être étudiée ; dans ce dernier cas plusieurs allures possibles pourront être envisagées (Figure II-20).

7 - CONCLUSION

Dans le cas des transformations isothermes des mélanges binaires de mésogènes, les courbes de dissolution et les fuseaux d'équilibre ont été décrits dans le cadre des solutions parfaites. La description de deux cas de diagrammes isothermes où l'un seulement des deux constituants est mésogénique a été effectuée en supposant l'existence de transitions virtuelles. Par comparaison au cas des diagrammes $T - x$ isobares pour lesquels les mêmes hypothèses ont été utilisées, il apparaît que cette description pourrait convenir pour l'étude des mésogènes non (ou très peu) polaires.

L'allure des diagrammes de phase isothermes a été approchée, pour les solutions régulières, par l'analyse d'égale G , dans le cas où les mésogènes présentent des séquences normales et a permis de montrer un comportement azéotropique sous pression.

Le même comportement azéotropique présenté par certains mélanges binaires dans leurs diagrammes Température - Composition laisse à penser que cette description convient pour les mélanges de mésogènes à molécules polaires sous pression.

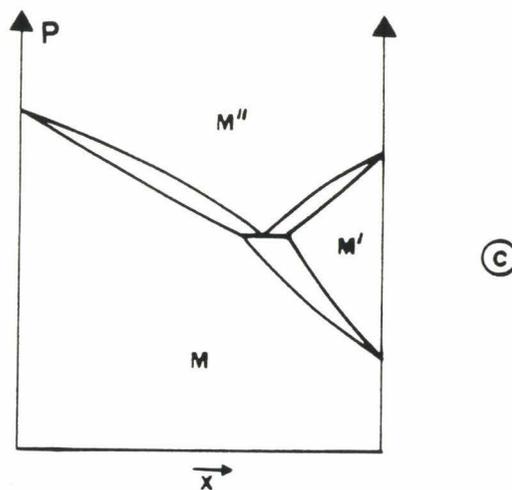
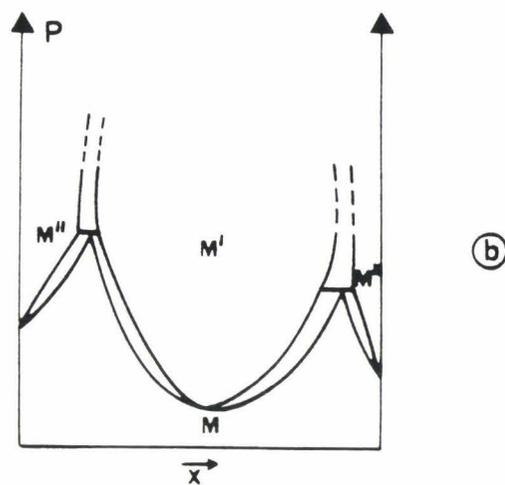
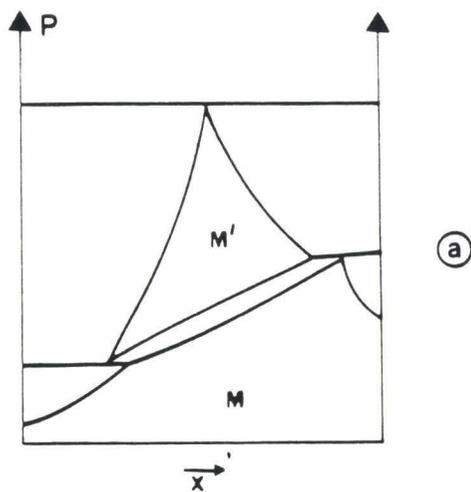


Figure II - 18. : Représentation schématique des diagrammes de phases isothermes possibles présentant des points triples.
a) et b) : Apparition d'une mésophase M'
c) : Disparition d'une mésophase M'

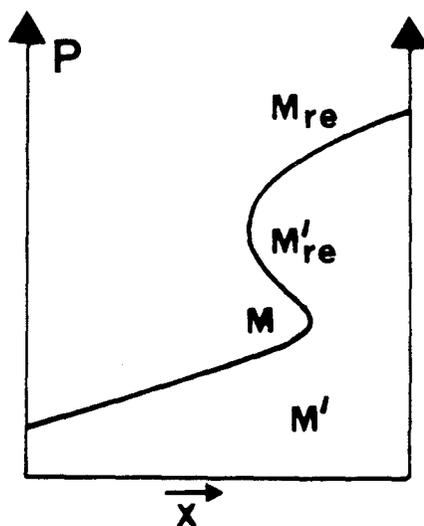


Figure II - 19. : Représentation schématique d'un diagramme de phase isotherme possible présentant un phénomène de rentrance induit par le mélange.

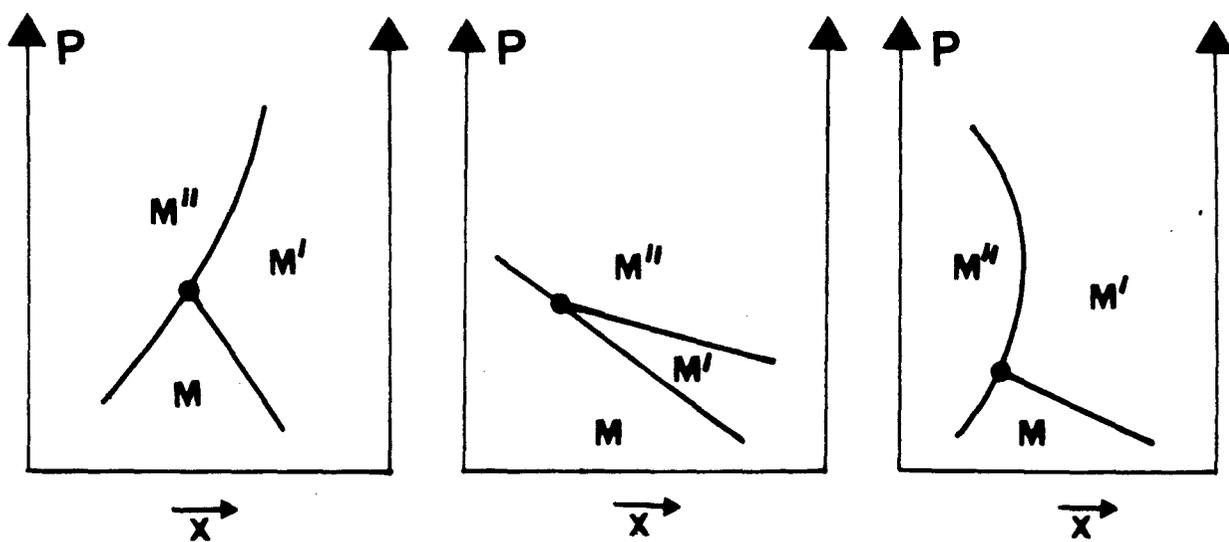


Figure II - 20. : Allures possibles des diagrammes de phase isothermes à point multicritique $M - M' - M''$.

Enfin, les diagrammes isothermes de mélanges binaires de mésogènes, présentant le phénomène de rentrance ont été traités en termes de solutions parfaites et non parfaites. Plusieurs cas de diagrammes ont ainsi été envisagés. Compte tenu de la structure moléculaire des mésogènes présentant le phénomène de rentrance, cette dernière description semble donc bien adaptée à l'étude des mélanges sous pression de composés fortement polaires.

La validité des calculs et des prédictions de diagrammes (P - x) isothermes nécessitera de nombreuses études expérimentales de transitions de phases de corps purs et de mélanges sous des pressions variées. Le troisième chapitre de ce mémoire est une contribution à de telles études.

Références du chapitre II

- [1] J. Billard
Proc. Int. Liquid Crystals Conf., Bangalore, Heyden, London, (1980) 155.
- [2] D.D. Klug, E. Whalley
J. Chem. Phys., 71 (1979) 1874.
- [3] N.A. Clark
J. de Phys. C3, 40 (1979) 345.
- [4] A. Anakkar
Thèse, Lille I (1990).
- [5] M. Domon, J. Billard
Pramàna, Suppl. N° 1 (1975) 131.
- [6] G.R. Van Hecke
J. of Phys. chem., 83 (1979) 2344.
- [7] G.R. Van Hecke, T.S. Cangtu, M. Domon, J. Billard
J. of Phys. Chem., 84 (1980) 263.
- [8] G.R. Van Hecke
J. of Phys. Chem., 89 (1985) 2058.
- [9] W.H. de Jeu, L. Longa
J. Chem. Phys., 84 (1986) 6410.
- [10] G. Illian, H. Knepe, F. Schneider
Liq. Cryst., 4 (1989) 643.
- [11] J.F. Marko, J.O. Indekeu, A.N. Berker
Phys. Rev. A, 39 (1989) 4201
- [12] E.A. Guggenheim
"Thermodynamique", Paris, Dunod (1965).
- [13] J.M. Buisine
Cours de D.E.A. "Thermodynamique Axiomatique", (1989).
- [14] H.A.J. Oonk
"Phase Theory", Elsevier : New York (1981).
- [15] E.N. Grant, G. R. Van Hecke
Liq. Cryst., 5 (1989) 601.
- [16] A. Beguin, J. Billard, F. Bonamy, J.M. Buisine, P. Cuvelier, J.C. Dubois,
P. Le Barny
"Sources of Thermodynamic Data On Mesogens"
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 115 (1984).

- [17] I. Schröder
Z. Phys. Chem., 11 (1893) 449.
- [18] J.J. Van Laar
Arch. Neerl. Sci. Exactes, Natur., II-8 (1903) 264.
- [19] J.J. Van Laar
Z. Phys. Chem., 63 (1908) 216.
- [20] J.M. Buisine
Thèse d'Etat, Lille I (1984).
- [21] A. Biering, D. Demus, L. Richter, H. Sackmann, A. Weigeleben,
H. Zschke
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 62 (1980) 1.
- [22] J. Canceill, C. Gros, J. Billard, J. Jacques
Pramâna, Suppl. N° 1 (1975) 397.
- [23] G.R. Van Hecke, L.J. Theodore
J. of Phys. Chem., 82 (1978) 1669.
- [24] J. Hildebrand, R.L. Scott
"Solubility of Non-electrolytes", 3rd ed, Reinhold, New York, 1950.
- [25] G.R. Van Hecke, T.H. Smith, D. Prottas
Proceeding Bangalore, (1979) 525.
- [26] P.E. Cladis, D. Guillon, F.R. Bouchet, P.L. Finn
Phys. Rev. A, 23 (1981) 2594.

CHAPITRE III

ETUDES EXPERIMENTALES DE
QUELQUES POINTS
MULTICRITIQUES

L'objet de ce chapitre est de donner les résultats expérimentaux des études effectuées en vue de mettre en évidence des comportements multicritiques dans les diagrammes de phase. Les expériences reportées concernent, d'une part deux homologues d'une série chimique de composés à molécules chirales présentant la nouvelle phase TGB_A , et, d'autre part, un composé pur et des mélanges binaires entre homologues d'une série chimique de composés à molécules fortement polaires pour l'étude du point multiple $SA_1 - N_{re} - SA_D$.

1 - OBJECTIFS DES ETUDES EXPERIMENTALES

1 - 1. Cadre général des études des comportements critiques de mésogènes

Dans le cas des cristaux liquides, plusieurs comportements de phase originaux, tels que l'apparition ou la disparition de mésophases ou l'existence de séquences de phase rentrantes, ont été mis en évidence soit dans les diagrammes de phase Pression - Température de corps purs ou Température - Composition de mélanges. Ces comportements peuvent parfois conduire à l'existence de points multicritiques dans ces diagrammes. En effet, les études expérimentales entreprises sur des mélanges binaires ont permis de mettre en évidence dans les diagrammes de phase isobares plusieurs points multicritiques tels que le point NAC [1, 2, 3, 4], ou encore le point multicritique $S_1 - N_{re} - SA_D$ [5, 6, 7, 8, 9] dans le cas des mélanges de composés à molécules fortement polaires ou, très récemment, certains points multicritiques qui font intervenir les nouvelles phases TGB [10, 11, 14] que présentent certains composés à molécules chirales.

Cependant, malgré le rôle très important que peut jouer le paramètre Pression dans la mise en évidence et la compréhension de ces comportements originaux, peu d'études sous pression ont été entreprises et seuls quelques diagrammes de phase Pression - Température ont pu être déterminés. Par conséquent, et à notre connaissance, à l'exception du point NAC [1, 12] ou (NAC)* [13], aucun autre point multicritique n'a été mis en évidence dans un

diagramme Pression-Température jusqu'à nos jours. Nous avons donc entrepris en collaboration avec l'équipe de chimistes du Centre de Recherche Paul Pascal (C.R.P.P.) de Bordeaux des études sous pression sur des séries chimiques de mésogènes originaux susceptibles de présenter dans leurs diagrammes de phase Pression - Température des comportements multicritique. C'est donc par le paramètre Pression que s'effectue la cohérence des deux études expérimentales de comportement critique i.e étude de points multicritiques et étude du phénomène de rentrance.

I - 2. Comportement multicritique

Les études expérimentales entreprises depuis la découverte des nouvelles phases TGB ont permis de mettre en évidence , dans les diagrammes isobares Température - Composition de mélanges binaires, certains points multicritiques prédits par Renn [11] : $S_A - TGBA - N^*$ [14], $S_C^* - SA - TGBA$ [11] ainsi que $S_C^* - TGBA - N^*$ [10] et $S_C^* - TGBA - TGBA$ [10] (Figure III - 1). Cependant et à ce jour, aucune étude n'a été entreprise sur ces nouveaux composés purs afin d'étudier l'influence de la pression sur les comportements de phase.

Des études thermodynamiques ont donc d'abord été menées sur une série chimique de composés à molécules chirales qui présente la phase $TGBA$ dans le but de voir i) l'influence du paramètre pression sur l'évolution de leurs séquences de phase dans les diagrammes Pression-Température et ii) de mettre en évidence, dans ces diagrammes, d'éventuels points multicritiques prédits par Renn [11]. Ce travail s'inscrit dans le cadre général des études réalisées dans notre laboratoire sur plusieurs séries chimiques de composés nouvellement synthétisés dans le but de caractériser les différentes phases TGB ; il correspond à une collaboration entre quatre groupes de recherche. Les travaux de synthèse et d'élaboration des composés, d'identification des mésophases et la détermination de leurs caractéristiques structurales sont réalisés par le groupe de recherche du C.R.P.P., la caractérisation diélectrique de ces mésophases est effectuée au laboratoire de physique des interactions ondes et matières à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie Physique de Bordeaux, ainsi que par l'équipe du Centre Hyperfréquence et Semiconducteurs (C.H.S.) de Lille. Enfin, l'étude des propriétés optiques et thermodynamiques de ces composés est réalisée par notre équipe.

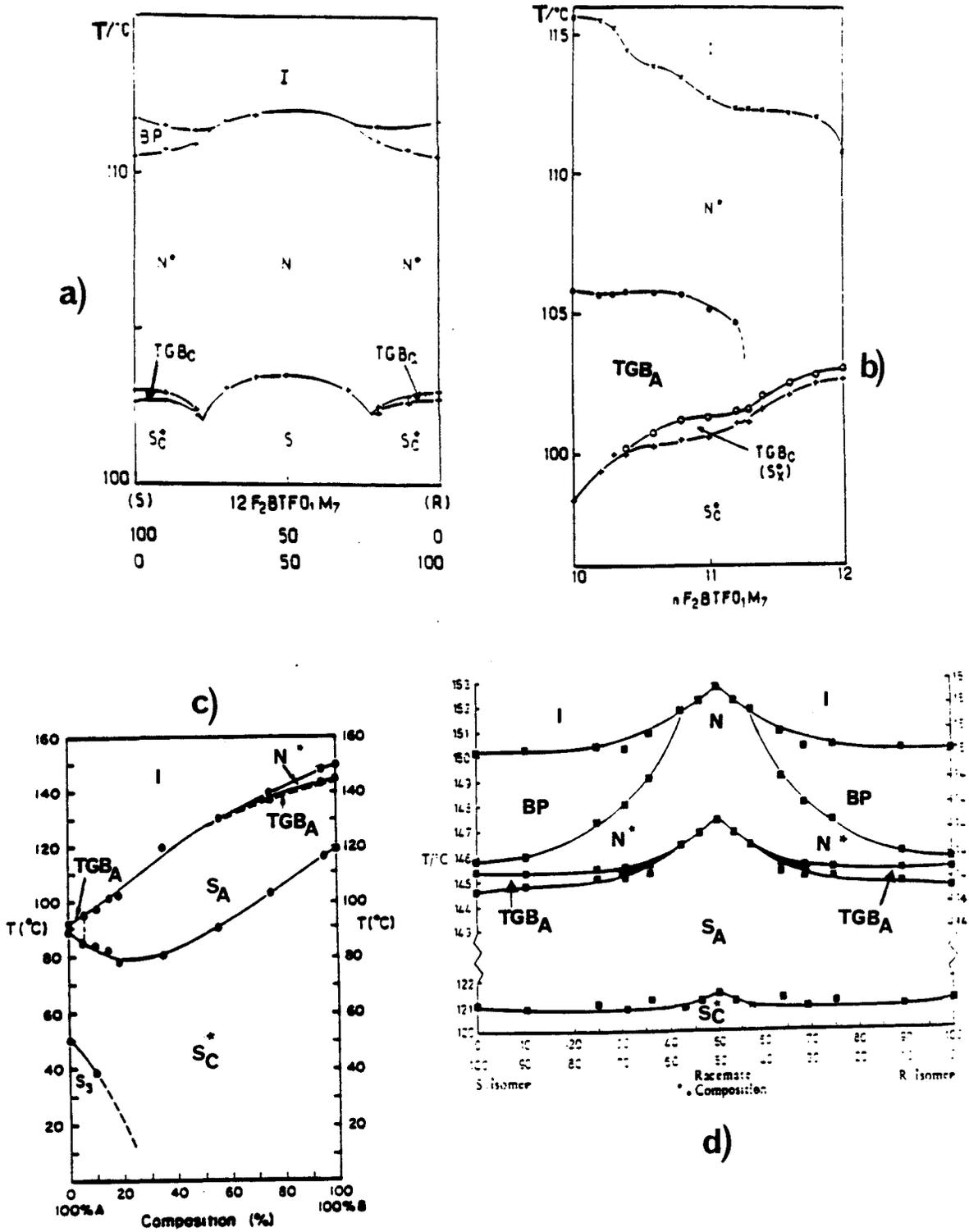


Figure III-1. : Diagrammes de phase isobares expérimentaux présentant des points multicritiques à phases TGB :

- a) $\text{S}_c^* - \text{TGB}_c - \text{N}^*$ [10] ;
- b) $\text{S}_c^* - \text{TGB}_c - \text{TGB}_A$ [10] ;
- c) $\text{S}_c^* - \text{S}_A - \text{TGB}_A$ [11] ;
- d) $\text{S}_A - \text{TGB}_A - \text{N}^*$ [14]

1 - 3. Comportement rentrant

Souvent, dans le cas d'une série chimique de composés triphenyls dont les molécules comportent une tête fortement polaire et une chaîne latérale flexible, une séquence rentrante $SA_1 - N_{re} - SA_d - N$ est observée pour les termes de la série qui possèdent une longueur moyenne de la chaîne ($n \cong 8$), alors que pour les termes à longueurs de chaîne courte et longue, ils présentent respectivement les séquences $SA_1 - N$ et $SA_d - N$. En effet, la phase SA_d disparaît au profit de la phase nématique quand les chaînes sont courtes conduisant dans ce cas, à une séquence $SA_1 - N$; par contre le domaine de stabilité en température de SA_d augmente au dépend des phases SA_1 et N_{re} pour donner lieu à une séquence $SA_d - N$ quand les chaînes sont plus longues. Il est possible que l'application de la pression sur un composé à chaîne latérale longue puisse faire apparaître dans son diagramme de phase Pression-Température, une séquence rentrante $SA_1 - N_{re} - SA_d - N$ (Figure I - 10, cf. Chap. I) ; dans ce cas une ligne de transition $SA_1 - SA_d$ serait mise en évidence. Une telle ligne de transition n'a jamais été mise en évidence pour les corps purs; compte tenu des structures similaires des deux phases SA_1 et SA_d la transformation, si elle existe, sera très certainement du premier ordre. Le point multiple $SA_1 - N_{re} - SA_d$ serait alors multicritique si l'une des deux transitions $SA_1 - N_{re}$ et $N_{re} - SA_d$ est du second ordre au voisinage de ce point. Il est à noter, qu'à ce jour l'ordre de la transition $N_{re} - SA_d$ n'a pas encore été déterminé. Le point multicritique $SA_1 - N_{re} - SA_d$ n'a jamais été mis en évidence sous pression pour un corps pur ; la pression d'existence d'un tel point est inconnue et peut être très élevée.

Il est aussi possible, dans le cas des mélanges binaires entre un homologue à chaîne longue et un autre à chaîne courte ou moyenne, qu'une simple variation de la concentration d'un des constituants puisse reproduire les mêmes phénomènes dans un diagramme isobare et, au même titre que la pression dans le cas des corps purs, de mettre en évidence sous la pression atmosphérique un point multicritique $SA_1 - N_{re} - SA_d$ (Figure III - 2 - a et b). Les méthodes d'investigation sous la pression atmosphérique n'ont pas permis, à notre connaissance, de prouver l'existence d'une transition $SA_1 - SA_d$. L'étude sous pression d'un mélange particulier (mélange de composition voisine de la

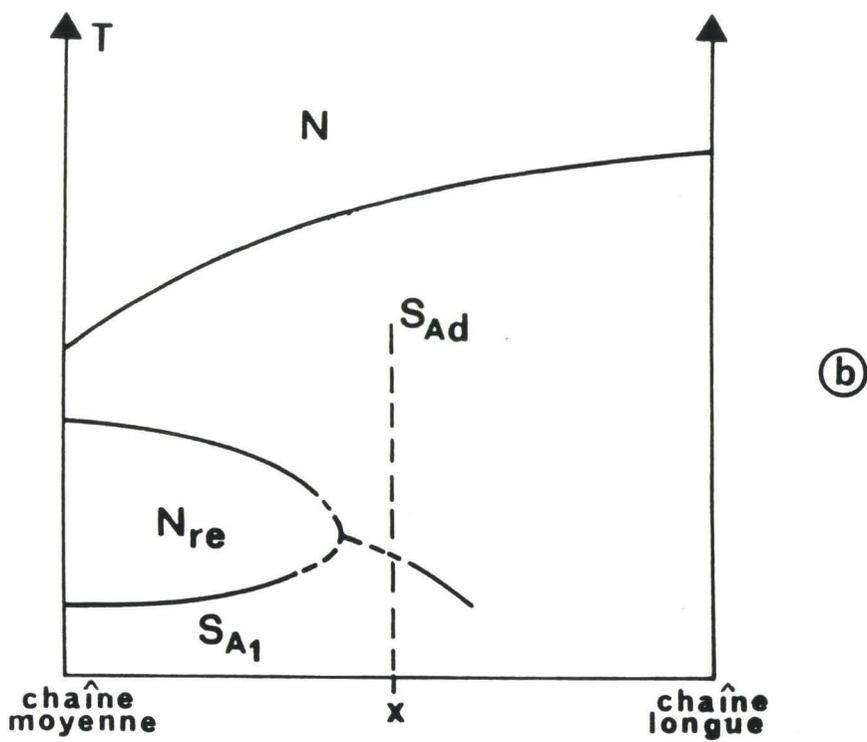
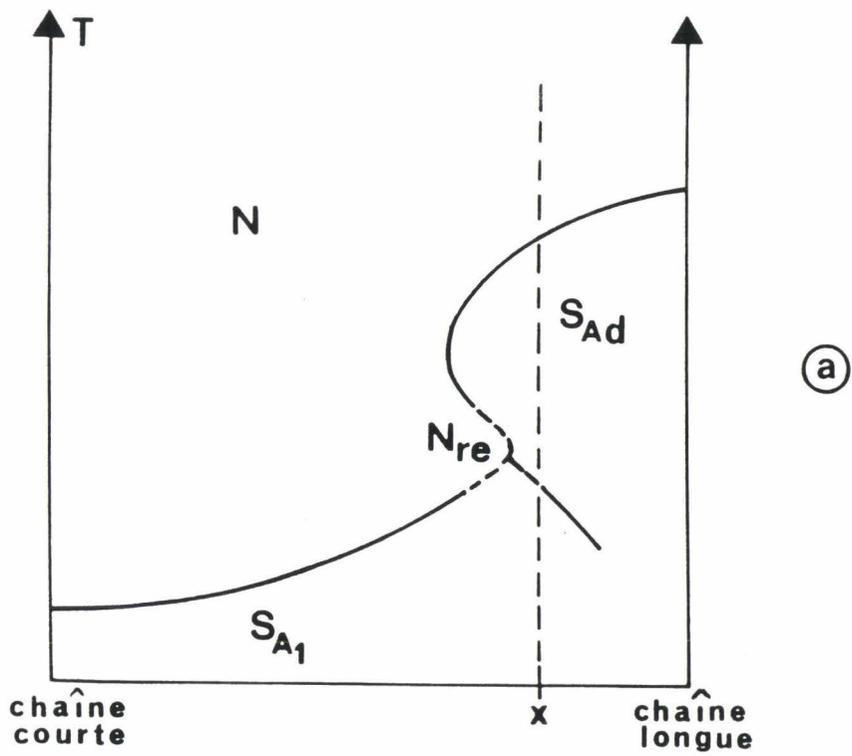


Figure III-2. : Diagrammes de phase suspectés de mélanges binaires de deux homologues d'une série chimique de composés à molécules fortement polaire.

composition du point multiple, x par exemple sur les Figures III - 2 - a et b) de ces systèmes binaires pourrait permettre l'observation, sous des pressions peu élevées, de ce point multicritique dans un diagramme Pression - Température. Ainsi notre contribution dans l'étude d'un comportement multicritique $SA_1 - N_{re} - SA_d$ a consisté d'une part, à rechercher un mélange adéquat permettant la mise en évidence d'un point multiple, et, d'autre part, à rechercher la nature de la transition $N_{re} - SA_d$.

2 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'ANALYSE

Les études thermodynamiques expérimentales de l'ensemble des comportements présentés précédemment nécessitent l'utilisation de différentes méthodes d'analyse et de détection des transitions de phase, d'une part sous la pression atmosphérique, et d'autre part sous haute pression, des mésogènes. Ces méthodes doivent être bien adaptées aux études spécifiques envisagées.

Ont donc été utilisées :

i) pour le tracé des diagrammes de phase P-T des composés de la série présentant la nouvelle phase TGB : l'analyse thermobarométrique, méthode de routine, rapide et efficace sur de très petits échantillons et bien adaptée à la caractérisation des matériaux.

ii) pour l'étude de la transition $N_{re} - SA_d$ d'un composé à molécule fortement polaire qui présente une séquence rentrante : l'analyse piézo-thermique, méthode très sensible et bien adaptée à l'étude de l'ordre des transitions mais longue et délicate d'utilisation.

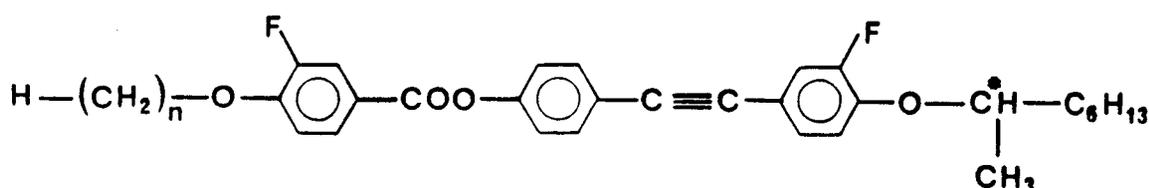
iii) pour déterminer les diagrammes isobares Température - Composition de mélanges binaires entre homologues de la série de composés à molécules fortement polaires : la méthode usuelle classique de l'analyse thermo-microscopique.

Ces trois méthodes (principe, utilisation, exploitation des résultats) sont présentées de façon détaillée en annexe.

3 - ETUDE SOUS PRESSION DE MESOGENES PRESENTANT DES PHASES TGB

3 - 1. Choix de la série et des homologues

Le choix a porté sur la série chimique de composés à molécules chirales : [3 - fluoro - 4 ((R) ou (S) - méthylheptyloxy) 4' - (4" - Alkoxy - 3" - fluorobenzoyloxy) tolanes) (nFBTFO₁M7) synthétisée par Nguyen Huu Tinh et Coll [15], de formule chimique :



Les séquences de phase des homologues $n = 7$ à 11 de la série et les températures de transition sous la pression atmosphérique déterminées par analyse thermomicroscopique [15] sont présentées dans le Tableau III - 1. Les études calorimétriques effectuées sur les composés de la série par analyse enthalpique différentielle (A. E. D, Perkin Elmer 7) [15] ont permis de déterminer les variations d'enthalpie molaire des transitions (Tableau III - 1). Les Figures III - 3 - a, b, c, d et e donnent les thermogrammes obtenus pour une vitesse de chauffage de $0,5^\circ\text{C}/\text{mn}$.

Outre que la phase TGB_A existe pour tous les composés, cette série est intéressante à plusieurs titres : d'une part, l'évolution des séquences de phases quand la longueur de la chaîne augmente, montre que le domaine d'existence de la phase S_A (présente pour les termes $n = 7$ à 10) diminue au profit de la phase S_C et de la phase TGB_A (de $41,4^\circ\text{C}$ pour $n = 9$ à $8,4^\circ\text{C}$ pour $n = 10$, puis disparaît pour le composé $n = 11$; on observe donc les séquences S_A - TGB_A - N* pour $n = 7, 8$ et 9 , S_C - S_A - TGB_A - N* pour $n = 10$ et S_C - TGB_A - N* pour $n = 11$).

D'autre part, l'analyse calorimétrique de la transition S_A - TGB_A met en évidence une évolution du pic enthalpique associé à cette transition quand n augmente ; en effet la transition S_A - TGB_A faiblement du premier ordre pour le

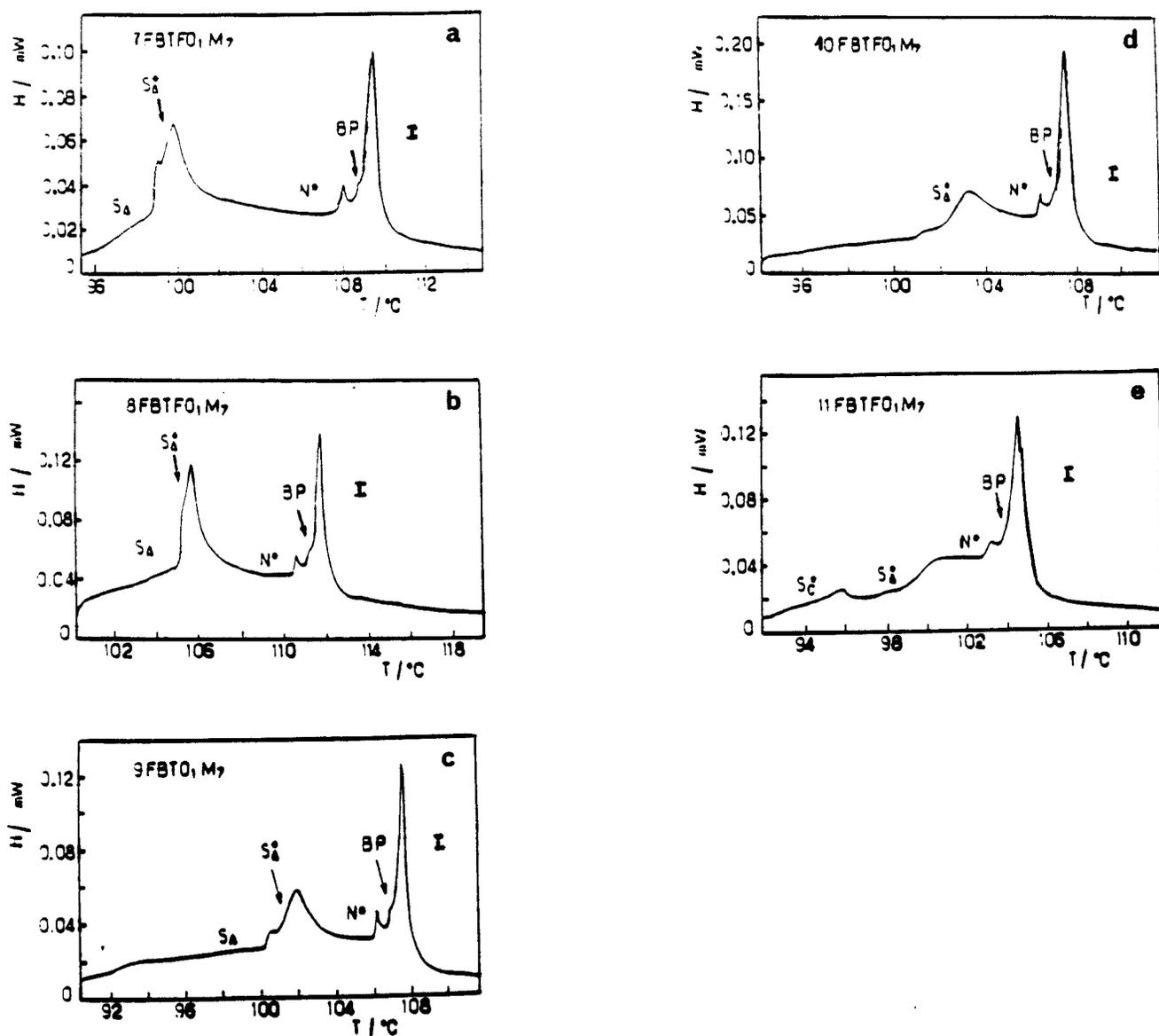


Figure III-3 : Thermogrammes d'analyse enthalpique différentielle des composés $n\text{FBTFO}_1\text{M}_7$ [15].

	K	S_C^*	S_A	TGB _A	N*	BP	I
n = 7	.59	-	.99.4	.100.1	.108.6	.108.6	.
	35.1			1.74**		1.5*	
n = 8	.64	-	.105	.105.7	.110.2	.110.4	.
	39.6			2.2**		1.7*	
n = 9	.59.4	-	.100.8	.101.8	.106.1	.106.3	.
	43.3			1.3**		1.7*	
n = 10	.63.4	.92.8	.101.2	.102.6	.105.2	.105.4	.
	37.3			1.3**		1.9*	
n = 11	.68	.97.4	-	.100.5	.103.5	.103.7	.
	33.3	0.27		0.46		5*	

Tableau III-1. : Séquences de phases, températures de transitions (°C) (caractères droits) et enthalpies de transitions (J/g) (caractères italiques) des Composés nFBTFO₁M₇ [15]

* : Somme des transitions : BP - I et N* - BP

** : Somme des transitions : N* - TGB_A et TGB_A - S_A

composé $n = 7, 8$ et 9 devient pratiquement du second ordre pour le composé $n = 10$.

Ces comportements laissent penser que cette série de composés pourrait présenter des phénomènes multicritiques sous pression. Deux composés de la série ont été choisis afin d'analyser l'évolution, avec la pression, des séquences de phase présentant la phase TGB_A et mettre en évidence les phénomènes multicritiques prédits par Renn dans un diagramme Pression - Température :

- l'homologue $n = 10$ car il présente toutes les phases et de plus, le domaine de stabilité en température de la phase TGB_A sous la pression atmosphérique est relativement plus important que celui des autres termes de la série ($n = 7, 8$ et 9).

- l'homologue $n = 11$ parce que c'est le seul à ne pas présenter, dans sa séquence de phase, la phase S_A sous la pression atmosphérique. L'utilisation du paramètre Pression pourrait induire cette phase et en conséquence un point multicritique $S_C^* - S_A - TGB_A$ apparaîtrait dans son diagramme Pression-Température.

- l'étude de l'homologue $n = 7$ sera entreprise ultérieurement car, au vue de thermogrammes d'analyse enthalpique différentielle, la transition $S_A - TGB_A$ est relativement franche et serait donc plus aisément détectable (ce qui n'est pas le cas, comme il sera montré par la suite, pour les autres homologues).

3 - 2. Résultats d'analyse thermobarométrique

Les homologues $10 \text{ FBTFO}_1\text{M}_7$ et $11 \text{ FBTFO}_1\text{M}_7$ ont été étudiés par analyse thermobarométrique.

3-2.1. Conditions expérimentales

Les études ont été effectuées sur des échantillons d'environ 10 mg . Les différents thermobarogrammes enregistrés pour des conditions de remplissage différentes ont été obtenus pour une vitesse de chauffage de $0.5^\circ\text{C}/\text{mn}$.

3-2.2. Homologue n = 10

Pour le composé $10 \text{FBTFO}_1\text{M}_7$, trois exemples de thermobarogrammes sont présentés Figures III-4 et III-5. L'analyse de ces thermobarogrammes montre que toutes les phases existantes sous la pression atmosphérique sont observées sous pression plus élevée. La fusion (transition $\text{K} - \text{S}_\text{C}^*$) (Figure III-4) s'accompagne d'un important changement de pente et d'un fort accroissement de pression de l'ordre de 200 bars. La pente de la courbe de Clapeyron correspondant à l'équilibre entre les cristaux et la mésophase S_C^* est de l'ordre de 40 bars K^{-1} en bon accord avec les valeurs associées aux transitions du premier ordre qui sont dans la plupart des cas comprises entre 20 et $60 \text{ bars} \cdot \text{K}^{-1}$ [16]. La fin de la fusion est marquée par une rupture de pente suivie par la dilatation de la phase S_C^* . La dilatation de la phase cristalline n'est pas observable ; seule une ligne de base est enregistrée à basse température et correspond à l'expansion du composé (dans sa phase cristalline) dans la cavité, remplissant le volume libre compris entre l'échantillon et le couvercle.

Deux autres transitions du premier ordre ont aussi été observées : $\text{TGB}_\text{A} - \text{N}^*$ et $\text{N}^* - \text{I}$ (Figure III-5) ; l'accroissement de pression à la transition est d'environ 50 bars pour les deux transitions. Les pentes des portions des thermobarogrammes correspondant aux équilibres $\text{TGB}_\text{A} - \text{N}^*$ et $\text{N}^* - \text{I}$ sont de l'ordre respectivement de 22 bars K^{-1} et 19 bars.K^{-1} . Quant à la transition $\text{S}_\text{C}^* - \text{S}_\text{A}$, elle est nettement du second ordre ; seul un changement de pente est observable à la transition. Enfin, la transition $\text{S}_\text{A} - \text{TGB}_\text{A}$ peut être qualifiée de très faiblement du premier ordre (ou pratiquement du second ordre) compte tenu qu'une très petite variation de pression -de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales- est mise en évidence à la transition.

L'exploitation du réseau de thermobarogrammes conduit au tracé du diagramme de phase Pression - Température de la Figure III-6.

3-2.3. Homologue n = 11

Pour le composé $11 \text{FBTFO}_1\text{M}_7$, cinq exemples de thermobarogrammes sont présentés Figures III-7, 8 et 9. La transition $\text{K} - \text{S}_\text{C}^*$ (Figure III-7) apparaît à $67,5^\circ\text{C}$ sous 0 bar, elle est aussi accompagnée d'une forte augmentation de

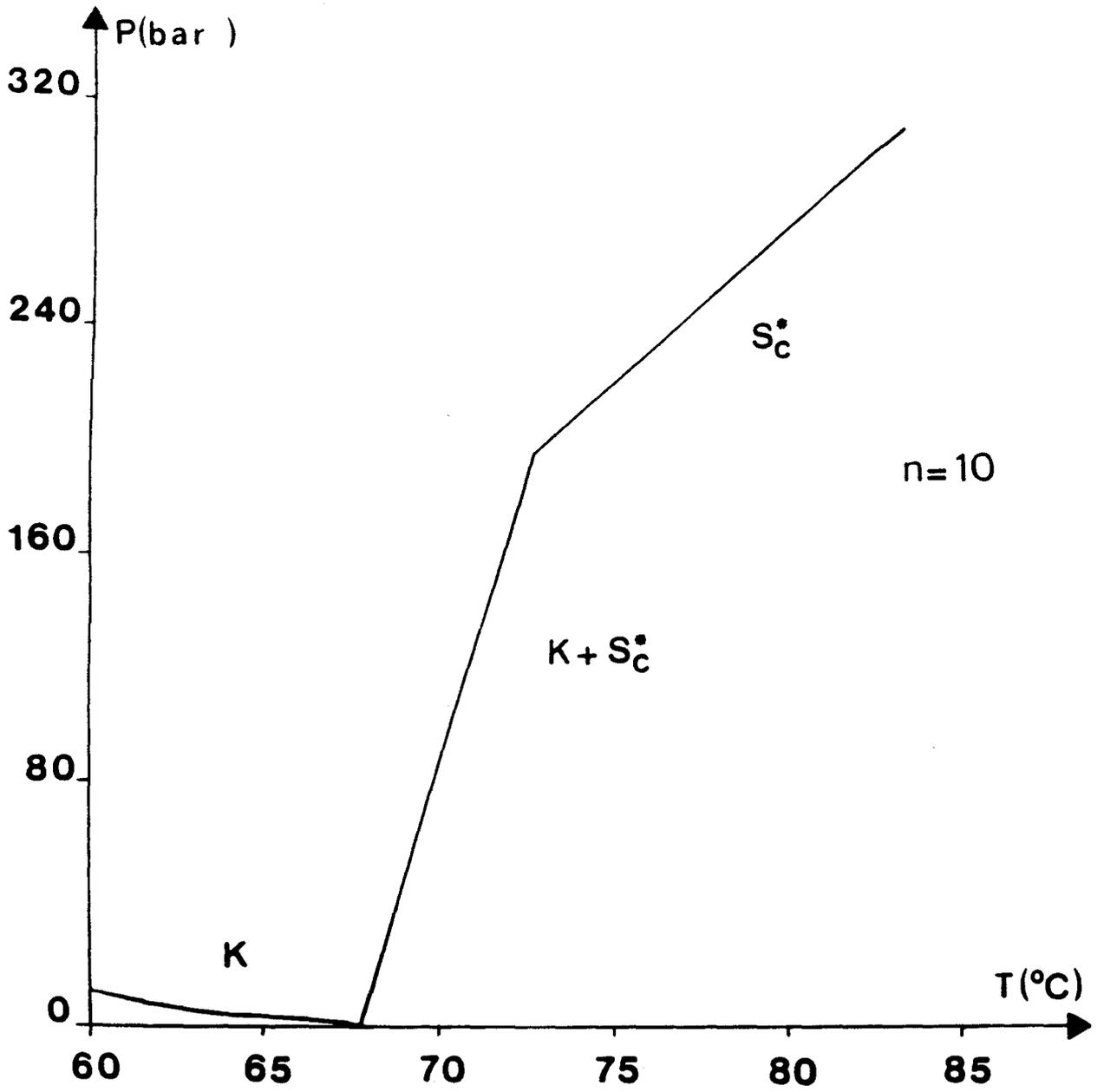


Figure III-4 : Exemple de thermobarogrammes montrant la fusion du composé 10 FBTFO₁M₇ .

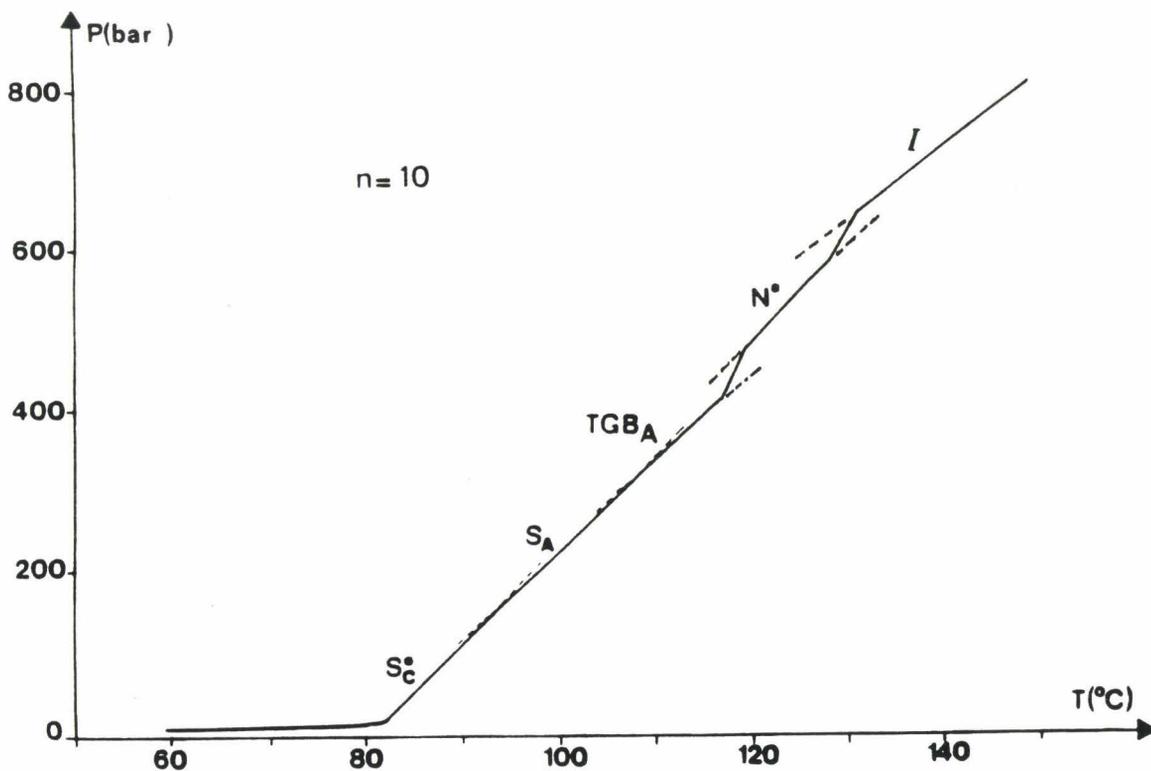
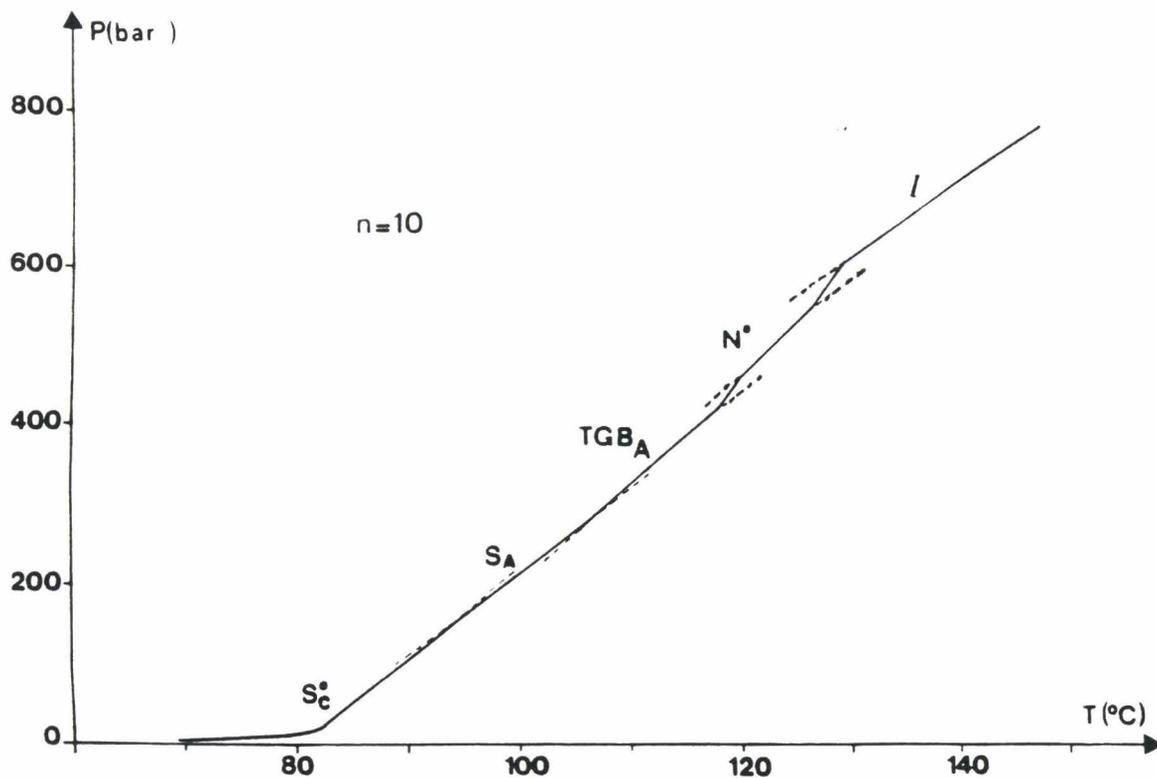


Figure III-5 : Exemple de thermobarogrammes montrant le polymorphisme mésomorphe du composé 10 FBTF₀M₇ .

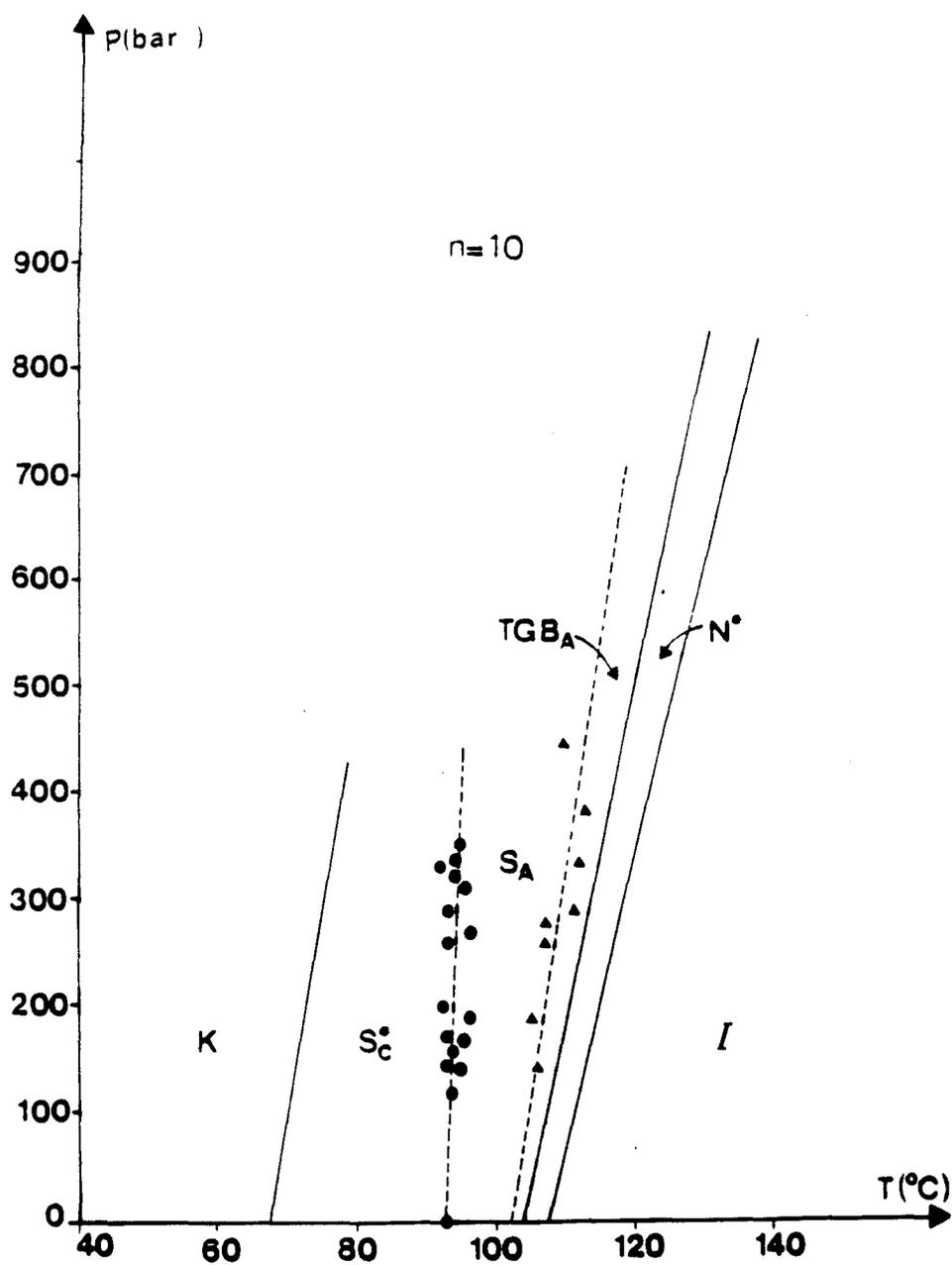


Figure III-6 : Diagramme de phase du composé 10FBTFO₁M₇.

pression de l'ordre de 160 bars. La pente de la courbe de coexistence des deux phases (cristal et S_C^*) est 30 bars.K^{-1} . Les portions des thermobarogrammes représentées sur les Figures III-9. a et b, correspondant à un faible accroissement de pression (de l'ordre de 36 bars enregistrés au départ du signal de pression) sont associées à la fin de la fusion.

L'analyse des enregistrements obtenus pour des pressions différentes, montre l'existence de quatre phases stables sous pression dans le cas des thermobarogrammes de la Figure III-8, et cinq phases stables sous pression pour ceux de la Figure III-9 où une phase intermédiaire induite par la pression apparaît entre les phases S_C^* et TGB_A .

Deux transitions $TGB_A - N^*$ et $N^* - I$ du premier ordre sont observées sur l'ensemble de ces thermobarogrammes (Figure III-8 et III-9) ; les portions des courbes relatives à ces deux transitions montrent qu'elles ne sont pas accompagnées d'une forte variation du volume contrairement au cas du composé $10 \text{ FBTF}O_1M_7$. Les valeurs de l'accroissement de pression détecté sont de 16 à 27 bars.K^{-1} et de 20 bars respectivement pour la transition $N^* - I$ et $TGB_A - N^*$; ceci montre qu'elles sont faiblement du premier ordre. Des valeurs moyennes des pentes des courbes d'équilibre ont pu être calculées et sont de 35 bars.K^{-1} , pour la transition $TGB_A - N^*$ et 25 bars.K^{-1} , pour la transition $N^* - I$. Un changement de pente est observé sur les thermobarogrammes de la Figure III-8 ; il est associé à la transition $S_C^* - TGB_A$ du second ordre.

L'exploitation des thermobarogrammes conduit au diagramme de phase Pression - Température de la Figure III-10. La phase qui est mise en évidence sous pression peut être identifiée à une phase S_A , compte tenu des séquences observées pour les homologues $n = 7, 8, 9$ et 10 . Néanmoins, des études récentes effectuées par analyse thermomicroscopique sur les composés $n = 12, 13$ et 14 de la même série, ont permis de mettre en évidence l'existence de la phase TBG_C , dans leurs séquences de phases, sur un domaine très étroit en température. Ceci ne nous permet pas, par ailleurs, d'exclure que la phase intermédiaire qui apparaît sous pression pour le composé $n = 11$ soit une phase TBG_C . Cependant et selon ces mêmes études, le comportement du pas hélicoïdal à la transition $TBG_C - TGB_A$ a montré qu'elle est du second ordre alors que nos études

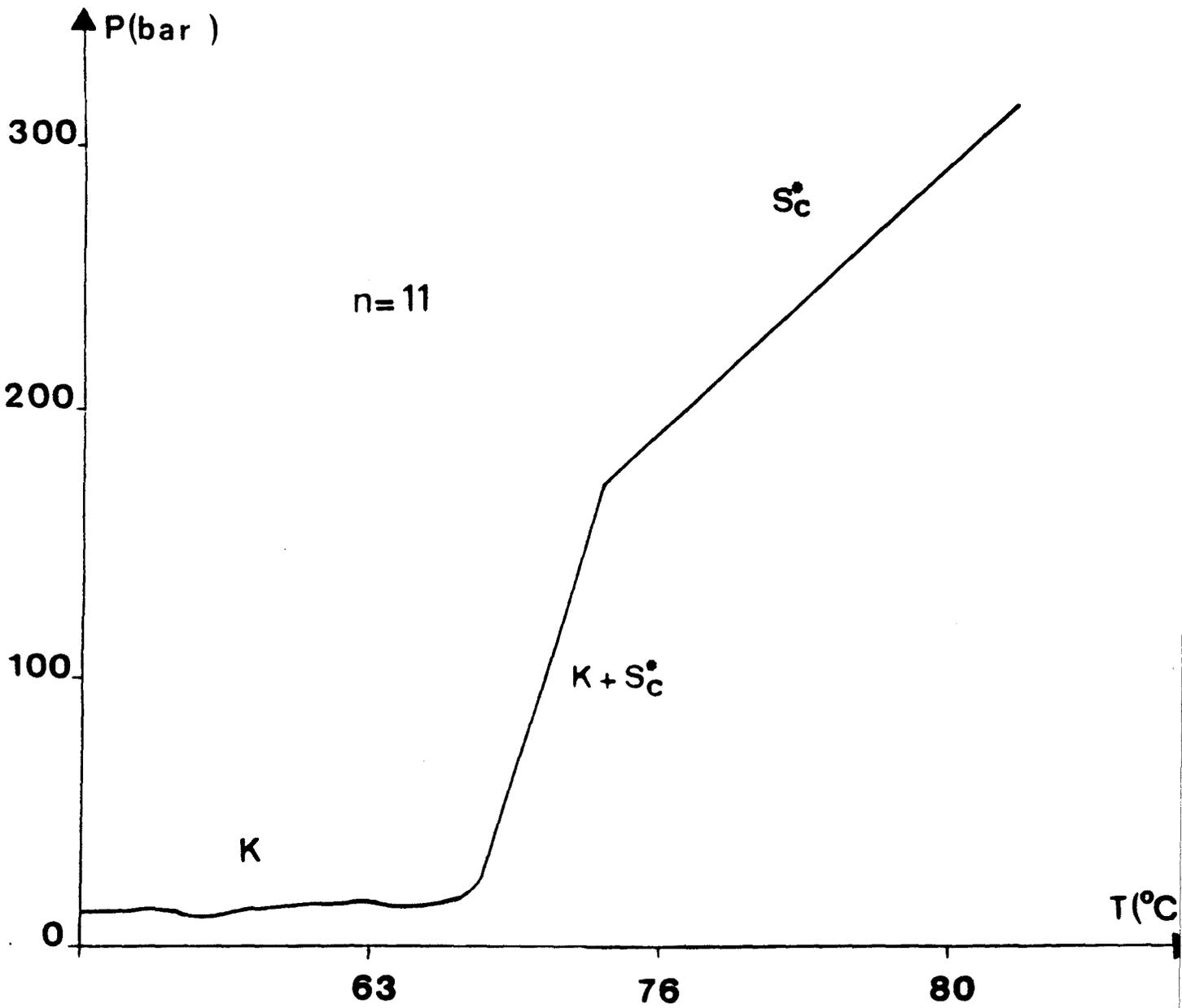


Figure III-7 : Exemple de thermobarogrammes montrant la fusion du composé 11 FBTFO₁M₇ .

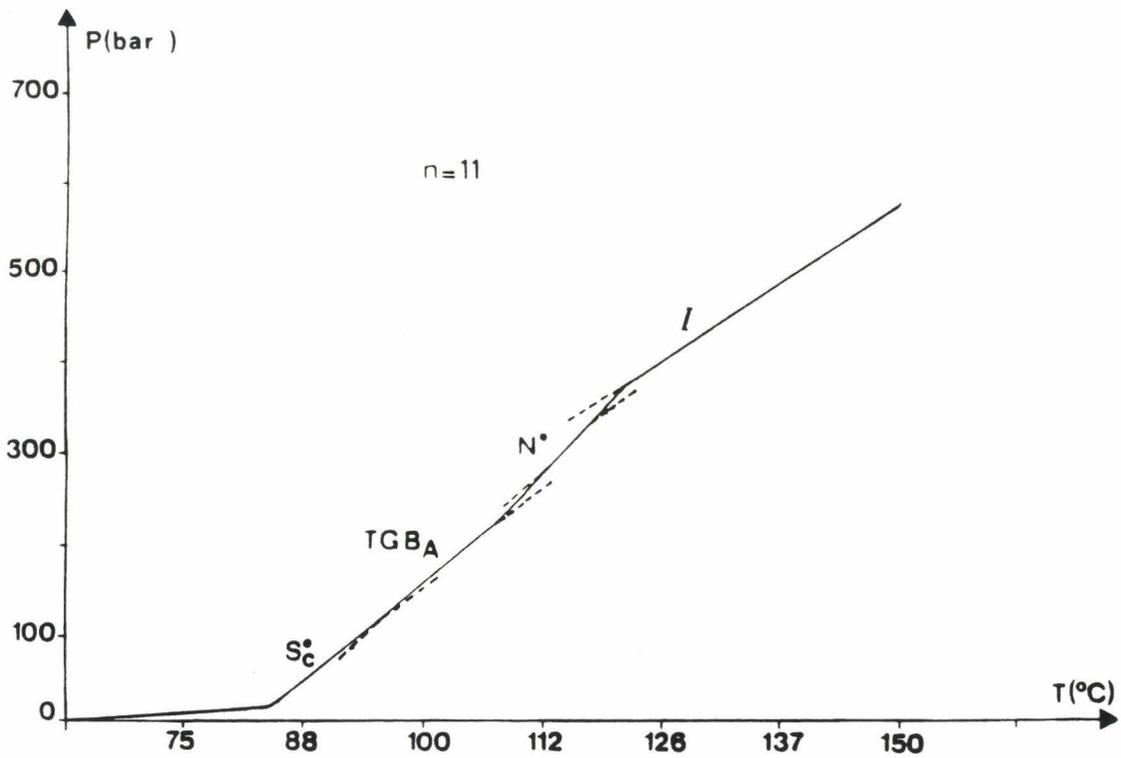
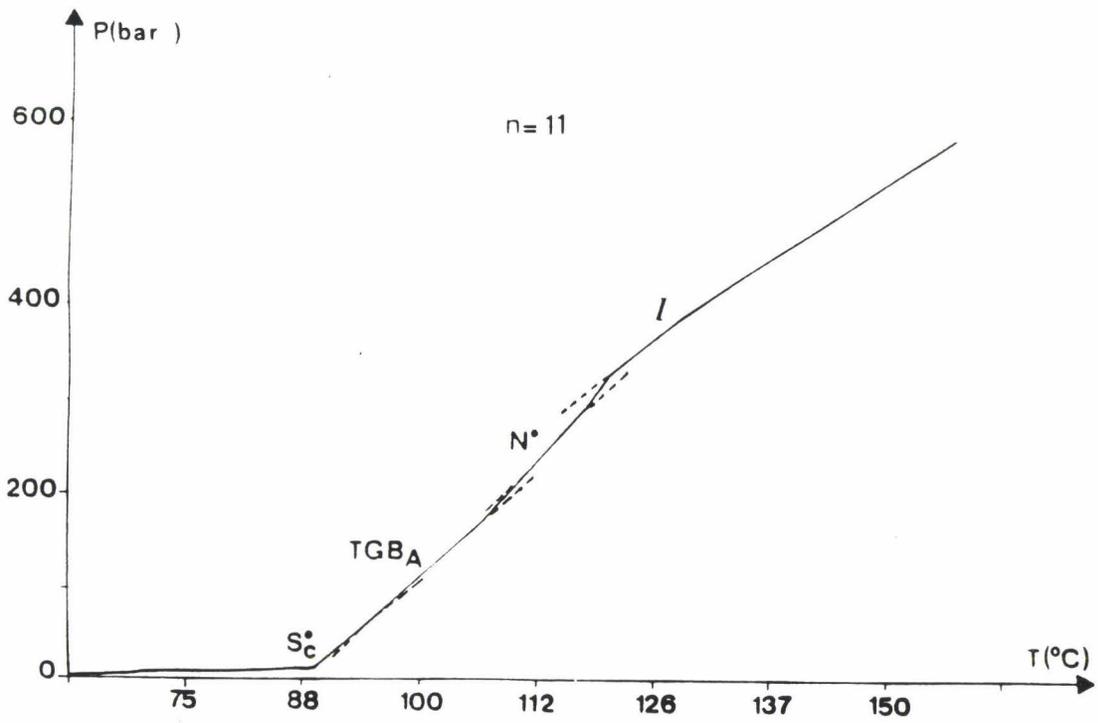


Figure III-8 : Exemples de thermobarogrammes obtenus pour le composé 11 FBTFO_1M_7 en dessous du point multicritique

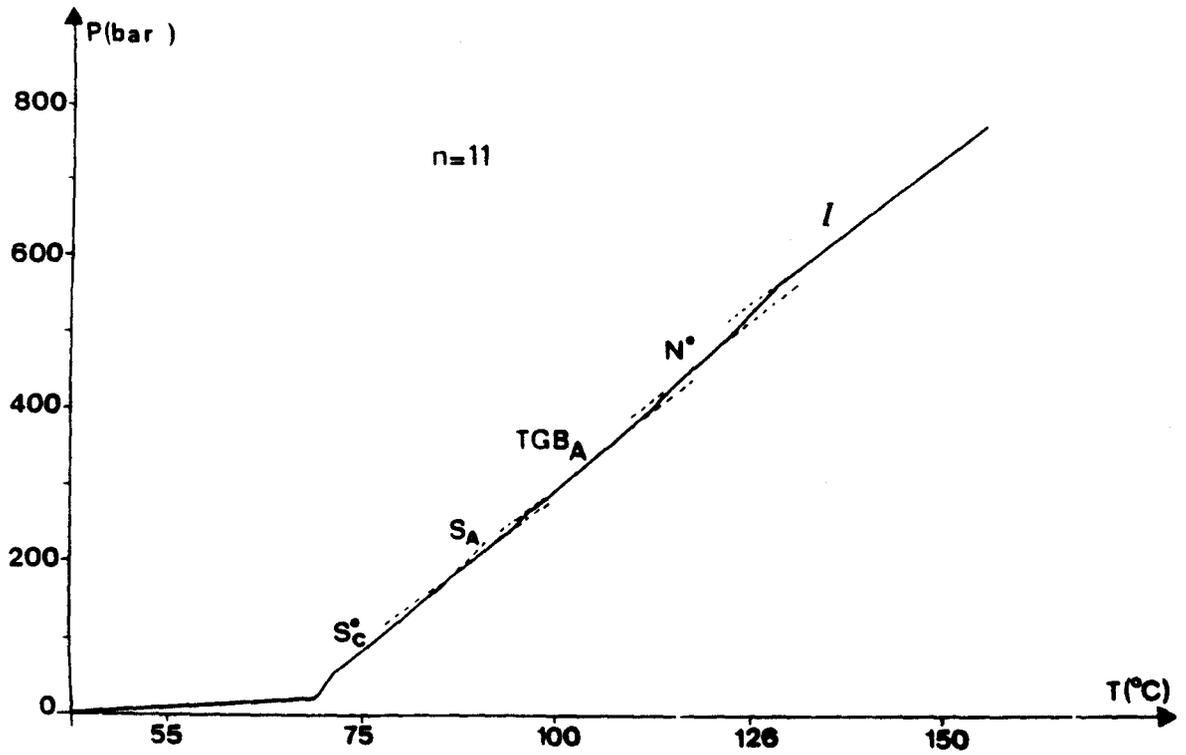
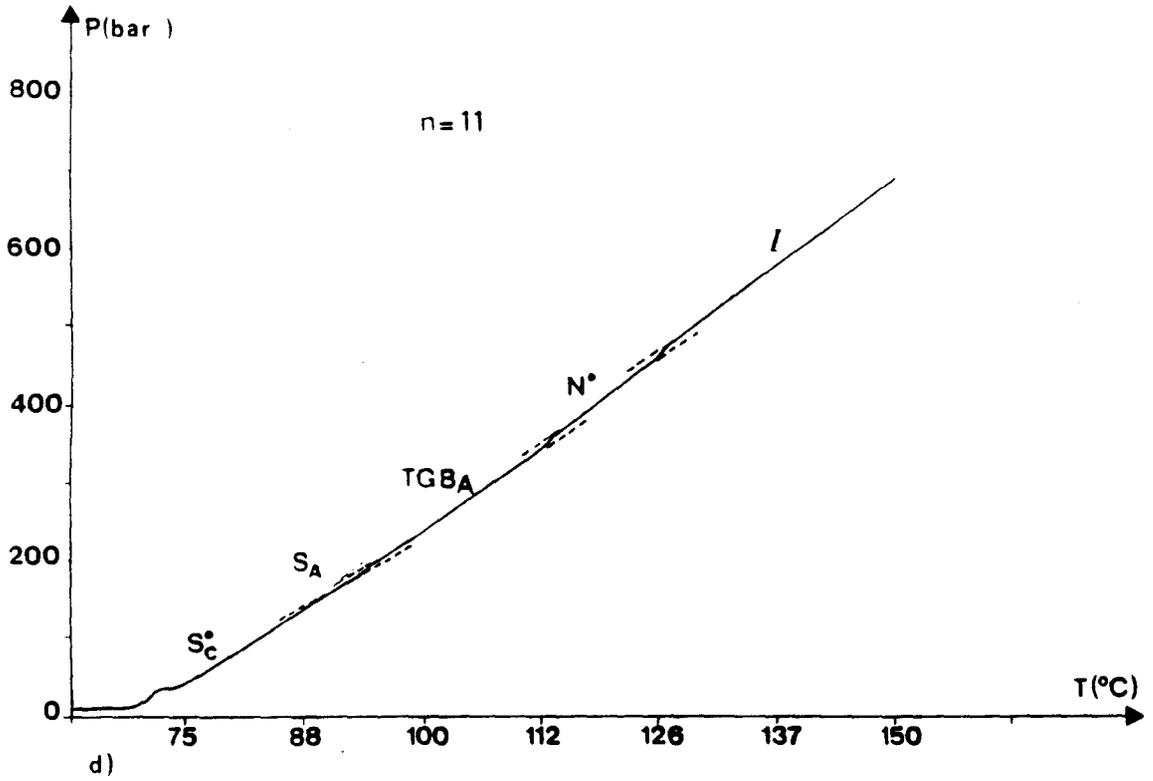


Figure III-9 : Exemples de thermobarogrammes obtenus pour le composé 11 FBTFO₁M₇ au dessus du point multicritique.

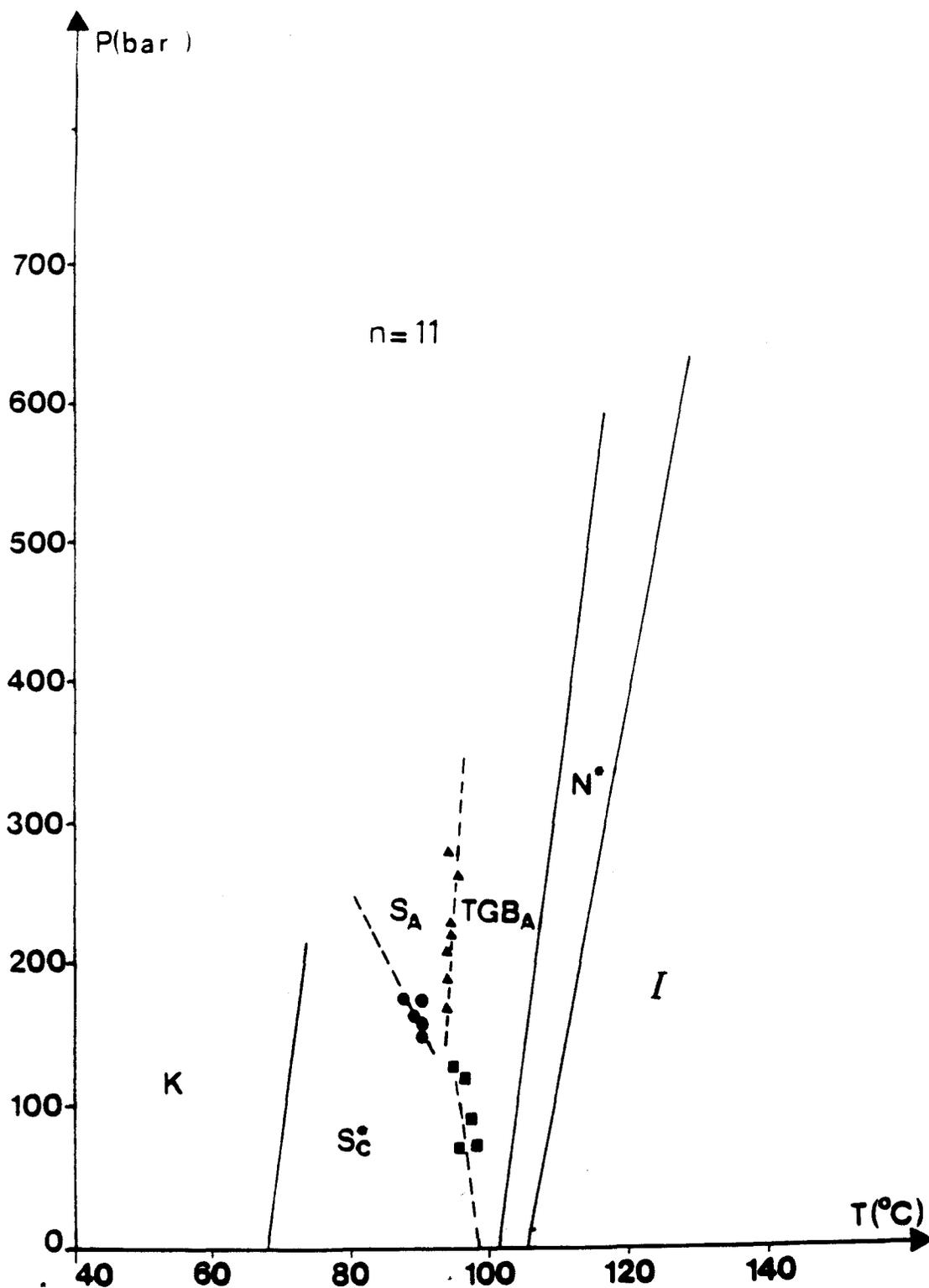


Figure III-10 : Diagramme de phase du composé 11 FBTF₀1M₇.

thermobarométriques mettent en évidence une transition très faiblement du premier ordre (léger accroissement de pression à la transition : Figures III-9.a et III-9.b). Nous pensons alors qu'il s'agit plutôt d'une transition S_A - TGB_A que TGB_C - TGB_A . Ainsi, sur les thermobarogrammes de la Figure III-9, l'apparition de la phase S_A est observée à 90°C sous 150 bars et 80°C sous 181 bars respectivement pour les enregistrements des Figures III-9. a et III-9. b. Deux transitions faisant intervenir la phase S_A sont alors observées : une transition $S_C^* - S_A$ du second ordre et une transition $S_A - TGB_A$ qui s'accompagne d'un très faible accroissement de pression (de l'ordre de 16 bars) et qui est donc très faiblement du premier ordre. Le diagramme de phase (Figure III-10) montre donc que la phase S_A , non existante sous la pression atmosphérique, est induite sous pression.

3 - 3. Discussion

3 - 3.1. Diagramme Pression -Température et données thermodynamiques

Pour les composés 10 $FBTFO_1M_7$ et 11 $FBTFO_1M_7$ les diagrammes de phase Pression - Température montrent que, sur l'étendue de pression de 0 à 400 bars, les domaines de stabilité en température des phases S_A , TGB_A et N^* augmentent lorsque la pression croît. De plus, l'apparition sous pression, pour le composé 11 $FBTFO_1M_7$ de la phase S_A dans le diagramme de phase suggère l'existence sous la pression atmosphérique d'une transition monotrope [$S_A - TGB_A$] prévue, à partir de l'extrapolation de la ligne de transition $S_A - TGB_A$ à la température $T^{[S_A-TGB_A]} = 91,5^\circ\text{C}$ sous la pression atmosphérique. Cette transition devrait pouvoir être observée par refroidissement à partir de la phase TGB_A par thermomicroscopie sous pression atmosphérique. Les données thermodynamiques qu'il est possible de déduire des diagrammes de phase (pentes des courbes d'équilibre et des lignes de transition) et des thermobarogrammes (rapport α/χ) sont reportées dans les Tableaux III-2 et III-3 pour les composés 10 $FBTFO_1M_7$ et 11 $FBTFO_1M_7$ respectivement. Il apparaît que les pentes des lignes de transition $S_C^* - TGB_A$ et $S_C^* - S_A$ données par la relation d'Ehrenfest $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{Tr} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\chi}$, pour le composé 11 $FBTFO_1M_7$ prennent des

PHASES	K	S_e^*	S_A	TGB _A	N*	I
Températures de transitions (°C) à P = 0	• 67	• 92,8	• 102	• 103,5	• 106,5	•
$(\frac{dP}{dT})_{Tr} \cdot (\frac{bars}{K})$	• 40	• 100	• 40	• 28,5	• 26,6	•
$(\frac{dP}{dT})_{htr} = \frac{\alpha}{x} (\frac{bars}{K})$		10,2	9,9	11,3	12,3	9

Tableau III-2 : Températures de transitions et valeurs des pentes aux transitions et hors transition du composé 10 FBTF_O₁M₇.

PHASES	K	S_c^*	S_A	TGB _A	N*	I
Températures de transitions (°C) à P = 0	• 68	• 97,5	-	• 101,5	• 106	•
$(\frac{dP}{dT})_{Tr} \cdot (\frac{bars}{K})$	• 33	• -12,5	• 50	• 33,3	• 25	•
		• -40*		•		
$(\frac{dP}{dT})_{htr} = \frac{\alpha}{x} (\frac{bars}{K})$		7	7,1	7,2	8	7,1

* Pente de la ligne de transition S_c^* - TGB_A

Tableau III-3 : Températures de transitions et valeurs des pentes aux transitions et hors transition du composé 11 FBTF_O₁M₇

valeurs négatives. L'étude par analyse piézothermique de ce composé peut être préconisée pour confirmer le signe de ces pentes par la détermination de la quantité $\Delta\alpha$ à la transition. Il faut noter enfin, que les valeurs des pentes des courbes de dilatation des phases sous pression sont plus élevées pour le composé 10 FBTFO₁M₇ que pour le cas du composé 11 FBTFO₁M₇.

3 - 3.2. Comportements critiques

Pour le composé 11 FBTFO₁M₇ le diagramme de phase Pression - Température présente trois lignes de transition : $S_A - TGB_A$ (très faiblement du premier ordre) et $S_C^* - S_A$, $S_C^* - TGB_A$ (du second ordre) qui vont se rencontrer en un point $S_C^* - S_A - TGB_A$ dont les coordonnées dans le plan P - T se situent vers $T = 94^\circ\text{C}$ et $P = 130$ bars. Il s'agit d'un point multicritique identifiable au point B₂ sur le diagramme calculé par Renn [11] (cf. Chapitre I : § 3-2.2. c), Figure I-9). Ce résultat correspond à la première observation expérimentale d'un point multicritique faisant intervenir une phase TGB, sur un composé pur dans un diagramme Pression - Température.

Pour le composé 10 FBTFO₁M₇, l'extrapolation des lignes de transition $S_A - TGB_A$ et $TGB_A - N^*$ en dessous de la pression atmosphérique suggère l'existence d'un point multicritique virtuel $S_A - TGB_A - N^*$ identifiable au point B₁ sur les diagrammes de Renn. Un tel point pourrait être observable dans le domaine des pressions négatives, à l'aide de mesures piézothermiques. De la même manière, un point multicritique virtuel $S_C^* - TGB_A - N^*$ est obtenu pour le composé 11 FBTFO₁M₇, par extrapolation des lignes de transition $S_C^* - TGB_A$ et $TGB_A - N^*$. Ce point n'est cependant pas prédit par Renn.

3 - 3.3. Incertitudes expérimentales.

Les mesures thermobarométriques effectuées présentent un certain degré d'imprécision. En effet, outre l'exiguïté du domaine de stabilité en température de la phase TGB_A , les transitions faisant intervenir les phases S_C^* , S_A et TGB_A sont soit très faiblement du premier ordre, soit du second ordre, et rendent difficile la détection des changements de pente et donc des transitions. Cette détection est d'autant plus délicate pour les transitions du second ordre que les

rapports α/χ de part et d'autre de la transition seront proches. La détection des changements de phase est parfois délicate même pour les transitions du premier ordre pour lesquelles les accroissements de pression à la transition sont très petits devant l'étendue de l'intervalle de pression étudiée.

Tout ceci, rajouté au choix aléatoire des conditions initiales des différentes expérimentations dû à la procédure de serrage lors de la fermeture de la cellule de mesure, rend difficile la détermination précise de la topologie du point multicritique $S_C^* - S_A - TGB_A$. D'autres analyses sous pression sont donc nécessaires pour affiner cette étude ; la méthode piézothermique, de meilleure sensibilité, pourrait être utilisée ultérieurement pour déterminer avec plus de précision, l'allure des lignes de transition au voisinage du point multicritique et pour tenter de montrer un comportement universel du point multicritique $S_C^* - S_A - TGB_A$.

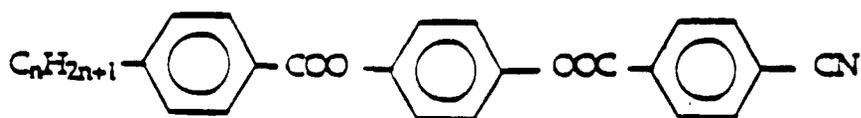
3 - 4. Conclusion

L'analyse thermobarométrique des composés 10 $FBTFO_1M_7$ et 11 $FBTFO_1M_7$ a été effectuée ; leurs diagrammes de phase Pression - Température ont été tracés. A notre connaissance, elles correspondent aux premiers diagrammes P - T de composés purs présentant les nouvelles phases TGB. Cette étude a aussi permis de déterminer le comportement sous pression des séquences de phase pour les deux composés ; en effet, la phase TGB_A se stabilise sous pression et l'on retrouve dans les diagrammes P - T du composé 10 $FBTFO_1M_7$ la même séquence qui existe sous la pression atmosphérique. Une phase S_A induite sous pression apparaît dans le diagramme P - T du composé 11 $FBTFO_1M_7$ au-delà de 130 bars, mettant ainsi en évidence un point multicritique $S_C^* - S_A - TGB_A$ dans ce diagramme. Ainsi, la théorie de Renn - Lubensky quant à l'existence de points multicritiques liée à la présence de phases TGB est en partie confirmée.

4 - ETUDES DE MESOGENES PRESENTANT DES SEQUENCES RENTRANTES

4 - 1. Choix des composés

Le choix s'est porté sur la série chimique de composés à molécules fortement polaires : (P - alkylbenzoates - P - cyanobenzoyloxyphenyl) (C_n BCBOP) synthétisée par Nguyen Huu Tinh, de formule chimique :



Trois homologues successifs de la série ont été choisis : C_7 BCBOP, C_8 BCBOP et C_9 BCBOP dont les séquences de phase et les températures de transition (déterminées par A.T.M.) sous la pression atmosphérique sont regroupées dans le tableau III-4. Sur la Figure III-11 sont données les enregistrements de l'analyse enthalpique différentielle qui a été menée sur ces trois composés, obtenus pour une vitesse de chauffage de $2^\circ C/mn$ sur des échantillons de 4 - 8,7 et 2,8 mg respectivement pour les composés C_7 BCBOP, C_8 BCBOP et C_9 BCBOP. Remarquons que, à cause de leur caractère très faiblement énergétique, aucune des deux transitions $N_{re} - S_{A_d}$ et $S_{A_d} - N$ du composé C_8 BCBOP n'est détectée par A.E.D. Les études expérimentales en vue de déterminer la composition du mélange optimal permettant de mettre en évidence un point multicritique $S_{A_1} - N_{re} - S_{A_d}$, ont donc été entreprises par analyse thermomicroscopique des systèmes binaires C_7 BCBOP/ C_9 BCBOP et C_8 BCBOP/ C_9 BCBOP. Le composé C_8 BCBOP qui présente la séquence rentrante $S_{A_1} - N_{re} - S_{A_d} - N$ sous la pression atmosphérique a été étudié, par analyse piézothermique afin de définir l'ordre de la transition $N_{re} - S_{A_d}$.

PHASES	K	S _{A₁}	N _{re}	S _{A_d}	N	I
n = 7	• 121 53,17	• 153 0,13	•	—	— 245 1,8	•
n = 8	• 126 52,74	• 142 0,43	• 162	• 183	• 238 2,05	•
n = 9	• 126 45,55	—	—	• 213 0,18	• 233 1,76	•

Tableau III-4 : Séquences de phase, températures (°C) de transition et enthalpies de transition (J/g) sous la pression atmosphérique des homologues 7,8 et 9 de la série C_n BCBOP.

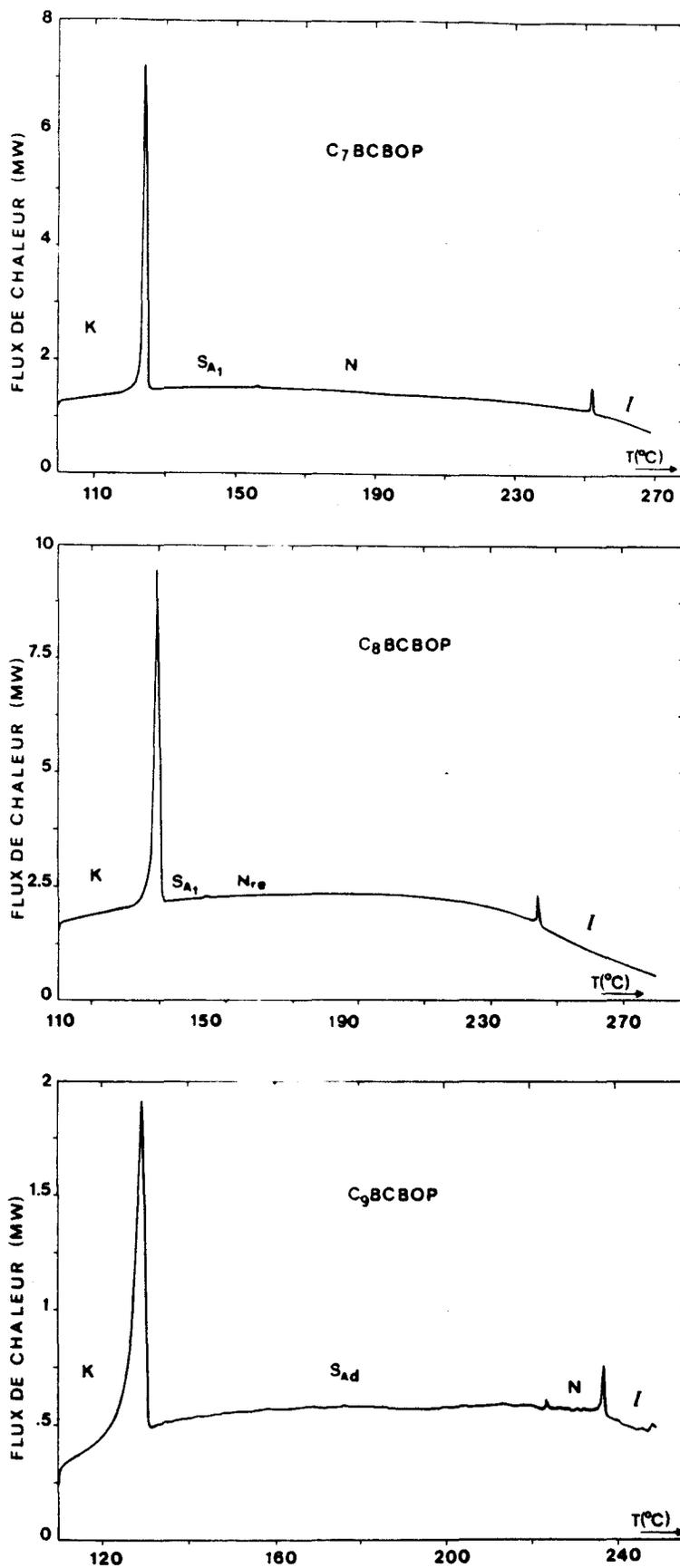


Figure III-11: Thermogrammes d'A..E.D. des homologues 7, 8 et 9 de la série C_nBCBOP.

4 - 2. Analyse thermomicroscopique des mélanges binaires

Les études thermomicroscopiques ont été réalisées à l'aide d'un microscope polarisant équipé d'une platine chauffante (cf. annexe). Les observations sont effectuées sur des gouttes en surface libre. Le tracé des diagrammes de phase isobares de mélanges binaires est réalisé point par point à partir de la détermination des températures de transformations relevées pour des mélanges de composition donnée.

4 -2.1. Résultats

Les résultats de l'analyse thermomicroscopique des mélanges binaires sont donnés Figure III-12 et III-13 où sont représentés les diagrammes de phase des systèmes respectivement C_7BCBOP/C_9BCBOP et C_8BCBOP/C_9BCBOP .

Pour le système binaire C_7BCBOP/C_9BCBOP où aucun des deux constituants purs ne présente une séquence rentrante sous la pression atmosphérique, le diagramme isobare obtenu (Figure III-12) montre l'existence d'un domaine nématique rentrant pour certain de leurs mélanges dont la concentration en composé C_9BCBOP est comprise entre 71 % (où la phase N_{re} s'étale sur un intervalle de température d'environ $25^\circ C$) et 90 %. Ainsi, plusieurs séquences de phase sont observées : $K - SA_1 - N - I$ (pour des concentrations allant de 0 à 75 %), $K - SA_1 - N_{re} - SA_d - N - I$ (sur un domaine de concentration compris entre 71 à 82 %), $K - N_{re} - SA_d - NI$ (de 82 % à 92 %) et la séquence $K - SA_d - N - I$ (de 92 à 100 %). Par ailleurs, la courbe de cristallisation commençante coupe les lignes de transition $SA_1 - N_{re}$ et $N_{re} - SA_d$, empêchant ces dernières de se rejoindre ; en conséquence il n'existe pas de point multicritique $SA_1 - N_{re} - SA_d$ dans ce diagramme.

Pour le système C_8BCBOP/C_9BCBOP , où seul le composé C_8BCBOP présente une séquence rentrante sous la pression atmosphérique, le diagramme isobare obtenu est présenté Figure III-13. Une phase nématique rentrante est observée sur un large domaine de concentration ; cette phase nématique rentrante existe entre les phases SA_1 et SA_d , et son domaine d'existence en température diminue au profit de la phase SA_d quand le mélange s'enrichit en composé C_9BCBOP , puis disparaît à partir d'une concentration égale à 75 %.

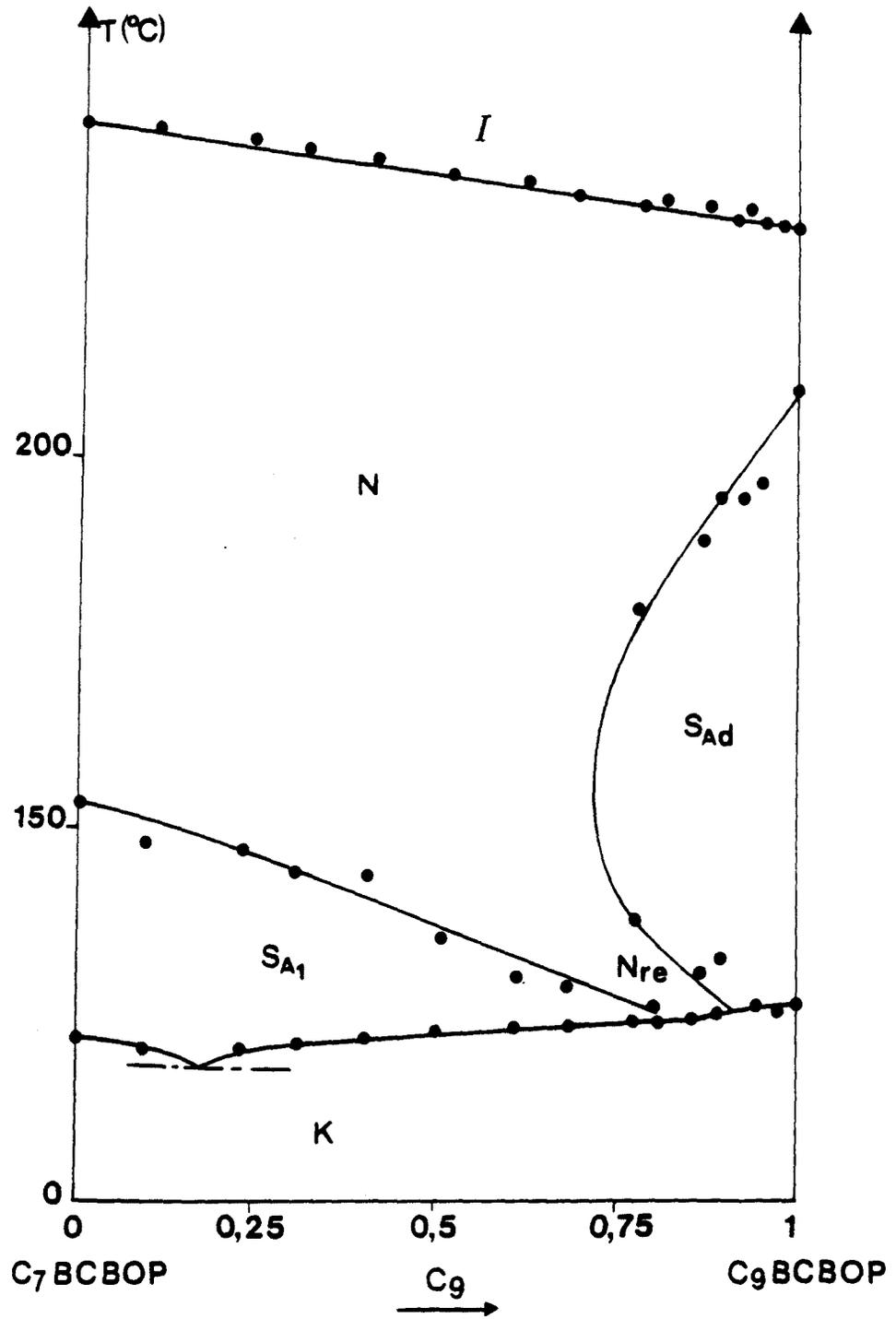


Figure III-12 : Diagramme de phase isobare de mélanges des deux homologues C₇BCBOP et C₉BCBOP.

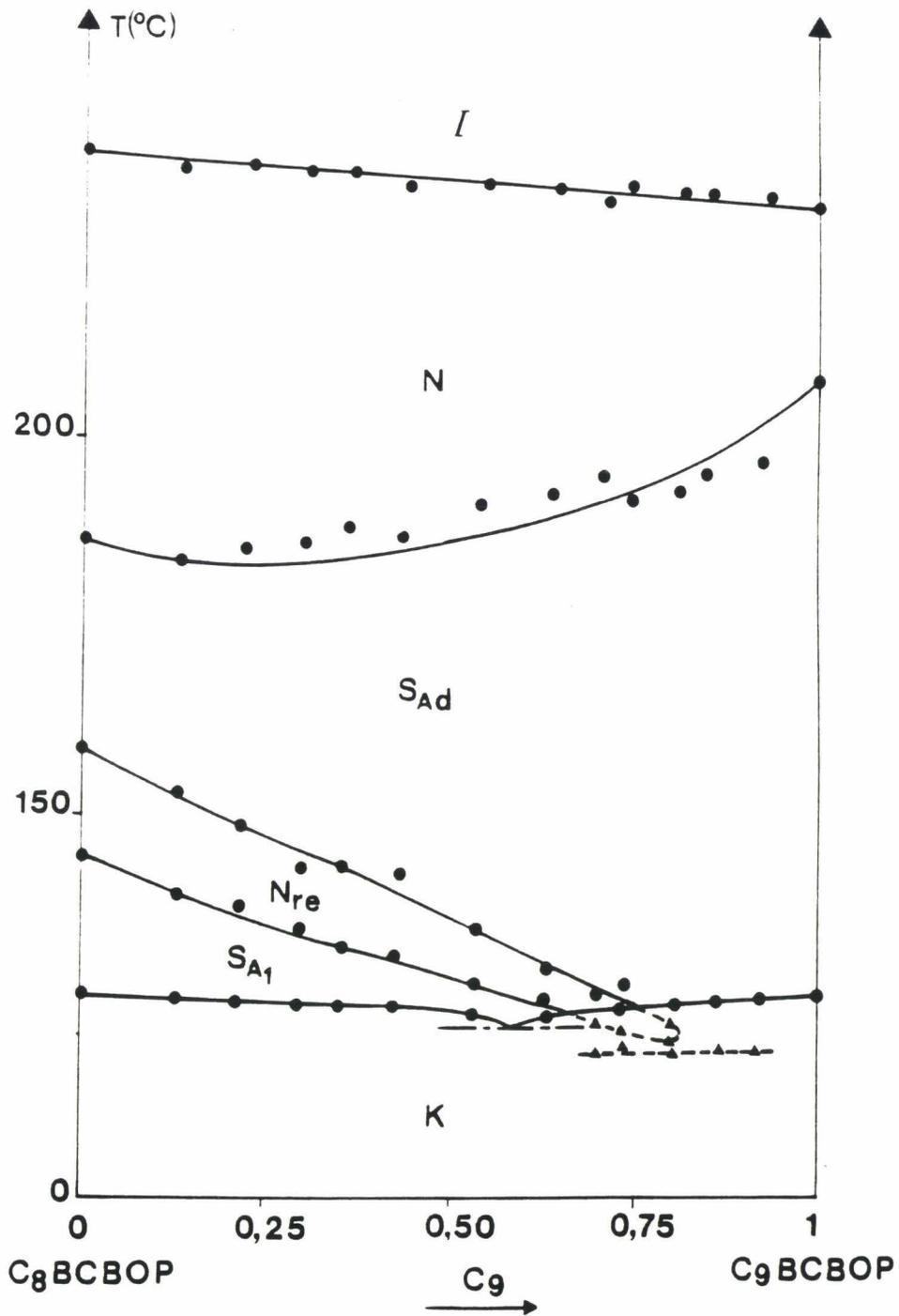


Figure III-13 : Diagramme de phase isobare de mélanges binaires des deux homologues C₇BCBOP et C₉BCBOP.

— : transitions réelles ; - - - - : transitions monotropes ;
- · - · : solidification.

La courbe de cristallisation coupe les deux lignes de transitions réelles $SA_1 - N_{re}$ et $N_{re} - SA_d$, empêchant les domaines SA_1 et SA_d , de se rejoindre. Ainsi, de même que dans le cas du système C_7BCBOP/C_9BCBOP , un point multicritique $SA_1 - N_{re} - SA_d$ n'est pas observé dans ce diagramme.

Cependant, par refroidissement de la phase SA_d , les phases SA_d , N_{re} et SA_1 peuvent être observées successivement de façon monotrope ; ceci permet de tracer, par continuité, des lignes de transition monotropes $SA_d - N_{re}$ et $N_{re} - SA_1$ (lignes en pointillés). Pour les deux compositions étudiées riches en composé C_9BCBOP (86 % et 91 %). Les observations microscopiques réalisées au refroidissement n'ont révélé aucun changement de texture indiquant un passage de SA_d à SA_1 . Il en résulte que, même de façon monotrope, il n'a pas été possible de mettre en évidence le point multiple $SA_1 - N_{re} - SA_d$. Cependant, la forme du diagramme suggère soit un passage continu de SA_1 à SA_d , soit l'existence d'un point multiple $SA_1 - N_{re} - SA_d$ monotrope. Dans cette seconde hypothèse une ligne de transition $SA_1 - SA_d$ doit pouvoir être tracée. Bien que nos observations optiques ne soient pas concluantes. Quant à l'existence d'une telle ligne de transition, celle-ci pourrait être mise en évidence par une technique d'analyse plus adaptée. Une méthode d'analyse sous pression pourrait alors convenir et permettre la mise en évidence de ce point d'une façon énantiotrope pour des pressions élevées.

4 - 2.2. Discussion

L'analyse thermomicroscopique des systèmes binaires étudiés montre qu'aucun des deux diagrammes isobares ne permet de mettre en évidence ; pour des états stables, le point $SA_1 - N_{re} - SA_d$. Il n'apparaît donc pas possible de définir, a priori, un (ou des) mélange(s) dans un domaine de composition donné, proche de ce point, qui pourrait être étudié sous pression. Cependant, on peut penser que l'effet du paramètre pression sur l'évolution des séquences de phase serait susceptible, pour des mélanges du système binaire C_8BCBOP/C_9BCBOP de composition supérieure à 82 %, de favoriser l'apparition du point multiple. En effet, si une ligne de transitions monotropes $SA_d - SA_1$ existe dans le domaine métastable du diagramme isobare (Figure III-13) il est possible, sachant que la phase SA_1 est favorisée par la pression, qu'elle devienne énantiotrope sous

pression, les pressions de points triples sont supérieures à 1500 bars. Par conséquent, compte tenu de la limitation en pression du fonctionnement du métabolémètre (1200 bars), aucune étude sous pression n'a été entreprise par thermobarométrie. De plus, bien que l'appareillage d'analyse piézothermique admette des pressions élevées (6000 bars), les mesures de $\alpha(p)$ n'ont pas non plus été entreprises, le temps d'expérimentation étant trop long par rapport à celui qui nous était imparti pour ce travail de doctorat. Cette dernière étude sera, cependant effectuée ultérieurement.

4 - 3. Analyse piézothermique du composé C₈BCBOP

Les études sous pression effectuées sur le composé C₈BCBOP ont concerné l'étude de la nature de la transition N_{re} - S_{Ad}. Ce travail a été réalisé au cours de mon stage de D.E.A. et fait partie d'une étude plus générale réalisée par A. Anakkar [17] qui a consisté dans la mise au point de l'appareillage d'analyse piézothermique en vue d'étudier les phénomènes de rentrance sous pression sur de très petits échantillons de mésogènes.

4 - 3.1. *Résultats*

Deux isothermes ont été étudiées : la première isotherme à 162,7°C - proche de la température de transition N_{re} - S_{Ad} observée par thermomicroscopie sous la pression atmosphérique - la seconde à 167°C. Pour chaque isotherme, l'échantillon est comprimé progressivement jusqu'à environ 1000 bars, puis soumis à une série de détente par palier de l'ordre de 100 bars, loin de la transition, et de l'ordre de 25 bars, à proximité de celle-ci.

Un exemple de piézothermogramme obtenu pour l'isotherme 162,7°C lors d'une détente de 62 bars est donné Figure III-14. L'aire de la surface S_T comprise entre le piézothermogramme et l'axe du temps est proportionnelle à la quantité de chaleur reçue (ou fournie) par l'échantillon lors de la détente (ou la compression). Pour une variation de pression ΔP donnée, cette quantité de chaleur est proportionnelle au coefficient de dilatation thermique isobare α (cf. annexe). Après étalonnage, la mesure de S_T conduit à la détermination de α pour une pression donnée (pression moyenne de la variation ΔP de pression) ;

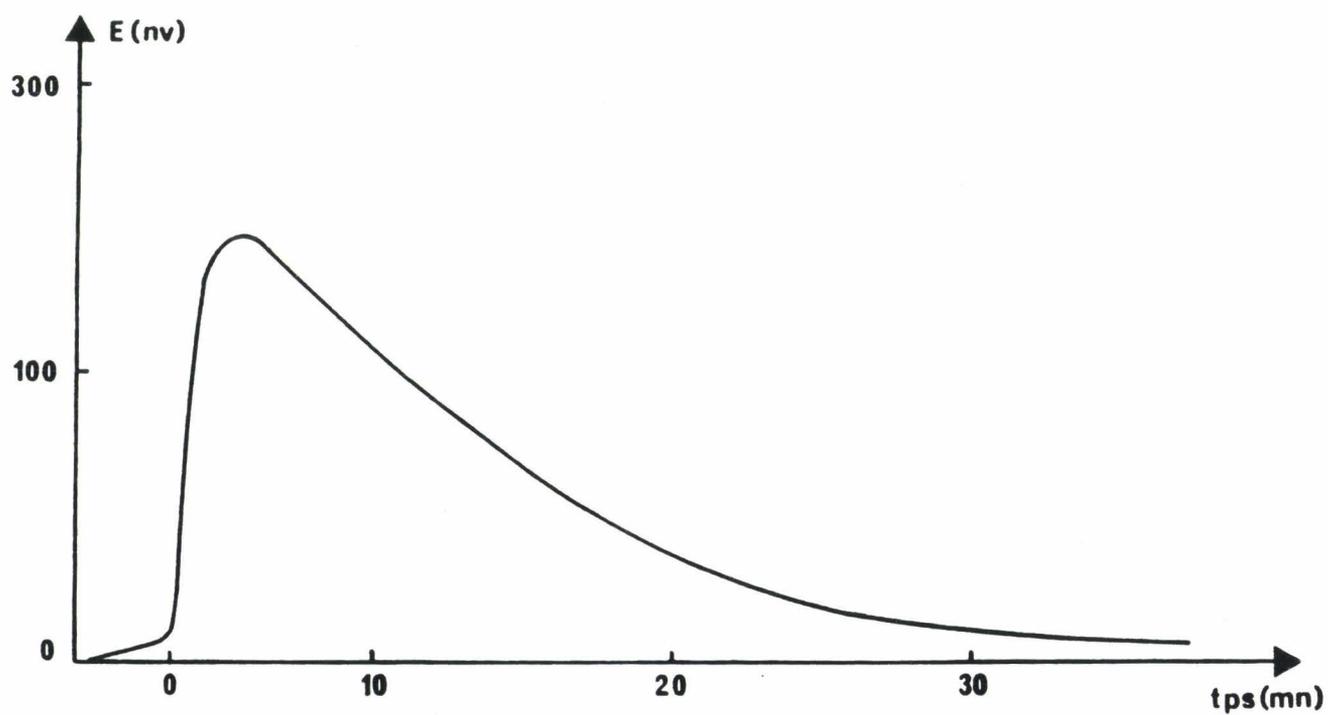


Figure III-14 : Exemple de piézothermogramme obtenu pour l'isotherme 162.7°C lors d'une détente de 62 bars sur le C₈BCBOP.

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

a) $T_c = 162,7^\circ\text{C}$

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

b) $T_c = 167,8^\circ\text{C}$

Tableau III-5. : Données expérimentales obtenues sur le *p*-octylbenzoates *p*-cyanobenzoyloxyphenyl (C₈BCBOP) pour les isothermes 162.7°C et 168.8°C.

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

Les tableaux III-a et b rassemblent les résultats des mesures (P_i : pression initiale et P_g : pression finale, ΔP : variation de pression) et des calculs (S_T : surface sous le piezothermogramme, α : coefficient de dilatation thermique) effectués pour les différentes températures étudiées. Sur les figures III-15 et III-16 sont représentées les variations du coefficient de dilatation isobare α en fonction de la pression P respectivement pour les deux températures d'étude. Les deux courbes présentent une anomalie à la transition, P_{tr} , correspondant aux températures sont $P_{tr} = 38$ bars à $162,7^\circ\text{C}$ et $P_{tr} = 375$ bars à $167,8^\circ\text{C}$. Leur report dans un diagramme de phase Pression - Température (Figure III-17) permet de tracer une portion de la courbe d'équilibre entre les phases nématiques et smectiques A_d .

4 - 3.2. Discussion

Les courbes $\alpha(P)$ présentent une anomalie à la transition qui diminue avec l'augmentation de la température. Les effets thermiques à la transition diminuent donc le long de la courbe d'équilibre. Ceci explique d'ailleurs la forme de la courbe $P(T)$ de la figure III-18 dont la pente $-\frac{dP}{dT} = \frac{\delta S}{\Delta V}$, suivant la relation de Clapeyron - diminue lorsque la température et la pression augmentent. Ce résultat est en bon accord avec ceux obtenus sur la transition $S_A - N$ du composé Octyloxycyanobiphenyl (80CB) à partir des analyses piézothermique [18] et calorimétrique sous pression [19, 20].

Les résultats de l'analyse piézothermique permettent donc de qualifier la transition $N_{re} - SA_d$ de transition (faiblement) du premier ordre ; de plus, elle a tendance à devenir du second ordre lorsque la température et la pression augmentent. Ceci suggère donc la nature multicritique du point $SA_1 - N_{re} - SA_d$ avec :

(i) la transition $N_{re} - SA_d$ du premier ordre mais devant devenir du second ordre sous pression,

(ii) la transition $SA_1 - N_{re}$ du premier ordre sous la pression atmosphérique, pourrait devenir du second ordre au point multicritique,

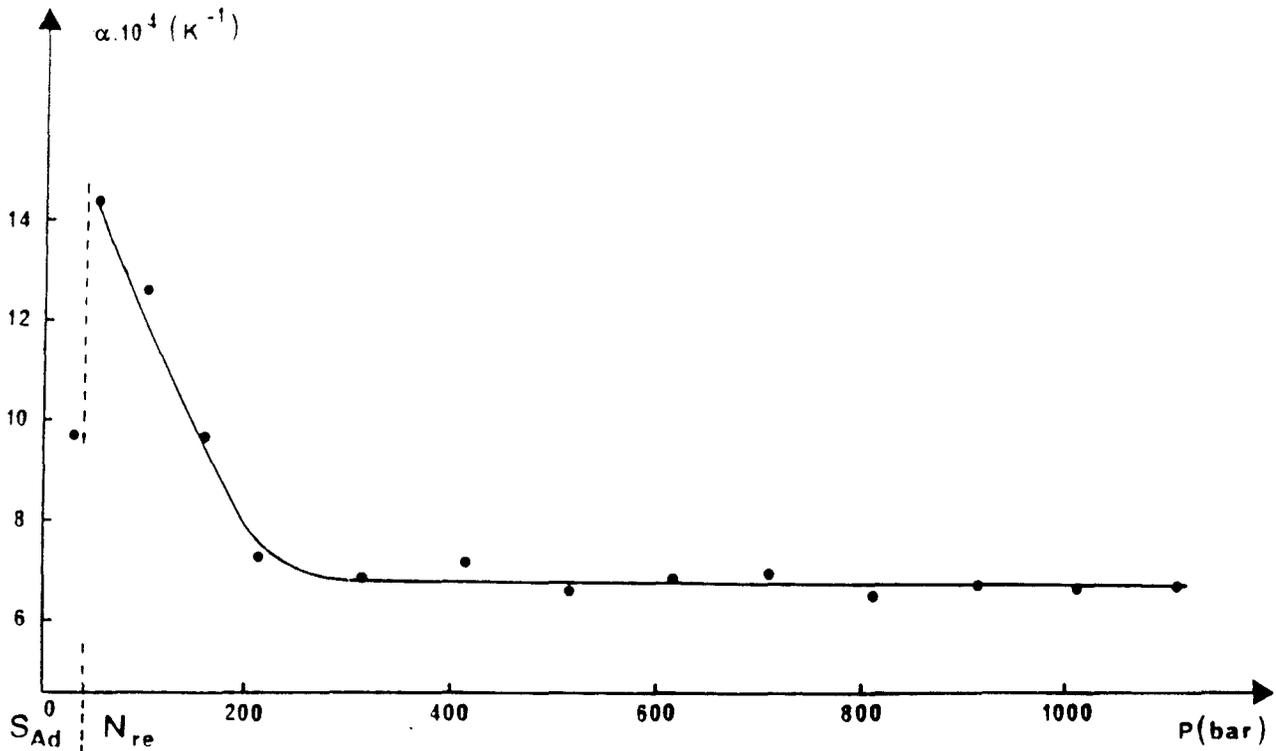


Figure III-15 : Variation du coefficient de dilatation α en fonction de la pression du C_8BCBOP à $162,7^\circ\text{C}$.

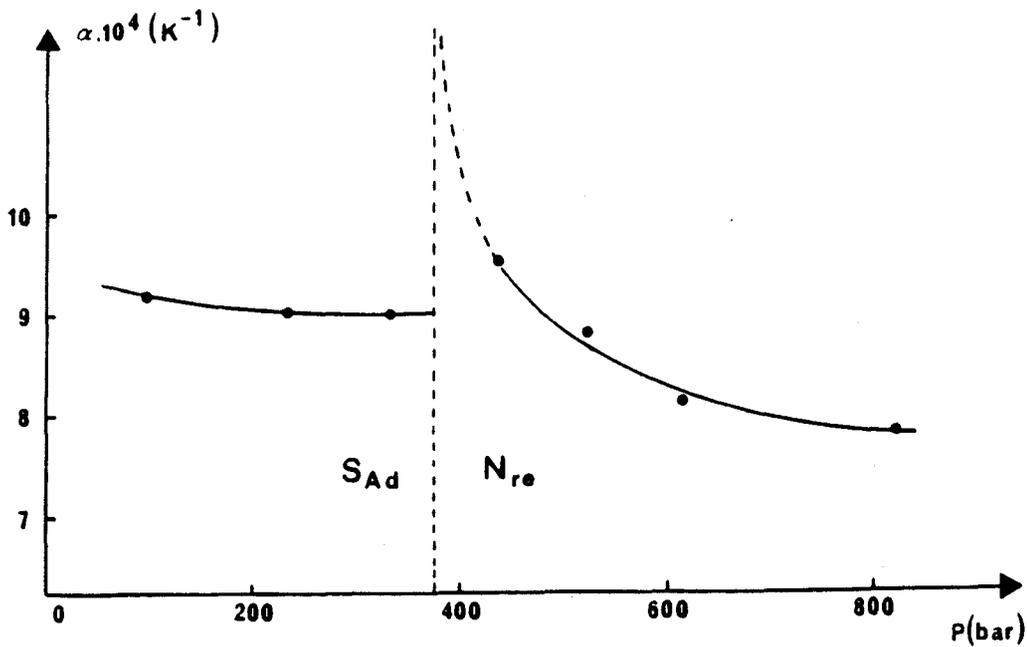


Figure III-16 : Variation du coefficient de dilatation α en fonction de la pression du C_8BCBOP à $167,8^\circ\text{C}$.

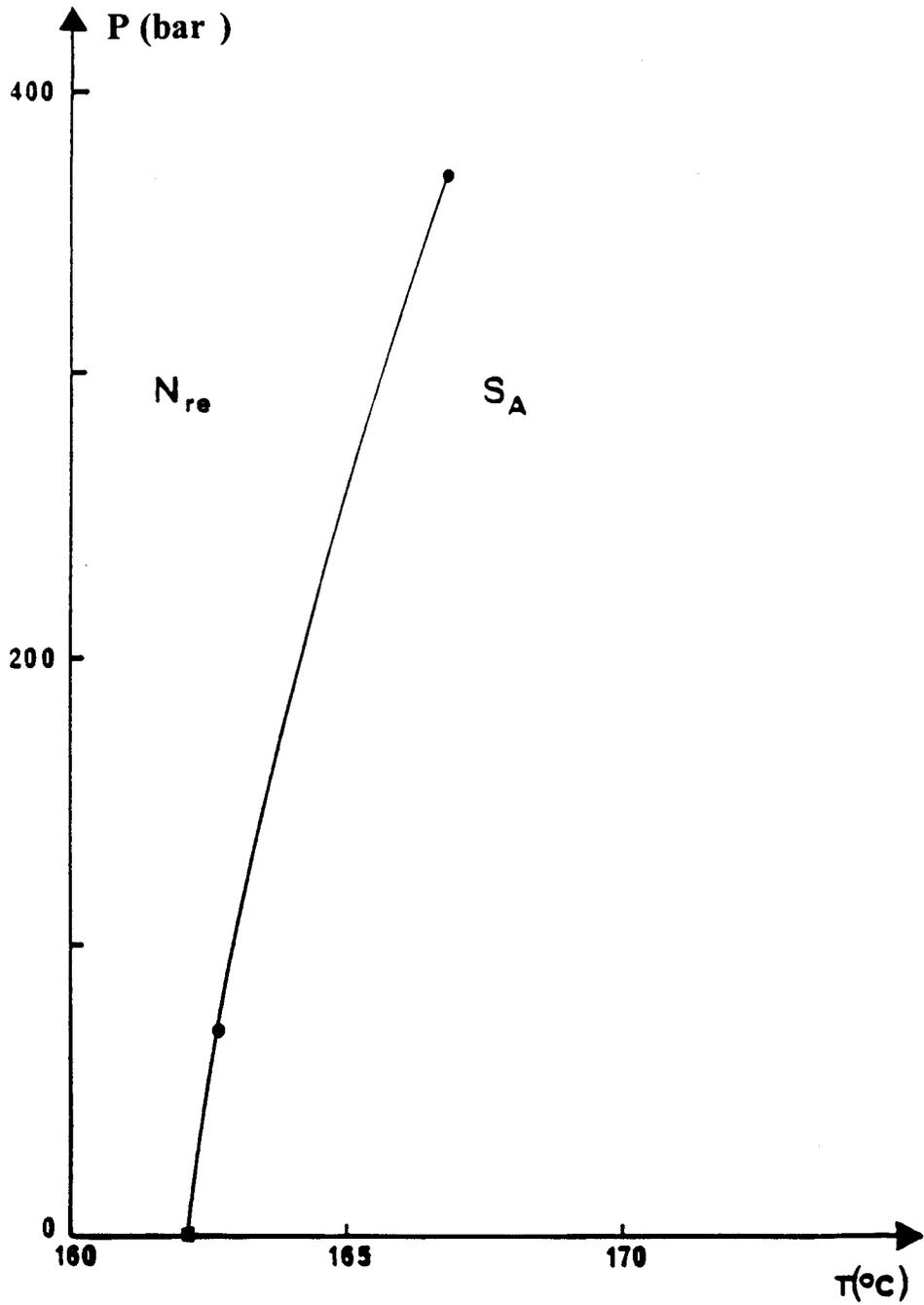


Figure III-17 : Diagramme de phase Pression - Température C₈BCBOP

- Analyse piézothermique
- Méthode optique (Nguyen Huu Tinh)

(iii) le passage de S_{A1} à S_{Ad} devant avoir lieu suivant une transition du premier ordre.

L'étude du point $S_{A1} - N_{re} - S_{Ad}$ est encore incomplète et sera poursuivie ultérieurement par analyse piézothermique afin de confirmer la nature de ce point et d'en préciser la topologie.

Enfin, en tenant compte du fait que la transition $N_{re} - S_{Ad}$ n'a pas été détectée par A.E.D. sur une quantité presque équivalente de produit (environ 10 mg), cette étude montre, en outre, que la méthode piézothermique est bien adaptée à l'étude des transitions très faiblement énergétiques sur de faibles quantités de produit. Ce travail sera complété ultérieurement afin de tracer complètement le diagramme de phase Pression - Température du composé C_8BCBOP .

4 - 4. Conclusion

Les diagrammes isobares de mélanges binaires de composés homologues de la série (C_nBCBOP) ont été déterminés par analyse thermomicroscopique. Ces diagrammes ne révèlent pas l'existence, pour des états stables d'un point $S_{A1} - N_{re} - S_{Ad}$. Cependant, l'étude sous pression d'un mélange du système binaire C_8BCBOP/C_9BCBOP , de composition bien définie, serait susceptible de présenter dans son diagramme P-T ce point pour des pressions relativement élevées.

Les résultats obtenus à partir des études piézothermiques sur le p - octylbenzoates - p - cyanobenzoyloxyphenyl (C_8BCBOP) ont permis de montrer que la transition $N_{re} - S_{Ad}$ est faiblement du premier ordre et évolue vers une transition du second ordre sous pression plus élevée, permettant ainsi de qualifier le point $S_{A1} - N_{re} - S_{Ad}$, s'il existe, de point multicritique.

5 - CONCLUSION

Des études expérimentales ont été entreprises sur des homologues des deux séries chimiques, dans le but de déterminer l'évolution de leurs séquences de phase dans un diagramme Pression - Température et de mettre en évidence, dans ces diagrammes, certains comportements multicritiques.

L'analyse thermobarométrique menée sur les deux composés 10 FBTF₀M₇ et 11 FBTF₀M₇ de la série nFBTF₀M₇ de composés à molécules chirales présentant la nouvelle phase TGB_A (ou S_A^{*}), a permis de déterminer leur diagramme de phases Pression - Température. Il apparaît d'après cette étude, que la phase TGB_A se stabilise sous pression. L'apparition d'une phase S_A induite par la pression dans le diagramme P - T du composé 11FBTF₀M₇ a conduit à la mise en évidence d'un point multicritique S_C^{*} - S_A - TGB_A dont les coordonnées sont situées à T ≅ 94°C et P ≅ 130 bars. C'est la première fois qu'a été observé ce point multicritique dans le diagramme P - T de corps purs. Ce résultat confirme, en partie, les diagrammes prédits par Renn.

L'étude par analyse thermomicroscopique des mélanges binaires entre homologues de la série C_nBCBOP de composés à molécules fortement polaires, a permis de déterminer deux diagrammes de phase isobares. Cette étude n'a pas abouti à l'observation, pour des états stables, d'un point multicritique S_{A1} - N_{re} - S_{Ad} sous la pression atmosphérique. Il apparaît, cependant, qu'un tel point pourrait être mis en évidence sous pression élevée pour des compositions bien définies de mélange de C₈BCBOP et C₉BCBOP.

Enfin, l'analyse piézothermique de la transition N_{re} - S_{Ad}, effectuée sur le composé C₈BCBOP, a montré que cette transition peut être qualifiée de faiblement du premier ordre, et corobore l'idée que le point multiple S_{A1} - N_{re} - S_{Ad}, s'il existe, doit être de type multicritique.

Références du chapitre III

- [1] R. Shashidhar
Physica 139 and 140 B 1(1986) 609
- [2] D. Johnson, D. Allender, R. de Hoff, C. Maze, E. Oppenheim, R. Reynold
Phys. Rev. B16 (1977) 470
- [3] G. Sigaud, F. Hadouin, M.F. Achard
Sol. St. Commun. 23 (1977) 35.
- [4] D. Brisbin, D.L. Johnson, M. Fellner, M.E. Neubert
Phys. Rev. Lett., 50 (1983) 178
- [5] F. Hardouin, A.M. Levelut, M.F. Achard, G. Sigaud
J. de Chim. Phys., 80 (1983) 53
- [6] R. Shashidhar, B.R. Ratna
Liq. Cryst., 5 (1989) 421
- [7] F. Hardouin, M.F. Achard, Nguyen Huu Tinh, G. Sigaud
Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., 3 (1986) 7
- [8] V.N. Raja, R. Shashidhar, B.R. Ratna, G. Heppke, Ch. Bahr
Phys. Rev. A, 36 (1987) 5008
- [9] Lei Wu, C.W. Garland, S. Pfeiffer
Phys. Rev. A, 46 (1992) 973
- [10] H.T. Nguyen, A. Bouchta, L. Navailles, P. Barois, N. Isaert, R.J. Twieg,
A. Maaroufi, C. Destrade
J. Phys. II France 2 (1992) 1889
- [11] S.R. Renn
Phys. Rev. A, 45 (1992) 953
- [12] R. Shashidhar, B.R. Ratna, S. Krishna Prasad
Phys. Rev. Lett., 53 (1994) 2141
- [13] N. Isaert, J.M. Buisine, J. Hmine, C. Legrand, J.P. Parneix, A. M'Kadmi,
H.T. Nguyen, C. Destrade
II^{ème} Symposium International sur les Cristaux Liquides Ferroélectriques (1989)
Göteborg.
- [14] A.J. Slomey, T.W. Goodly
Liq. Cryst., 9 (1981) 849
- [15] A. Bouchta, H.T. Nguyen, M.F. Achard, F. Hardouin, C. Destrade,
R.J. Twieg, A. Maaroufi, N. Isaert
Liq. Cryst., 12 (1992) 575
- [16] J.M. Buisine,
Thèse d'Etat, Lille I (1984)

- [17] A. Anakkar
Thèse, Lille I (1990)
- [18] R. Shashidhar, L. Ter Minassian, B.R. Ratna, A.N. Kalkura,
J. Phys. Lett., 43 (1982) 239
- [19] C.W. Garland, G.B. Kasting, K. Lushington,
Phys. Rev. Lett., 43 (1979) 1420
- [20] G.B. Kasting, K. Lushington, C.W. Galand
Phys. Rev. B, 22 (1980) 321.

CONCLUSION

Hormis la température et la composition, le paramètre thermodynamique qui se révèle le plus intéressant pour l'étude des comportements de phase des mésogènes est la pression. En effet, l'utilisation de celle-ci avait précédemment permis la mise en évidence des comportements de phase originaux, tels que l'existence de points triples et multicritiques ou de séquences de phase rentrantes.

Cependant, compte tenu de la difficulté technique de l'utilisation du paramètre pression, peu d'études sous pression de ces comportements originaux ont été entreprises ; un nombre limité de diagrammes de phase Pression - Température ont été déterminés en totalité essentiellement pour des composés purs.

Une première étude a donc consisté dans des calculs prévisionnels de diagrammes de phase isothermes Pression - Composition de mélanges binaires de mésogènes. Les allures des courbes à eutectique et de fuseaux d'équilibre ainsi que la description de deux types de diagrammes présentant deux points triples ont été traités dans le cadre des solutions parfaites. L'approche par l'énergie de Gibbs des transformations isothermes de mélanges binaires a été adoptée pour prévoir le comportement azéotropique dans les diagrammes isotherme Pression - Composition dans l'hypothèse des solutions régulières. La même approche a aussi été appliquée pour décrire les courbes d'équilibre isothermes dans les diagrammes binaires présentant le phénomène de rentrance quand les mésogènes forment des solutions parfaites et non parfaites. Les résultats obtenus ont été présentés au CZECHOSLOVAK - FRENCH - POLISH Conference on Calorimetry and Thermodynamics (4-7 Septembre 1993, Prague), et font l'objet d'une publication soumise à *Thermochimica acta* (Cf : annexe 2).

Les études expérimentales entreprises ont été menées sur des homologues de deux séries chimiques en vue de déterminer l'évolution sous pression de leurs séquences de phase et de mettre en évidence des comportements multicritiques dans un diagramme Pression - Température. Les résultats obtenus par analyse thermobarométrique sur les homologues 10 FBTF_O₁M₇ et 11 FBTF_O₁M₇ de la série de composés à molécules chirales (n FBTF_O₁M₇) présentant la nouvelle phase TGB_A montrent que cette phase est favorisée par la pression. Cette étude a abouti à la première observation dans un diagramme Pression - Température du point multicritique $S_C^* - S_A - TGB_A$ prédit dans les diagrammes de Renn. Ces résultats ont été présentés au 6^{ème}

Colloque d'Expression Française sur les Cristaux Liquides (31 août - 3 septembre 1993, Chatenay - Malabry), aux Journées Méditerranéennes de Calorimétrie et d'Analyse Thermique (12-16 Septembre 1993, Corté), et au Fourth International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals (28 septembre - 1^{er} octobre 1993, Tokyo), et font l'objet d'une publication soumise au Journal of Thermal Analysis (Cf : Annexe 2). Les études expérimentales ont aussi concerné la série (C_n BCBOP) de composés à molécules fortement polaires. Les résultats obtenus à partir d'une part, de l'étude sous pression de la transition $N_{re} - S_{Ad}$ effectuée sur le composé pur C_8 BCBOP et, d'autre part, de l'étude sous la pression atmosphérique des mélanges binaires entre homologues de la série, montrent que le point $S_{A1} - N_{re} - S_{Ad}$, qui peut être qualifié de multicritique, pourrait exister dans le diagramme Pression - Température de certains mélanges du système binaire C_8 BCBOP/ C_9 BCBOP.

Ultérieurement, l'étude sous pression par analyse piézothermique du composé 11 FBTFO $_1$ M $_7$ sera entreprise pour mieux définir la topologie des lignes de transition à proximité du point multicritique $S_C - S_A - TGB_A$. Les études par analyse thermobarométrique seront poursuivies sur d'autres composés de la série (n FBTFO $_1$ M $_7$) et étendues à d'autres séries chimiques dans le but de mettre en évidence d'autres points multicritiques prédits par Renn. L'étude sous pression d'un mélange binaire du système C_8 BCBOP/ C_9 BCBOP sera aussi effectuée par analyse piézothermique pour tenter de mettre en évidence le point multicritique $S_{A1} - N_{re} - S_{Ad}$. Le calcul prévisionnel sera aussi poursuivi pour décrire d'autres types de diagrammes isothermes Pression - Composition. Des études expérimentales permettant de vérifier la validité de ces calculs seront aussi envisagées.

ANNEXES

ANNEXE 1 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'ANALYSE

L'objet de cette annexe est de décrire, pour les différentes méthodes d'analyse utilisées pour la caractérisation des phases et des transitions de phases des composés étudiés, le principe de fonctionnement, les appareillages ainsi que l'exploitation des résultats .

1 - Analyse thermobarométrique isochore

L'analyse thermobarométrique isochore (A. T. B) a été mise au point dans notre laboratoire à partir de 1978 par J.M. Buisine [1]

1-1 Principe

L'analyse thermobarométrique isochore est définie comme étant une méthode dans laquelle la pression d'un composé enfermé dans une enceinte rigide varie lorsque sa température évolue sous l'effet d'une variation d'énergie calorifique.

Les mesures thermobarométriques consistent à enregistrer les variations de la pression de l'échantillon, en fonction de la température. Ces enregistrements sont qualifiés de thermobarogrammes.

En dehors d'une transition de phase, la pente du thermobarogramme correspondant à la dilatation d'une phase d'un composé donné est exprimée en fonction des coefficients de dilatation thermique α et de compressibilité χ de la phase considérée suivant la relation [2]

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{ht} = \frac{\alpha}{\chi}$$

Lors d'une transition du premier ordre entre deux phases notées 1 et 2, il existe une variation du volume molaire qui se traduit sur le thermobarogramme, par une variation de pression à température variable. La pente de la portion du thermobarogramme correspondant à l'équilibre des deux phases est donnée par la relation de Clausius - Clapeyron [3]

$$\left(\frac{dP}{dT} \right) = \frac{\Delta H}{T \Delta v}$$

qui est, généralement, nettement supérieure à la pente hors transition et l'accroissement de pression est suffisamment important pour être facilement détectable. Sur la Figure - 1 est illustrée l'allure générale des thermobarogrammes obtenue dans le cas d'une transition du premier ordre [4]. A partir d'un réseau de thermobarogrammes (courbes 1 et 2 de la figure - 1) obtenus pour des conditions initiales d'expérimentation différentes, il est possible de tracer la totalité de la courbe d'équilibre du diagramme de phase Pression - Température. Le report dans ce diagramme des portions de thermobarogrammes correspondant à une transition, conduit au tracé du diagramme de phase.

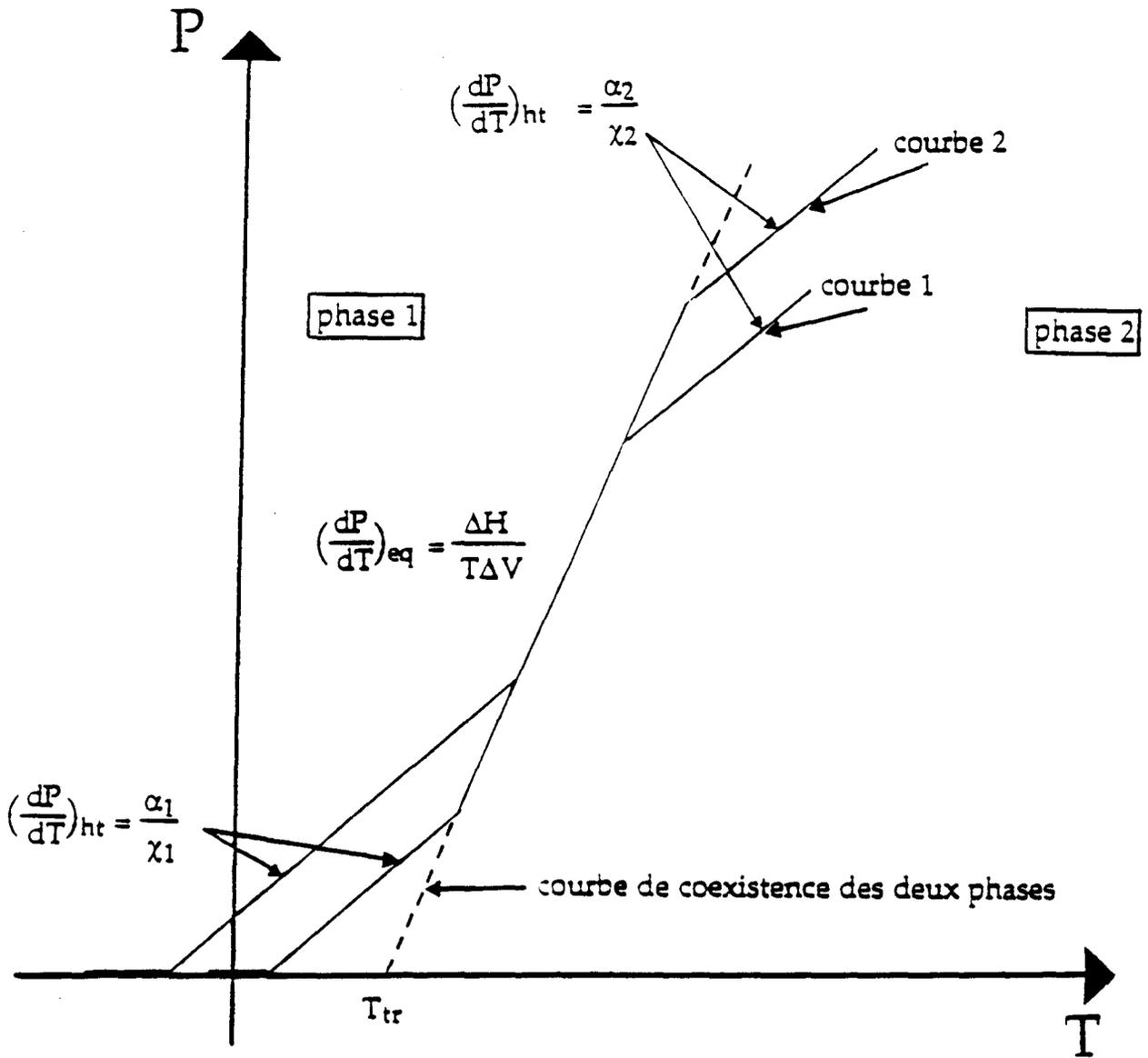


Figure - 1 : Allure générale d'un réseau de deux thermobarogrammes d'analyse thermobarométrique isochore pour une transition du premier ordre.

Dans le cas d'une transition très faiblement du premier ordre ou du second ordre, le passage de la phase 1 à la phase 2 a lieu sans être accompagné d'une variation brutale de pression ; la transition est détectée sur le thermobarogramme par un changement de pente correspondant aux valeurs différentes que prennent les coefficients thermodynamiques dans les deux phases successives [1]. L'allure générale est illustrée sur la figure - 2 [4]. Les coordonnées du point où s'opère le changement de pente représentent la température et la pression de transition. Une ligne de transition du second ordre peut être tracée point par point à partir de l'exploitation de plusieurs thermobarogrammes (courbes 1, 2 et 3 de la figure - 2) correspondant à des conditions initiales de température et de pression différentes et conduit au diagramme de phase Pression - Température. La pente en tout point de cette ligne de transition est donnée par la relation d'Ehrenfest [5].

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_r = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\chi_2 - \chi_1}$$

où α_1 ; χ_1 et α_2 ; χ_2 sont les coefficients de dilatation et de compressibilité respectivement des deux phases 1 et 2.

Des transitions vitreuses peuvent être aussi détectées par A. T. B. où un changement progressif de pente correspondant à une variation non brutale des valeurs de $\frac{\alpha}{\chi}$ à la transition est observé . Le passage de l'état vitreux (basse température) à l'état amorphe (haute température) s'étale sur quelques degrés (figure - 3) [6]

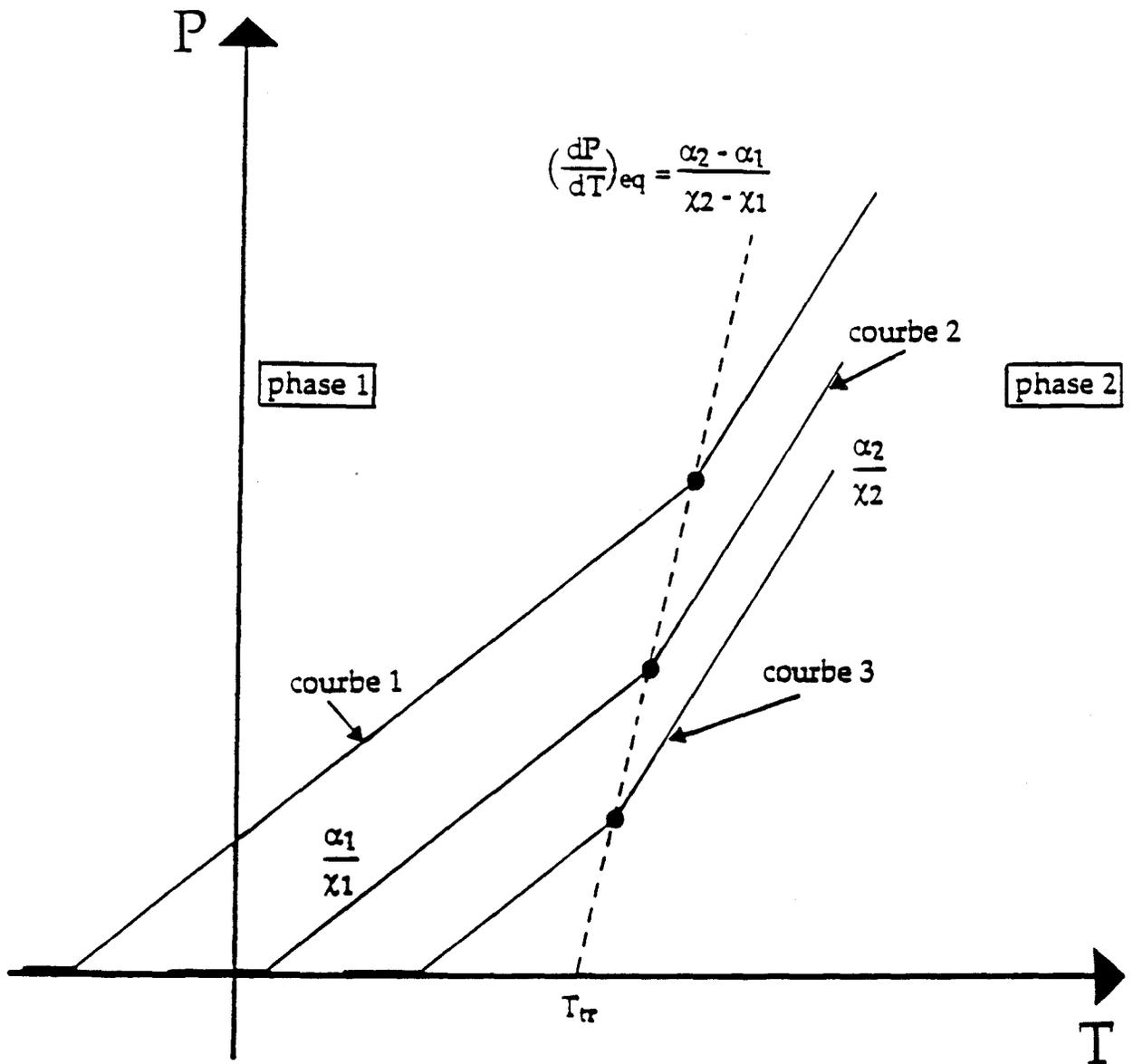


Figure - 2 : Allure générale d'un réseau de trois thermobarogrammes d'analyse thermobarométrique isochore pour une transition du second ordre.

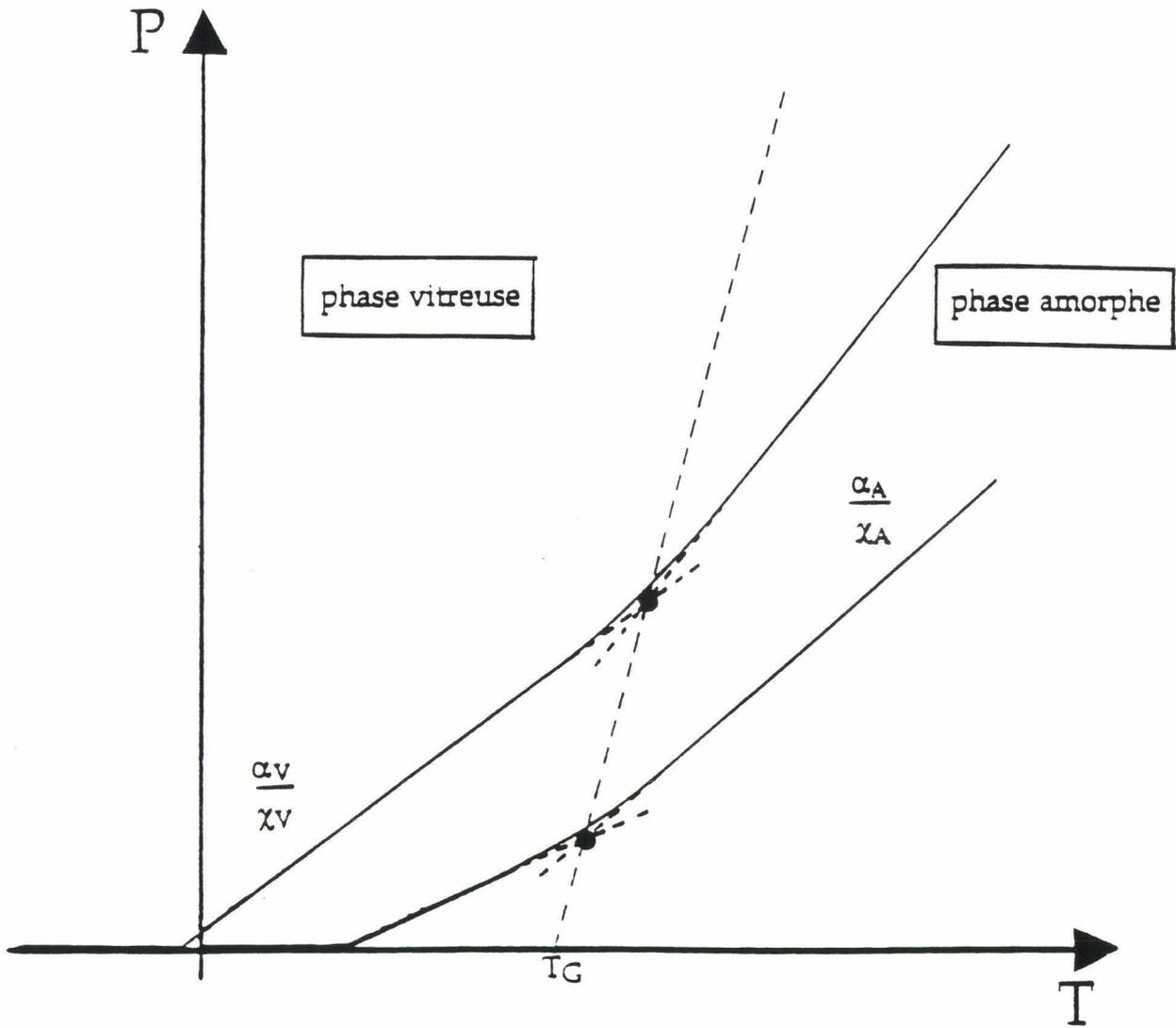


Figure - 3 : Allure générale d'un réseau de deux thermobarogrammes d'analyse thermobarométrique isochore pour une transition vitreuse.

1 - 2 Analyseur thermobarométrique isochore

L'analyseur thermobarométrique isochore - ou métabolémètre [1] est constitué d'un dispositif permettant de mesurer et d'enregistrer les variations de la pression dans une cellule isochore, en fonction de la température. Dans sa présentation complète [7](Figure - 4 - a) , le métabolémètre est constitué :

- d'une cellule de mesure pression - température (Figure 4 - b) , disposée sur un boîtier de commande contenant les cartes électroniques. Elle est constituée d'un capteur de pression fixé sur un creuset en acier dans lequel est usinée une cavité ; le capteur de pression est ici utilisé comme fond de la cavité. Deux différentes cellules correspondant à deux volumes de cavité différents sont actuellement disponibles au laboratoire : cellule à 10 mm^3 (utilisée pour notre étude) , et une cellule à 20 mm^3 . Le chauffage de la cellule est assuré par un élément chauffant bobiné autour du creuset ; la température est détectée à l'aide d'une résistance en platine située au voisinage immédiat de la cavité . Celle ci , servant de réceptacle pour l'échantillon , est fermée à l'aide d'un couvercle en acier solidaire d'un bras articulé muni d'un système mécanique à vis . L'étanchéité est assurée par un joint plat annulaire en étain .
- d'un module de pilotage (Microlab System) utilisé pour le contrôle du chauffage et du refroidissement de la cellule , ainsi que pour l'acquisition des couples pression - température .
- d'un micro-ordinateur équipé de ses périphériques (table traçante et imprimante) avec lequel s'effectuent l'entrée des données , les commandes manuelles ainsi que les traitements des résultats .

1 - 3 Avantage et limitations de l'analyse thermobarométrique

Ne mettant en jeu que des grandeurs intensives , l'A. T. B. n'utilise qu'une très faible quantité de produit (de l'ordre de 10 mg) sans pour autant que l'ordre de grandeur des phénomènes observés n'en soit sensiblement affecté , contrairement aux autres méthodes d'analyse usuelles qui permettent l'expérimentation sur des quantités relativement importantes de produit . De plus , les quantités de mésogènes élaborées par les chimistes sont en général faibles (de l'ordre de 50 mg pour les composés que nous avons étudié) ; l'A. T. B. se révèle donc très adapté à l'étude des cristaux liquides .

La thermobarométrie présente aussi l'avantage d'être une méthode de routine et simple d'utilisation . Cependant, le métabolémètre présente l'inconvénient d'avoir une pression limite de fonctionnement à 1 200 bars . Les points singuliers des courbes d'équilibre des diagrammes de phase Pression - Température se situant au delà de cette pression limite ne peuvent donc pas être détectés . De plus, quand la pression d'existence de ces points est accessible par thermobarométrie, le métabolémètre, de par son mode opératoire, ne permet pas de préciser la topologie des lignes de transitions à proximité de ces points .

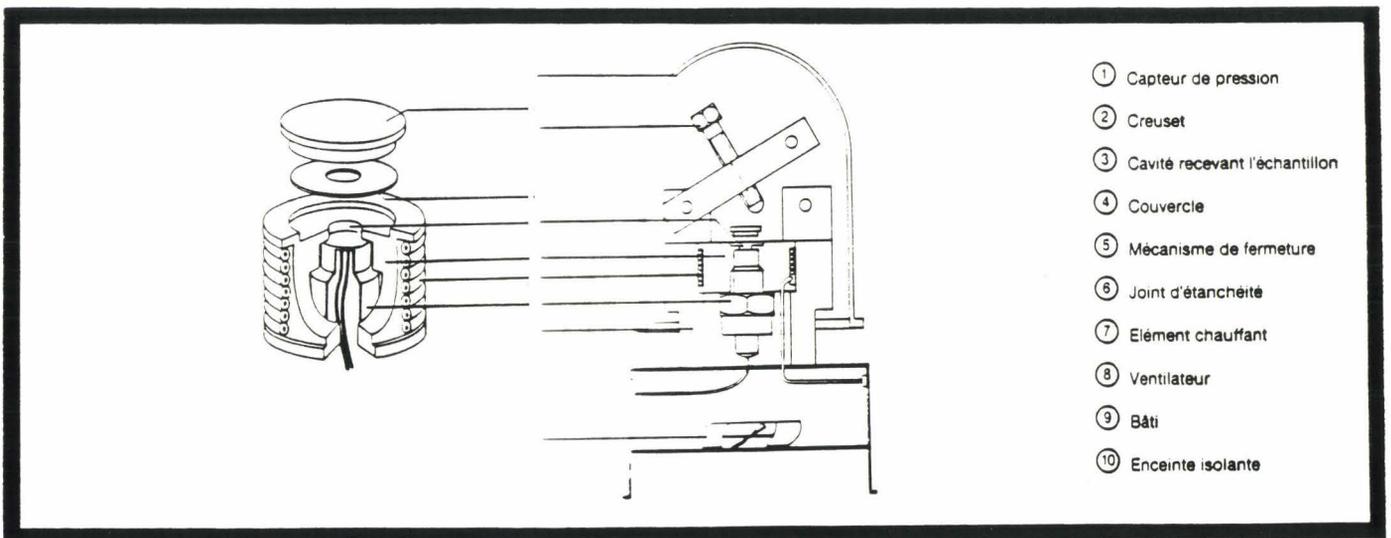
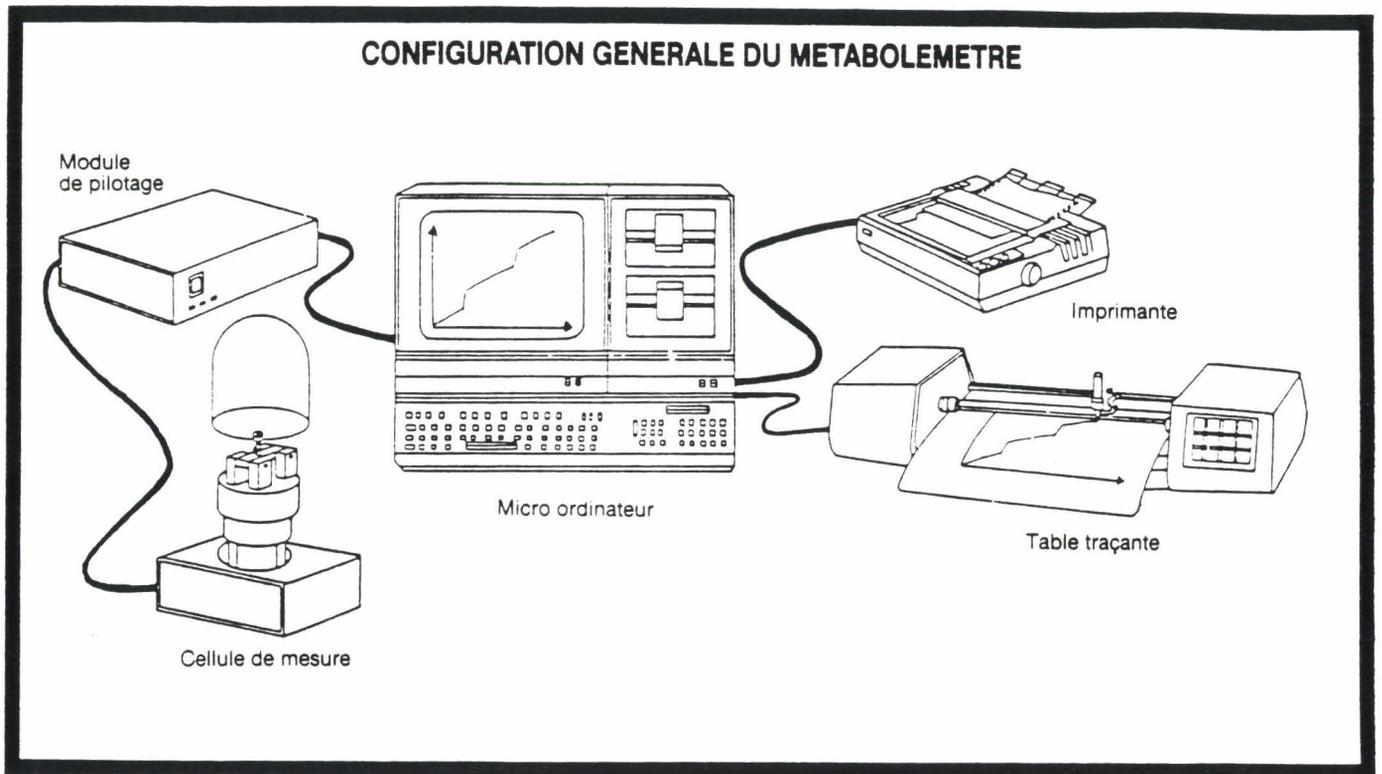


Figure - 4 :
a - Configuration générale du métabolémètre
b - Cellule de mesure Pression - Température

2 - Analyse piézothermique

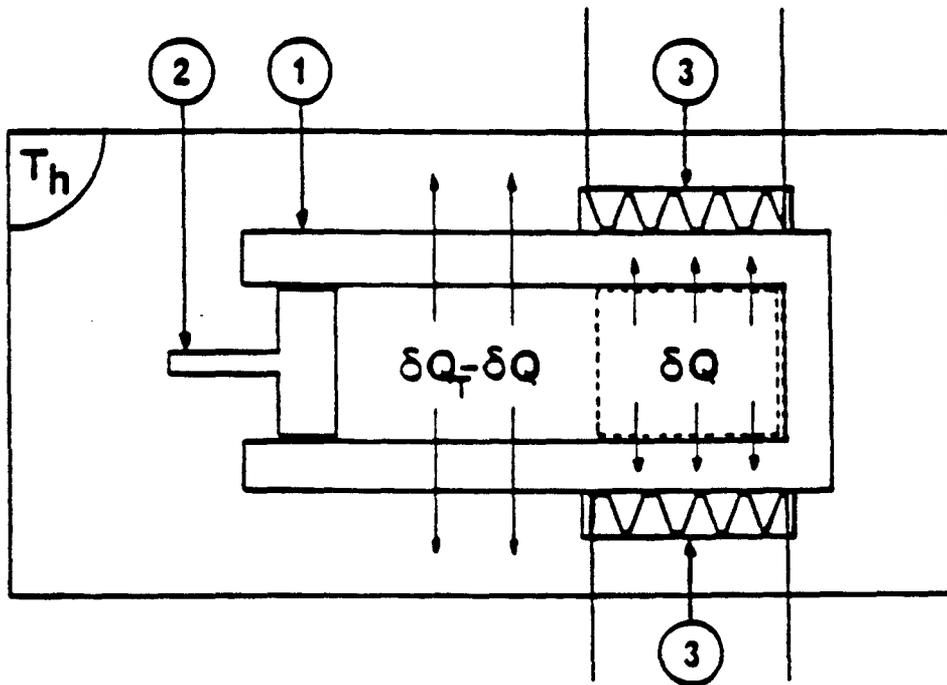
La méthode piézothermique a été élaborée et mise au point, au laboratoire de Chimie - Physique (Institut Pierre et Marie Curie) sous la direction de M.L. Ter Minassian [8,9]. Cette méthode a été utilisée précédemment pour l'étude du comportement sous pression des phases fluides [9 à 18] et quelques transitions solide - solide [17,18] et entre métaphases [13,19].

Cependant, les études piézothermiques nécessitaient une grande quantité de produit (supérieur à 1 g) et ne convenaient donc pas à l'étude des mésogènes.

La méthode piézothermique a été adaptée très récemment dans notre laboratoire, par la mise au point d'un nouvel appareillage [20], à l'étude sous pression des transitions faiblement énergétique dans les cristaux liquides sur de très faibles quantités de produit.

2 - 1 Principe

Le principe de la méthode piézothermique - ou méthode de la chaleur de compression - consiste à mesurer la chaleur δQ dégagée ou absorbée à la suite d'une variation, de pression dP , dans des conditions isothermes T [33]. La modélisation de la méthode piézothermique peut être présentée par la Figure - 5 [20]. L'ensemble du système est un thermostat (Th), à la température T , constitué :



Figuer - 5 : Modélisation de la methode piézothermique

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

- d'une cellule de pression (1) ayant un coefficient de dilatation $\alpha_p \cong 0$
- d'un piston mobile (2)
- et d'une pile thermoélectrique (3) .

Sous l'effet d'une variation de pression dP , la cellule contenant l'échantillon échange une quantité de chaleur , δQ_T , avec le thermostat . Une partie δQ est mesurable et correspond à un volume constant V_e . La méthode piézothermique consiste à étudier le système thermodynamique qui est caractérisé par la paroi en trait discontinu (Figure - 5) à volume constant V_e et à nombre de moles variables (système ouvert) . La quantité de chaleur ΔQ dégagée ou absorbée suite à une variation de pression ΔP peut être reliée au coefficient de dilatation thermique isobare α et du volume V_e par la relation [20]

$$\Delta Q = \alpha \cdot V_e \cdot T \cdot \Delta P \quad (2-1)$$

2 - 2 Mesures piézothermiques

La quantité de chaleur produite lors d'un effet de pression est liée au flux de chaleur $J(t)$, qui dépend du temps , par la relation [21] :

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

les bornes de l'intégrale correspondent à l'intervalle du temps d'une mesure . Ce flux de chaleur sera détecté par l'intermédiaire d'une pile thermoélectrique constituée d'un assemblage de thermocouples , et traduit en une tension thermoélectrique $E(t)$ telle que :

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

\sum étant la sensibilité de la pile et dépend de la température et du nombre de thermocouples [21]. Ainsi, en utilisant (2-1), le coefficient de dilatation thermique α du composé étudié est relié à l'effet de pression par la relation expérimentale suivante:

$$\alpha = \frac{1}{\sum V_e} \cdot \frac{\int E(t) dt}{T \cdot \Delta P} \quad (2-2) .$$

Un étalonnage préalable effectué à l'aide d'un gaz parfait $\left(\alpha = \frac{1}{T}\right)$ pour des pressions pas trop élevées (inférieures à 30 bars) permet de déterminer la quantité $\sum V_e$ pour les diverses températures des expériences . Ainsi , pour l'isotherme T , et connaissant la valeur de $\sum V_e$, la mesure de la quantité de chaleur lors d'un effet de compression (ou de détente) ΔP revient à calculer l'aire S_T sous le piézothermogramme enregistré représentant le flux de chaleur dégagé (ou absorbé) dans le temps (Figure - 6 - a) . Le coefficient de dilatation thermique α , pour une température et une pression données , est alors déterminé à partir de la relation (2-2) .

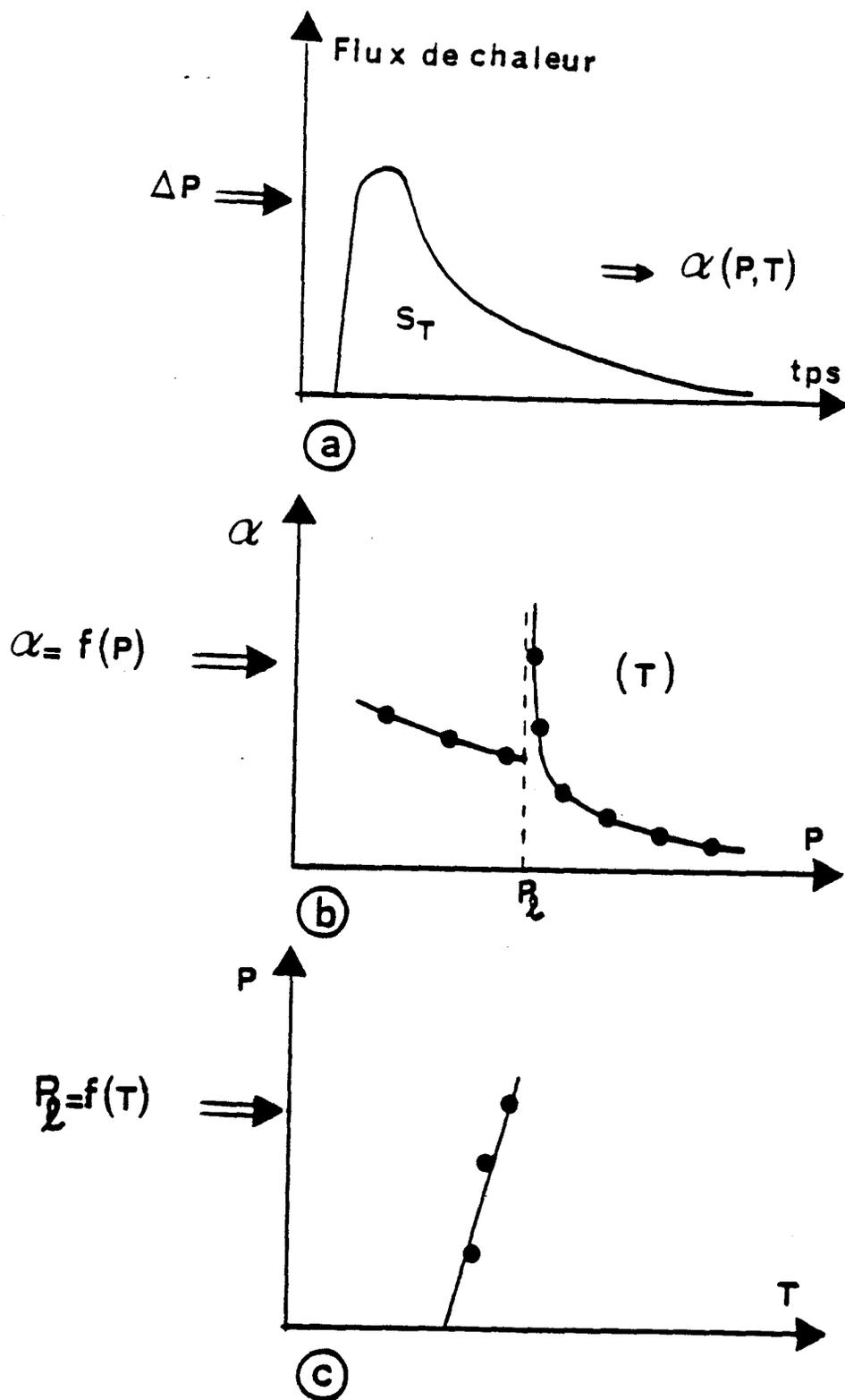


Figure - 6 : Principe des mesures piézothermiques

a) Enregistrement du flux de chaleur en fonction du temps pour un effet de pression, ΔP à température constante (piézothermogramme).

b) Variation du coefficient de dilatation α , en fonction de la pression le long d'une isotherme.

c) Diagramme de phase Pression - Température obtenu à partir d'un réseau d'isothermes.

Le tracé de α en fonction de P , pour une isotherme T , est ensuite obtenu en faisant varier la pression par valeurs discrètes de ΔP (Figure - 6 - b) ; pour les transitions du premier ordre, une divergence de α est alors observée pour une pression donnée à la température de l'expérience. A partir d'un réseau d'isothermes, le tracé du diagramme de phase Pression - Température est alors possible connaissant l'ensemble des couples (P, T) correspondant aux transitions (Figure - 6 - c).

2 - 3 Analyseur piézo-thermique

Un appareillage originale - le microcalorimètre à flux thermique à couches composites - permettant d'effectuer des mesures piézo-thermiques , a été réalisé récemment dans notre laboratoire [20] . Il est essentiellement constitué :

- d'un microcalorimètre à flux thermique et un régulateur thermique à couches composites (Figure - 7 a et b) .

Le principe du microcalorimètre est décrit en détail dans les travaux de E. Calvet et H. Prat [21]; il est essentiellement composé (Figure - 7 - a) d'un bloc thermostatique (1) et (1') et de deux enceintes internes (2) à l'intérieur desquelles viennent se loger respectivement la cellule haute pression dans laquelle sont développées les puissances calorifiques (cellule d'étude) et une cellule haute pression de référence . Les cellules haute pression sont préparées pour l'expérience à l'extérieur du calorimètre et placées ensuite à l'intérieur de celui-ci . Chaque enceinte interne est reliée au bloc thermostatique par l'intermédiaire d'une pile thermoélectrique (3) constituée de huit plaquettes comportant chacune 14 thermocouples montés en série . Les deux piles thermoélectriques des enceintes internes sont montées en différentiel afin de réduire les fluctuations thermiques du bloc thermostatique. La température du microcalorimètre est régulée à l'aide d'un système de régulation thermique à couches composites (Figure - 7 - b) . Ce dernier est constitué d'un disque chauffant (1) (source de chaleur) surmonté de trois empilements de disques alternativement isolants (téflon (2)) et conducteurs (cuivre (3)) . Le microcalorimètre (4) est au sommet de l'empilement . L'apport de chaleur au niveau bas de la pile a lieu par une circulation de fluide , dont la régulation est réalisée à l'aide d'un thermostat à circulation (biobloc) , à l'intérieur du disque chauffant . L'isolation des perturbations thermiques extérieures de l'ensemble microcalorimètre - régulateur (1) (Figure - 8) est réalisée à l'aide d'un système d'isolation (Figure - 8) .

- et d'un montage haute pression (Figure - 9) qui comporte :

- * un générateur de pression (1) (pompe manuelle) permettant de comprimer l'échantillon jusqu'à 7000 bars,
- * un capteur de pression piézorésistif (2) connecté à un afficheur de pression (3),
- * des tubes haute pression (4) ($\varnothing_{\text{int}} = 1,6\text{mm}$), et de capillaires haute pression (5) ($\varnothing_{\text{int}} = 0,5\text{ mm}$)
- * deux vannes (6) pour l'isolation de la cellule haute pression et (7) pour la connexion sur le milieu extérieur,
- * deux raccords en té (8) .

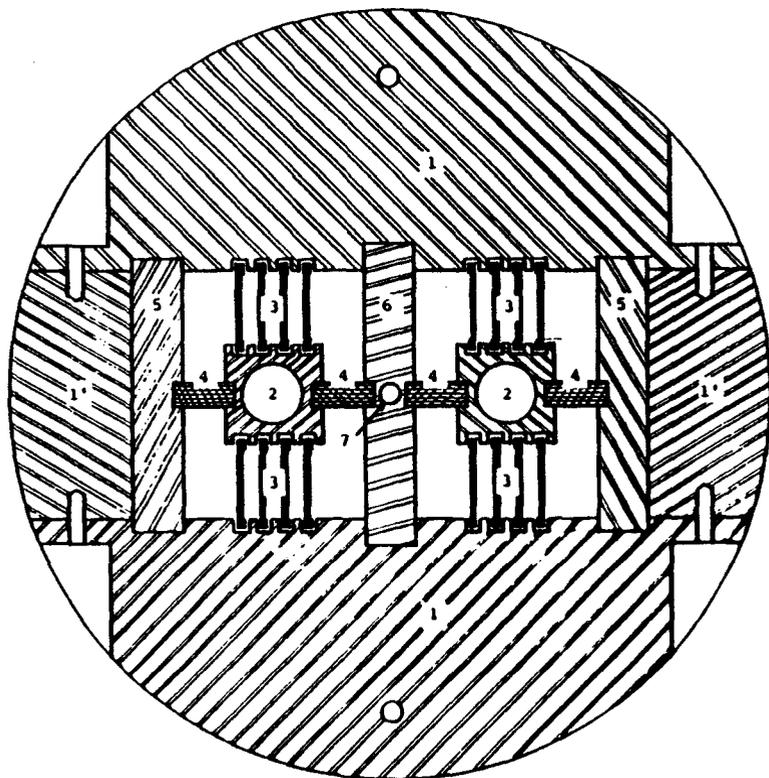


FIGURE 7a : Coupe transversale du microcalorimètre.

- 1 et 1' : éléments bloc - thermostatique
- 2 : enceintes internes
- 3 : pile thermoélectrique
- 4 : câles en téflon
- 5 : parois latérales
- 6 : paroi centrale
- 7 : emplacement pour sonde thermique.

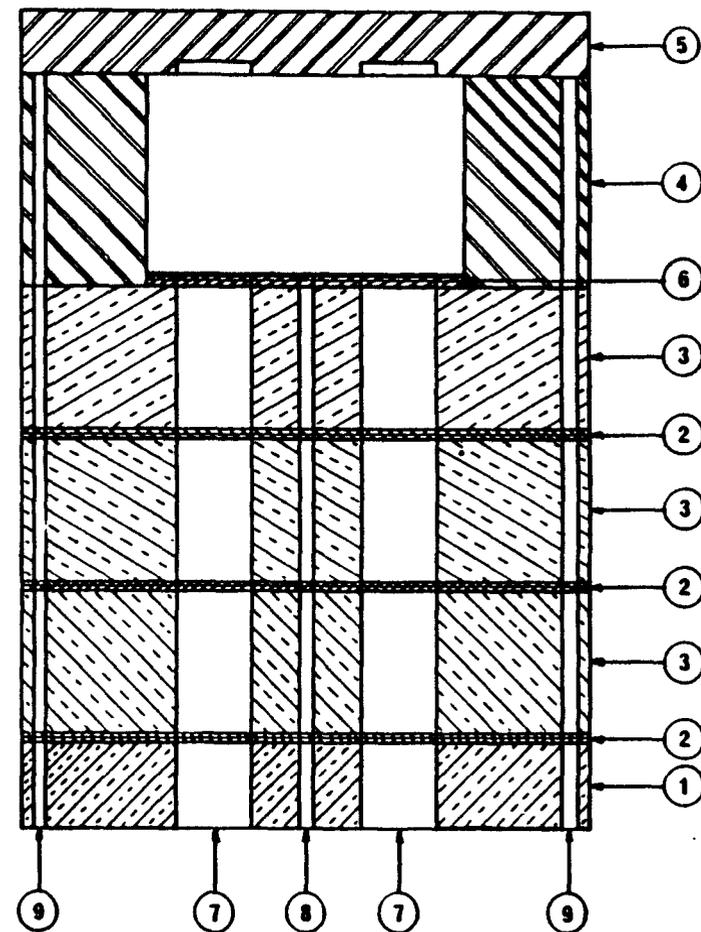


FIGURE 7b : Régulateur thermique

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

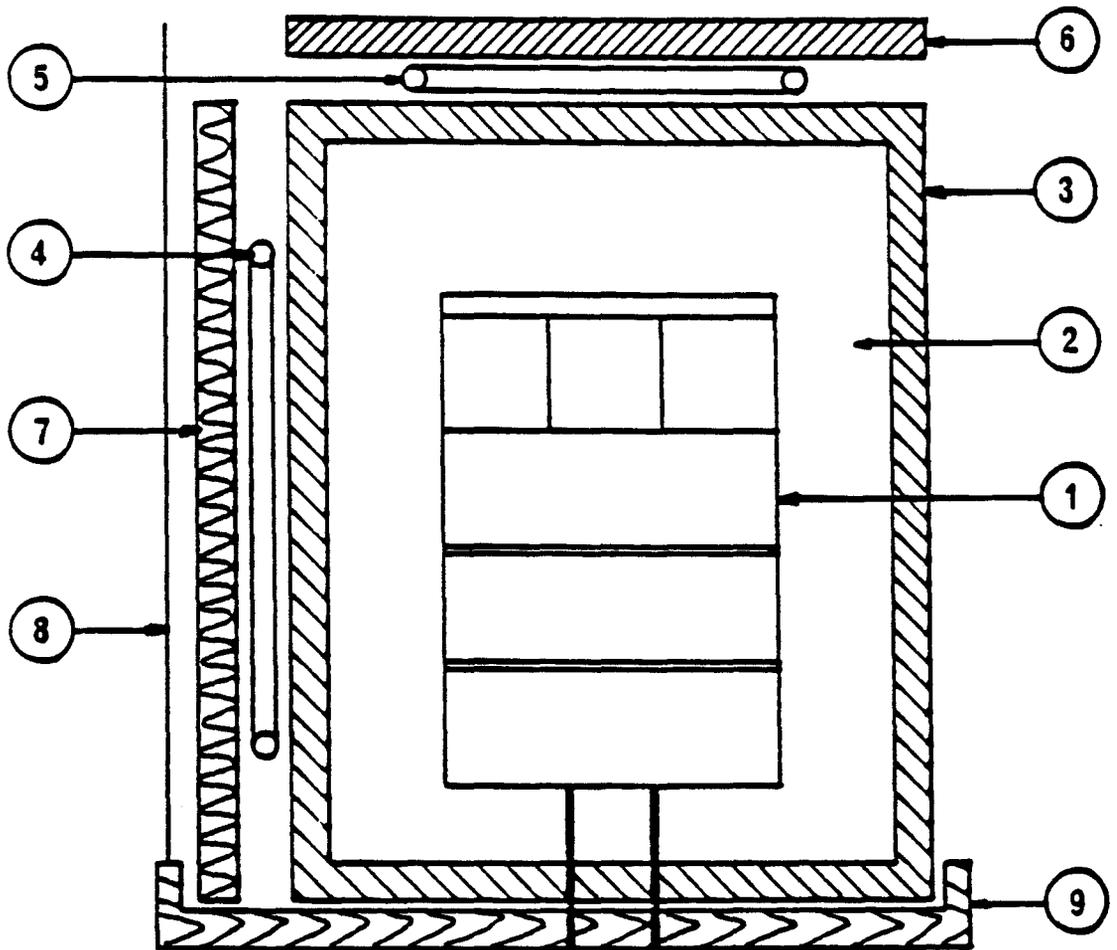


Figure - 8 :

Coupe schématique du système d'isolation thermique

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

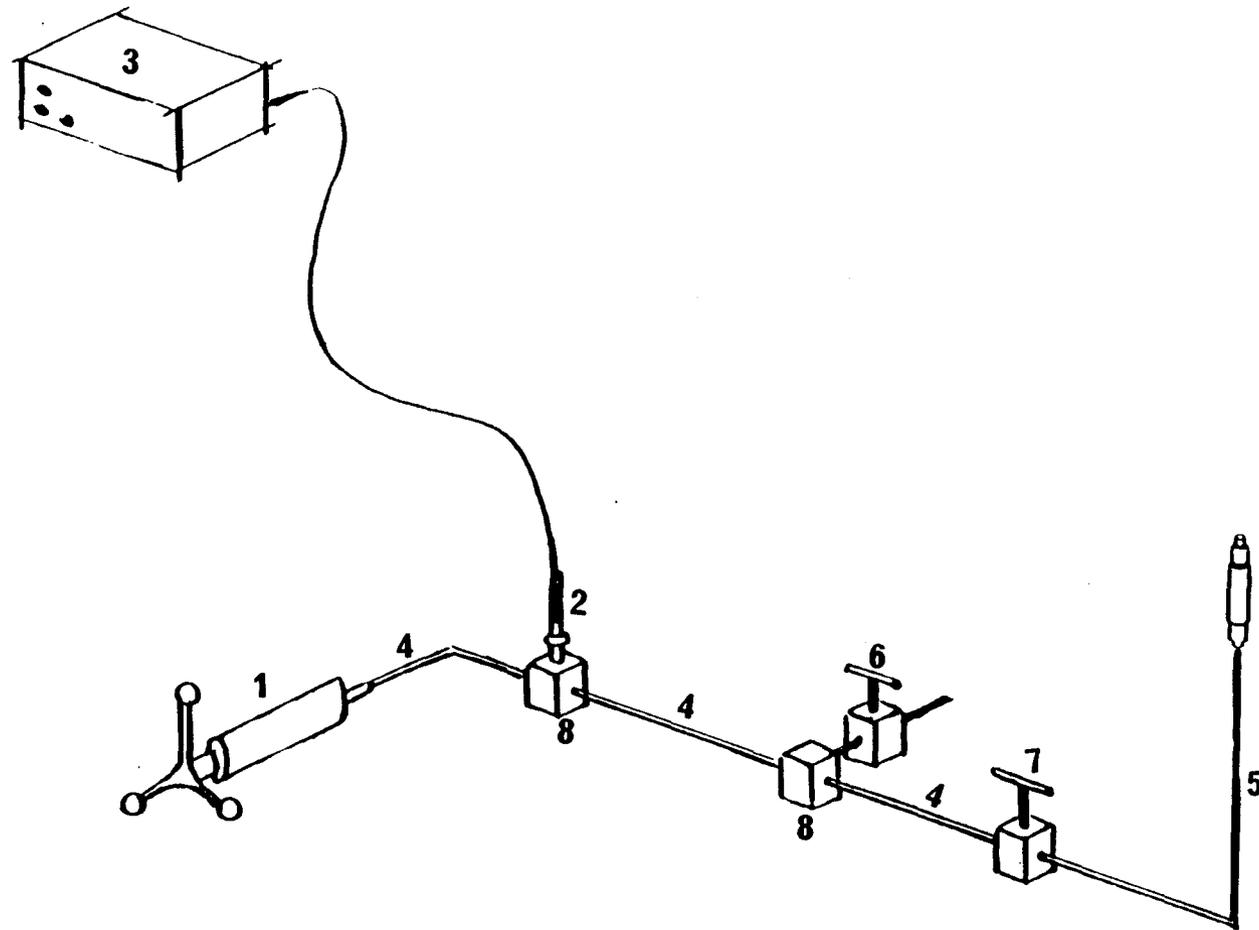


Figure - 9 : Montage haute pression (0 à 7000 bars)

- (1): pompe manuelle
- (2): capteur de pression
- (3): afficheur de pression
- (4): tube haute pression ($\varnothing_{\text{int}} = 1,6 \text{ mm}$)
- (5): capillaire haute pression ($\varnothing_{\text{int}} = 0,5 \text{ mm}$)
- (6): cellule d'isolement de la cellule haute pression

Le montage haute pression est raccordé par l'intermédiaire d'un capillaire (5) , à la cellule haute pression contenant l'échantillon . Cette dernière est identique à la cellule de référence ; de formes cylindriques et creuses (Figure - 10) elles sont usinées dans un acier dur , conçu pour supporter des pressions allant jusqu'à 7000 bars . Le volume intérieur de la cellule constituant la partie utile à partir de laquelle les mesures piézothermiques sont effectuées est de 10 mm^3 .

Parallèlement au montage haute pression , est disposé un montage de mise sous vide de remplissage et d'évacuation du fluide de compression (mercure) de la canalisation haute pression (Figure - 11) . Les deux montages sont reliés entre eux par l'intermédiaire de la vanne de connexion (Figure - 9 : (7)) . Le montage expérimental (Figure - 11) comporte aussi un ensemble d'appareils de mesure :

- * un nanovoltmètre qui permet d'effectuer des mesures de tensions thermoélectriques,
- * un thermomètre connecté à une thermosonde en platine logée au centre de la paroi centrale du bloc thermostatique (Figure - 7 a : (7)) qui permet de mesurer la température de l'expérience ,
- * un enregistreur qui permet de contrôler la stabilité thermique du calorimètre et de suivre l'évolution de la quantité de chaleur échangée au cours du temps ,
- * un micro-ordinateur est utilisé pour le stockage et le traitement des données expérimentales (calcul de l'aire sous le piézothermogramme) .

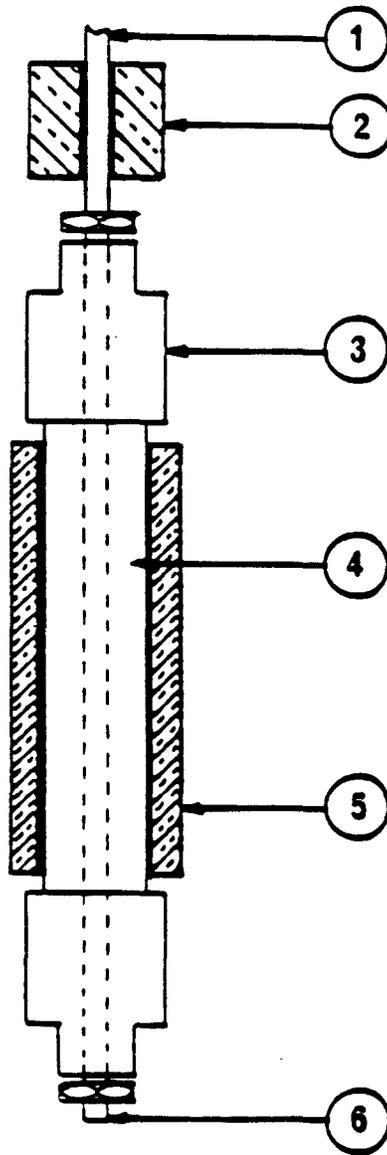


Figure - 10 : Cellule haute pression (échelle - 1)

- (1) : capillaire haute pression
- (2) et (5) : shunt thermique
- (3) et (4) : acier
- (6) : bouchon

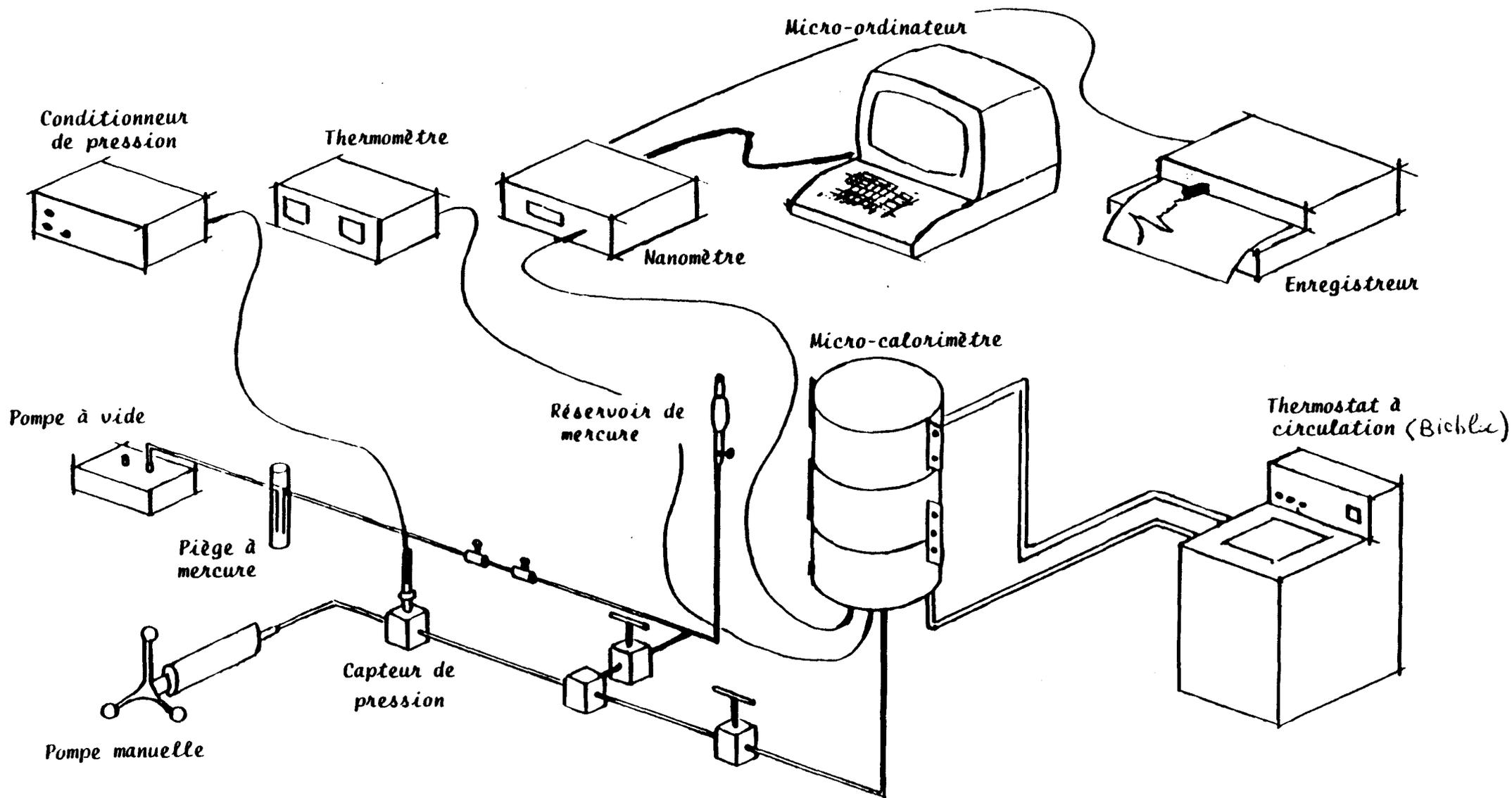


Figure - 11 : Schéma général du montage expérimental pour les mesures piézothermiques .

2 - 4 Avantages de l'analyse piézothermique

Les caractéristiques technologiques (stabilité et sensibilité) déterminées lors de la mise au point du nouveau microcalorimètre [20] ont montré que cette méthode convient à l'étude sous pression des transitions faiblement énergétiques sur des quantités faibles de produit (< 20 mg), compatibles avec les quantités disponibles de nouveaux composés cristaux - liquides. Par ailleurs, il est alors possible d'étudier, par analyse piézothermique, certains comportements critiques liés au phénomène de rentrance sous pression dans les cristaux liquides, tels que la mise en évidence du point multicritique $S_{A_1} - N_{re} - S_{Ad}$ ou l'étude du comportement sous pression de la transition $N_{re} - S_{Ad}$. De plus, afin de mieux définir le comportement des lignes de transitions au voisinage de certains points multicritiques que présentent certains mésogènes dans leurs diagrammes de phases P-T, la mise en commun des renseignements obtenus par les deux techniques expérimentales complémentaires : l'analyse thermobarométrique et l'analyse piézothermique apparaît nécessaire. En effet, une première étude thermobarométrique permet de localiser ces points multicritiques dans un diagramme P-T; l'analyse piézothermique permet non seulement de confirmer ces observations mais aussi de mieux définir la topologie des lignes de transitions au voisinage de ces points. Notons enfin, que l'analyse piézothermique permet d'effectuer des études sur un domaine assez étendu en pression (0 à 7000 bars) ce qui n'est pas le cas pour la méthode thermobarométrique dont la domaine d'application en pression est limitée à 1200 bars. Cependant, la piézothermie présente l'inconvénient d'être une méthode longue et délicate d'utilisation.

3 - **Méthode d'analyse sous la pression atmosphérique : l'analyse thermomicroscopique**

3-1 Principe

L'analyse microthermoscopique (A. T. M.) permet la détection des transitions de phases sous la pression atmosphérique; elle consiste à observer directement les textures [22,23] adoptées par les mésophases et de relever les températures auxquelles se produisent les changements de ces textures (changement d'aspect). Les observations microscopiques s'entendent entre analyseur et polariseur croisés soit sur des préparations effectuées entre lame et lamelle, ou sur une goutte à surface libre déposée sur un verre porte objet, et ne nécessitent qu'une faible quantité de produit (de l'ordre de 0,1 mg). Pour un échantillon parfaitement isotrope, aucune lumière n'est transmise. Les métaphases milieux anisotropes, manifestent en général une forte biréfringence.

A. T. M. permet aussi le tracé, point par point ou par la méthode de contact, des diagrammes de phases isobares de mélanges.

3-2 Dispositif expérimental

L'A.T. M. des composés étudiés a été menée à l'aide d'un microscope polarisant LEITZ mini d'une platine chauffante METTLER FP 52 pilotée par un régulateur METTLER (+ 20°C ; + 300°C) dont la vitesse de programmation varie entre 0,2°C/mn et 10°C/mn.

Cette méthode, bien que n'utilisant qu'une très petite quantité de produit est souvent délicate d'utilisation ; elle est parfois inopérante lorsque les molécules adoptent une disposition homéotrope (perpendiculaires aux surfaces planes des lames) dans les deux phases successives ou lorsque les textures de ces deux phases sont similaires .

REFERENCES DE L'ANNEXE 1

- [1] J. M. Buisine , B. Soulestin , J. Billard
Mol . Cryst . Liq . , 91 (1983) 115 .
- [2] P. Fleury , J. P. Mathieu
" Chaleur, Thermodynamique et Etats de la Matière "
Eyrolles, Paris (1954) .
- [3] E. Clapeyron
J. Ec ; Polytech . 14 (1834) 153 .
- [4] J. M. Buisine
Cours de D.E.A. " Thermodynamique Axiomatique " , (1989) .
- [5] P. Ehrenfest
Leiden . Comm . Suppl . 75 . B (1933) 8 .
- [6] J. M. Buisine , P. Cuvelier , B. Haddadi , N. El Bounia
Thermochem . Acta (à paraître) .
- [7] J. M. Buisine , B. Soulestin
Rev . Phys . App . 22 (1987) 1211 .
- [8] J. C. Petit
Thèse , Paris VI (1972) .
- [9] P. Pruzan
Thèse , Paris VI (1976) .
- [10] L. Ter Minassian , P. Pruzan
J. Chem . Thermo . , 9 (1977) 375 .
- [11] P. Pruzan , L. Ter Minassian , P. Figuier , M. Szwarc
Rev . Sci . Instrum . , 47 (1976) 66.
- [12] L. Ter Minassian , P. Pruzan
J. Chem . Phys . , 75 (1981) 3064 .
- [13] A. H. Fuchs , P. Pruzan , L. Ter Minassian
J. Phys . Chem . Solids , 40 (1979) 369 .
- [14] P. Pruzan, L. Ter Minassian , A. Soulard
High Pressure Science and Technology
Edited by B. Vodar and Ph. Marteau
Pergamon Press . Oxford and New-York (1980) 226 .

- [15] C. Alba
Thèse , Paris VI (1984) .

- [16] Kh. Bouzar
Thèse , Paris VI (1986) .

- [17] P. Pruzan , L. Ter Minassian , A. Soulard
High Pressure Science and Technology , Ed. by K. D. Timmerhaus and
M. S. Barber , Plenum . 1 (1979) 368 .

- [18] L. Ter Minassian , P. Pruzan
J. Chem . Thermo . , 11 (1979) 1123 .

- [19] R. Shohidhar , L. Ter Minassian , B. R. Ratna , A. N. Kalkura
J. Phys . lett . , 43 (1982) 239 .

- [20] A. Anakkar
Thèse , Lille I (1990) .

- [21] E. Calvet , H. Prat
" Microcalorimètre " , Masson , Paris (1956) .

- [22] D. Demus , L. Richter
" Textures of Liquid Crystals "
Verlag Chemie , Weinheim (1978) .

- [23] G. W. Gray , J. W. Goodby
" Smectric Liquid Crystals " ,
Léonard Hill (Blackie) , Glasgow and London (1984) .

ANNEXE 2 : PUBLICATIONS ISSUES DU MEMOIRE DE THESE

Article 1 : **FIRST OBSERVATION OF A S_C^* - S_A - TGB_A MULTICRITICAL POINT IN A PURE COMPOUND.**

(J. Therm. Anal., accepté)

A. ANAKKAR+, A. DAOUDI+, J.-M. BUISINE*, N. ISAERT+, T. DELATTRE+,

Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires, U.R.A. CNRS n° 801

+ Equipe de Physique des Stases Anisotropes
Université des Sciences et Technologies de Lille
F59655 Villeneuve d'Ascq Cedex

* Equipe de Thermophysique de la Matière Condensée
Université du Littoral - Quai Freycinet 1, BP. 5526
F59379 Dunkerque.

H. T. NGUYEN, C. DESTRADE

Centre de Recherche Paul Pascal
Château Brivazac
F33600 Pessac.

Abstract

High pressure experiments have been performed by thermobarometric analysis on two homologous ($n = 10$ and 11) of the [3 - fluoro - 4((R) or (S) - methylheptyloxy) 4' - (4" - alkoxy - 3" - fluorobenzoyloxy) toluene series, which both exhibit the TGB_A phase. The character (first or/and second order) of the transitions involving the TGB_A phase are determined from thermobarograms. The Pressure-Temperature phase diagrams show that the TGB_A phase is stabilized under high pressure for the two compounds. For $n = 11$ an induced S_A phase is observed under high pressures leading to the first experimental observation, on Pressure-Temperature phase diagram of pure compounds, of a $S^*_C - S_A - TGB_A$ multicritical point, previously predicted by the Renn-Lubensky theory.

Introduction

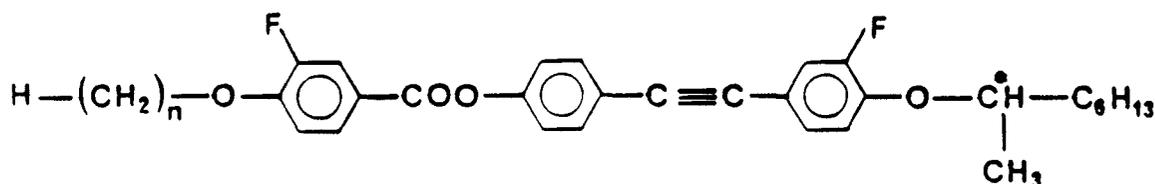
For liquid crystals, the chirality of the molecules induces an helicoidal structure for the mesophases. Then, between the crystalline structures (K) and the isotropic liquid (I), it can be observed, versus temperature, mesophases with a twist perpendicular to the molecules (*as in the cholesteric phase* : N*) or perpendicular to the layers forming the liquid crystalline structure -but, only when the molecules are tilted in the layers- (*as in the twisted smectic C phase* : S*_C). Twist grain boundary (TGB) structures have also been predicted [1] for mesophases corresponding to a twist of smectic blocs along an axis parallel to the layers ; in these structures, the molecules can be perpendicular to the smectic layers (*as in the TGB_A phase*) as well as tilted in the layers (*as in the TGB*_C with S*_C smectic blocs or as in the TGB_C with S_C un-twisted smectic blocs*). Recently, the TGB_A and TGB_C phases have been observed experimentally [2-4].

In 1988, Renn and Lubensky [1], then, more recently Renn [5] have suggested that the TGB structures could appear - for certain chiral compounds - near a (NAC)* multicritical point. Introducing a term of energy - due to the chirality - in the elastic energy of the molecules, and minimizing the free energy, Renn has calculated three phase diagrams exhibiting the new TGB phases, according to the relative values of the bend, splay and twist elastic constants. Figure 1 reproduces the theoretical phase diagram when the splay and twist constants are lower than the bend rigidity ; the phase domains are represented in a (r , c_{\perp}) diagram, where r and c_{\perp} are Gibbs energy parameters which can be temperature and pressure functions. The (NAC)* point partitions into several multicritical points B_i for which occurs TGB phases. Up to date, the S*_C - S_A-TGB_A [5] , S_A-TGB_A-N*[6], S*_C -TGB_C-N*[4] and S*_C -TGB_C-TGB_A [4] points have been observed, but only for binary mixtures on temperature-concentration phase diagrams. However, such points have never been observed for single component on pressure-temperature diagrams. Then, we have carried out thermobarometric analysis on new chiral compounds exhibiting TGB_A phases in order to put in evidence, on P-T phase diagrams, one of the multicritical points predicted by Renn (Figure 1) and to study the effect of pressure on the stability domains of the TGB_A phase. In fact, this paper corresponds to the first high pressure study of ferroelectric liquid crystals exhibiting TGB phases.

Compounds

The choice has been taken on the homologous series with chiral molecules :

[3 - fluoro - 4((R) or (S) - methylheptyloxy) 4' - (4" - alkoxy - 3" - fluorobenzoyloxy) tolans] (*shortly* : $n\text{FBTFO}_1\text{M}_7$) which has been synthesized by H.T. Nguyen and coll.[3]and which chemical formula is :



This series exhibits a rich polymorphism. Especially, it is the one that shows the S_A , S^*_C and TGB_A phases simultaneously. The TGB_A phase exists for all the synthesized homologous but on a very narrow domain of temperature (*less than 3°C*). Phase sequences versus alkoxy chain length show that the S_A phase domain (*for 7 to 10*) decreases on behalf of the S^*_C phase (*from 41.4°C for $n = 9$ to 8.4°C for $n = 10$*) and of the TGB_A phase, then vanishes for $n = 11$; the phase sequences are $\text{K} - S_A - \text{TGB}_A - \text{N}^* - \text{I}$ for $n = 7, 8$ and 9 , $\text{K} - S^*_C - S_A - \text{TGB}_A - \text{N}^* - \text{I}$ for $n = 10$ and $\text{K} - S^*_C - \text{TGB}_A - \text{N}^* - \text{I}$ for $n = 11$.

Calorimetric measurements have been performed by A. Bouchta and coll. [3] using a Differential Scanning Calorimeter (*Perkin Elmer DSC 7*). Thermograms show a change of appearance for the $S_A - \text{TGB}_A$ transition by increasing n from 7 to 11 ; in fact this transition is weakly first order for $n = 7, 8$ and 9 , and becomes practically second order for $n = 10$. These behaviours let predict that some homologous could exhibit multicritical phenomena under pressure. To try to put in evidence such phenomena, we have studied the compound with $n = 11$; in fact, by analogy with polar compounds showing reentrant phases [7-9], this homologous is apt to present a S_A phase induced with pressure. On another hand, to study the changes, versus pressure, of the phase sequences including TGB_A phases, the compound with $n = 10$ was also investigated.

Method

The phase transitions of both compounds have been studied under pressure by thermobarometric analysis (T.B.A.) using an automated metabolemeter (*M.T.M. leader, MAB 02A20*). Measurements consist to record, versus temperature, the pressure of a sample enclosed in a metallic cell [10]. Details relating to the method, interpretations and exploitations of thermobarograms $[P=f(T)]_V$ are given elsewhere [11-13].

The main advantages of T.B.A. for liquid crystals investigations is *i*) to allow the detection of transitions which are observable by other methods with difficulties (*weakly first order or second order transitions*) *ii*) to be efficient on small samples.

In our experiments, the temperature range is 30 to 160°C, and the pressure one is 0 to 1 kbar. The amount of compound is about 10 mg. Thermobarograms are plotted by heating with a 0.5°C min⁻¹ rate.

Results

Examples of thermobarograms obtained for $n = 10$ and $n = 11$ are reported on Figures 2a-c and 3a-e respectively. For both compounds, the melting (K-S*_C transition) is detected by an abrupt pressure increment (Figures 2a and 3a) ; the slopes of the equilibrium curve are about 40 and 33 bars K⁻¹ and are in good agreement with literature data for first order phase transitions [11,12]. The upper part of the thermobarograms corresponds to the pressure increase, versus temperature, of the S*_C phase. At low temperature, only a basic line is recorded, that corresponds to the expansion (*in crystalline phase*) of the compound when filling up the free volume comprised between the sample and the cover. Clarifications (N*-I transitions) are clearly detected (Figures 2b and c, 3b-e) as first order phase transitions.

For $n = 10$, each phase existing under atmospheric pressure is also observed under high pressure (Figures 2b-c). The TGB_A-N* transition is always detected as first order one. The S*_C-S_A transition is clearly second order (*no pressure increment*). The S_A-TGB_A transformation is practically second order or weakly first order (*existence of a small pressure change nearby experimental errors*). Networks of thermobarograms lead to the pressure-temperature phase diagram (Figure 4).

For $n = 11$ thermobarograms of Figures 3d-e exhibit at low temperature and pressure a small pressure change that is attributed to the end of the melting. Four stable phases can be observed under pressure on thermobarograms of Figure 3b and c, and the phase sequence is the same as under atmospheric pressure. Five stable phases are detected on Figure 3d and e where a pressure induced mesophase is observed. The resulting P-T phase diagram is presented (Figure 5). Very recent optical observations under atmospheric pressure have shown the $n = 12$ to 14 homologous exhibit a S^*_C -TGB_C- TGB_A-N* sequence, with a TGB_C- TGB_A transformation which could be second order. However, thermobarograms (Figure 3d and e) show the transformation between the induced mesophase and the TGB_A one is first order. Then, taking account of *i*) the phase sequence under atmospheric pressure for 11FBTFO₁M₇ and *ii*) the phase sequence observed for 10FBTFO₁M₇, the induced mesophase can be identified as a S_A one reasonably. That allows the identifications of Figure 3d and e. Thus, the TGB_A-N* transition is usually observed as first order (Figure 2c, d and e) but can also be practically second order (Figure 2b). The S^{*}_C-TGB_A transition is always second order. The two transitions S^{*}_C-S_A and S_A -TGB_A bounded to the pressure induced S_A phase are respectively second order and weakly first order.

Discussion

It is useful to note, there is a blue phase (BP) between the N* and I phases. Under atmospheric pressure (thermomicroscopic measurements [3]) the BP phase exists on less than 0.2°C ; it has not been observed by thermobarometric measurements.

For the phases, the ratio between the isobaric thermal expansion α and isothermal compressibility χ is given by the slopes of the thermobarograms out of the transition ; data for each phase of both compounds are reported in Table I.

On the P-T phase diagrams, transitions are reported as full lines for first order and dashed lines for second order. The slopes of these boundary lines are given by the Clapeyron relation :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)^{Tr} = \frac{1}{T} \frac{\Delta H}{\Delta V} \quad \text{for first order transitions [14]}$$

and by the Ehrenfest relation :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)^{Tr} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\chi} \quad \text{for the second order ones [15] ;}$$

data for each boundary line of both compounds are reported in Table I.

The two P-T phase diagrams show that the domain of stability in temperature of the S_A, TGB_A and N* phases increases with pressure even though it decreases with pressure for the S^{*}_C phase.

For $n = 11$, the P-T phase diagram exhibits boundary lines : S_A-TGB_A (*weakly first order*) and S_A-S^{*}_C, S^{*}_C-TGB_A (*second order*) with a crossing point at

$T = 94^{\circ}\text{C}$ and $P = 130$ bars : it is a S^*_C - S_A - TGB_A multicritical point (B_2 point in the Renn diagram Figure 1). To our knowledge, it is the first observation of such multicritical point for pure compounds in the P-T plane. More, the appearance of a pressure induced S_A mesophase leads, by extrapolation, to the evidence of a virtual [S_A - TGB_A] transition at $T^{[S_A-\text{TGB}_A]} = 91.5^{\circ}\text{C}$ under atmospheric pressure ; that transition could be observed by thermomicroscopy from cooling the TGB_A phase.

For $n = 10$, the extrapolation of the S_A - TGB_A and TGB_A - N^* boundary lines below atmospheric pressure, suggests a virtual S_A - TGB_A - N^* multicritical point (B_1 point in the Renn diagram). Such point could only be observed in metastable - or not stable - states for negative pressures using piezothermal measurements. In the same way, for $n = 11$, a virtual S_A - TGB_A - N^* multicritical point is obtained from the extrapolation of the S^*_C - TGB_A and TGB_A - N^* boundary lines. Such multicritical point is not predicted by Renn.

Thus, it can be noted that in the theoretical Renn diagram, the N^* - TGB_A transition is predicted as second order. Our experiments prove this transition is not purely second order, but can also be (*weakly*) first order (Figure 3b and c).

However, several causes affect the accuracy of our experiments. In fact, certain transitions are difficult to detect due to the smallness of the phase domains (TGB_A phase domain for example). For weakly first order or second order transition, the detection is all the more critical that the ratios α/χ are close, for the two successive phases (S^*_C and TGB_A , S^*_C and S_A , S_A and TGB_A for example). Consequently, the topology of the multicritical point S^*_C - S_A - TGB_A cannot be stated without ambiguity ; we need another method of analysis (*under pressure*) to improve this study. Especially, the piezothermal method [16-19] , with his high sensitivity, will be used later on.

Conclusion

Thermobarometric measurements have been performed on two ferroelectric liquid crystals *i.e.* 10 and 11 FBTFO₁M₇. It appears on thermobarograms that the TGB_A - N^* and N^* -I transitions are weakly first order, the S_A - TGB_A transition is either first order or practically second order, the S^*_C - S_A and S^*_C - TGB_A transitions are clearly second order. The pressure-temperature phase diagrams have been determined ; for both compounds, the TGB_A phase is stabilized under high pressure. For 11FBTFO₁M₇, an induced S_A phase occurs in the P-T diagram leading to a S^*_C - S_A - TGB_A multicritical point. These studies are the first regarding the pressure effect on the TGB phases of ferroelectric liquid crystals and confirm part the Renn-Lubensky theory.

REFERENCES

- [1] S.R.Renn, T.C.Lubensky
Phys.Rev. A, 38 (4), (1988) 2132.
- [2] J.W.Goodby, M.A.Waugh, S.M.Stein, E.Chin, R.Pindak, J.S.Patel
Nature, 337 (1989) 449.
- [3] A.Bouchta, H.T.Nguyen, M.F.Achard, F.Hardouin, C.Destrade,
R.J.Twieg, A.Maaroufi, N.Isaert
Liq. Cryst., 12 (4), (1992)575.
- [4] H.T.Nguyen, A.Bouchta, L.Navailles, P.Barois, N.Isaert,
R.J.Twieg, A.Maaroufi, C.Destrade
J. de Phys. II France, 2 (1992) 1889
- [5] S.R.Renn
Phys.Rev. A, 45 (1992) 953.
- [6] A.J.Slaney, J.W.Goodby
Liq.Cryst., 9(6), (1991) 849.
- [7] First observation : P.E.Cladis, Proc Bangalore, Ed.Chandrasekhar,
Heyden (1979) 105;
Review : H.T.Nguyen, J.Chim Phys, 80 (1983) 83
- [8] S.Krishna Prasad, R.Shashidhar, N Subramanya Raj Urs
J.Phys., 44 (1983) 51.
- [9] R.Shashidhar, B.R.Ratna, V.Surendranath, V.N.Raja, S.Krishna Prasad,
C.Nagashushan
J.Phys.Lett., 46 (1985) 445.
- [10] J.M.Buisine, B.Soulestin
Rev. Phys. App., 22 (1987) 1211.
- [11] J.M.Buisine, B.Soulestin, J.Billard
Mol. Cryst.Liq.Cryst., 91 (1983) 115.
- [12] J.M.Buisine, B.Soulestin, J.Billard
Mol. Cryst.Liq.Cryst., 97 (1983)397.
- [13] J.M.Buisine

Mol. Cryst.Liq.Cryst.,109 (1984) 143.

- [14] P.Clapeyron
J. Ec. Polytech., 14 (1834) 153.
- [15] P.Ehrenfest
Leiden. Comm. Supp., 75.B, (1933) 8.
- [16] L.Ter Minassian, J.C.Petit, V.K.Nguyen, C.Brunaud
J.Chem.Phys., 67 (1970) 265.
- [17] L.Ter Minassian, P.Pruzan
J.Chem.Thermo., 9 (1977) 375.
- [18] L.Ter Minassian, P.Pruzan
J.Chem.Phys., 75 (1981) 3064.
- [19] A.Anakkar,J.M.Buisine,C.Alba-Simionesco,L.TerMinassian,
H.T.Nguyen, C.Destrade
J.Phys. III , 2 (1992) 1029.

Figure captions

Figure 1 : Theoretical phase diagram predicted by Renn when the splay and twist constants are lower than the bend rigidity (*reproduced from reference[5]*).

Figure 2 : Examples of thermobarograms obtained for $10\text{FBTFO}_1\text{M}_7$ showing :
a) the melting
b) and c) the mesomorphic polymorphism.

Figure 3 : Examples of thermobarograms obtained for $11\text{FBTFO}_1\text{M}_7$ showing :
a) the melting
b) and c) the mesomorphic polymorphism below the multicritical point
d) and e) the mesomorphic polymorphism above the multicritical point.

Figure 4 : Pressure-Temperature phase diagram for $10\text{FBTFO}_1\text{M}_7$:
full lines : first order phase transitions
dashed lines : weakly first order or second order phase transitions.

Figure 5 : Pressure-Temperature phase diagram for $11\text{FBTFO}_1\text{M}_7$:
full lines : first order phase transitions
dashed lines : weakly first order or second order phase transitions.

Table captions

Table I : Experimental data for the phases and transitions for the two homologous $n = 10$ and $n = 11$ of the [3 - fluoro - 4((R) or (S) - methylheptyloxy) 4' - (4'' - alkoxy - 3'' - fluorobenzoyloxy) tolans] series (*shortly* 10FBTFO₁M₇ and 11FBTFO₁M₇):

Formula		K	S [*] _C	S _A	TGB _A	N [*]	I
10FBTFO ₁ M ₇	T	• 67	• 92.8	• 102	• 103.5	• 106.5	•
	(dP/dT) ^{Tr}	• 40	• -238	• 40	• 28.5	• 26.6	•
	(dP/dT) _V		10.2	9.9	11.3	12.3	9
11FBTFO ₁ M ₇	T	• 68	• 97.5	-	• 101.5	• 106	•
	(dP/dT) ^{Tr}	• 33	• -40	-	• 33.3	• 25	•
	(dP/dT) ^{Tr}		• -12.5 ⁺	• 50 ⁺	•		
	(dP/dT) _V		7	7.1	7.2	8	7.1

- T : Transition temperature (°C) under atmospheric pressure
 (dP/dT)^{Tr} : Slope of boundary lines (bar K⁻¹) of the P-T phase diagram
 (dP/dT)_V : Slope of thermobarograms out of the transitions (bar K⁻¹)
 K : Crystalline phase
 S_C^{*} : Twisted smectic C phase
 S_A : Smectic A phase
 TGB_A : Twist grain boundary structure of the S_A phase
 N^{*} : Cholesteric phase

- means the phase exists for the compound
- means the phase does not exist for the compound
- + : under pressure

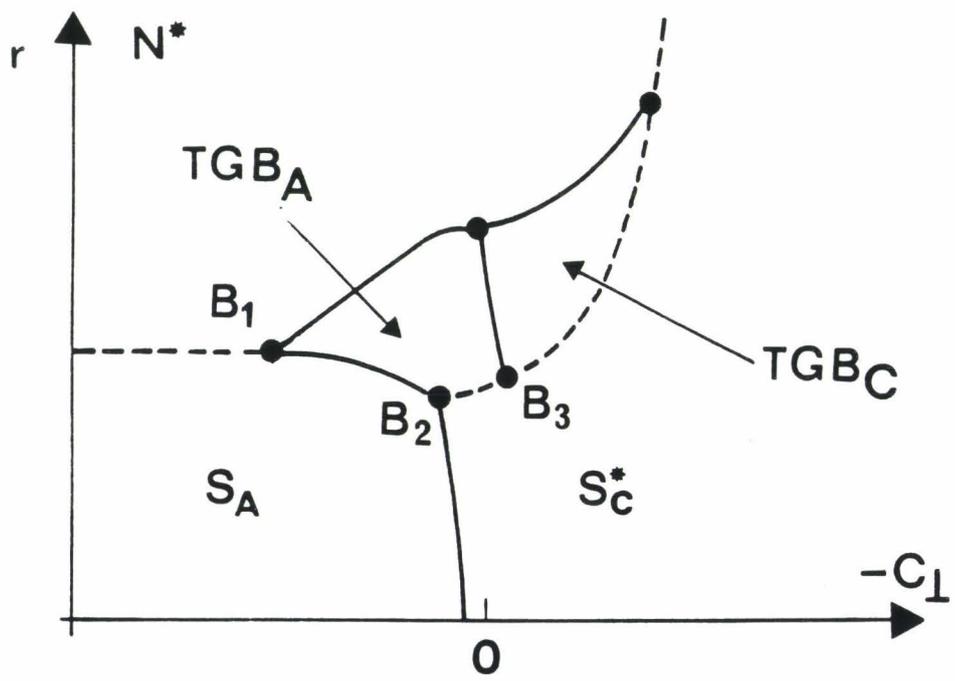


Figure 1

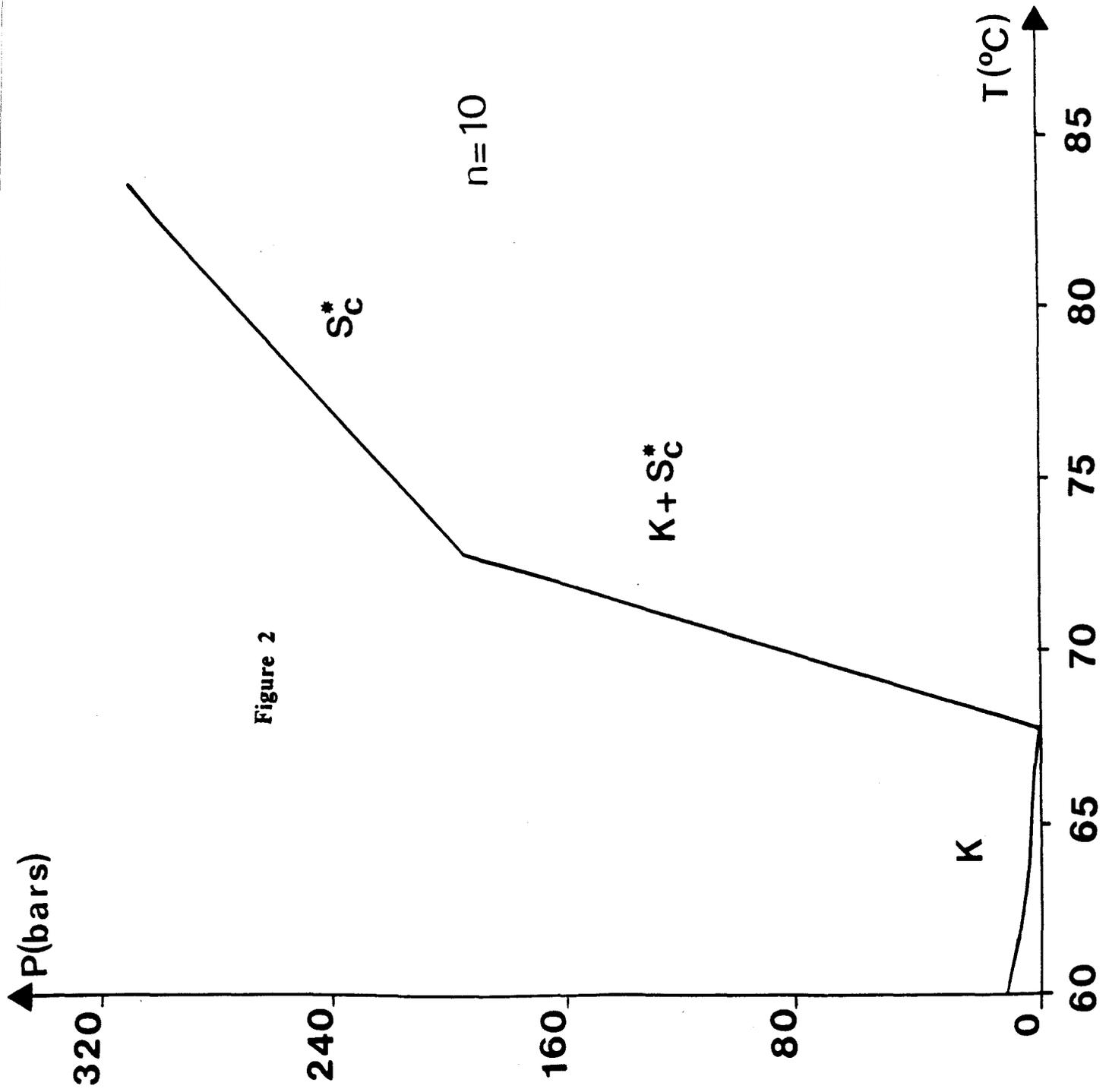


Figure 2

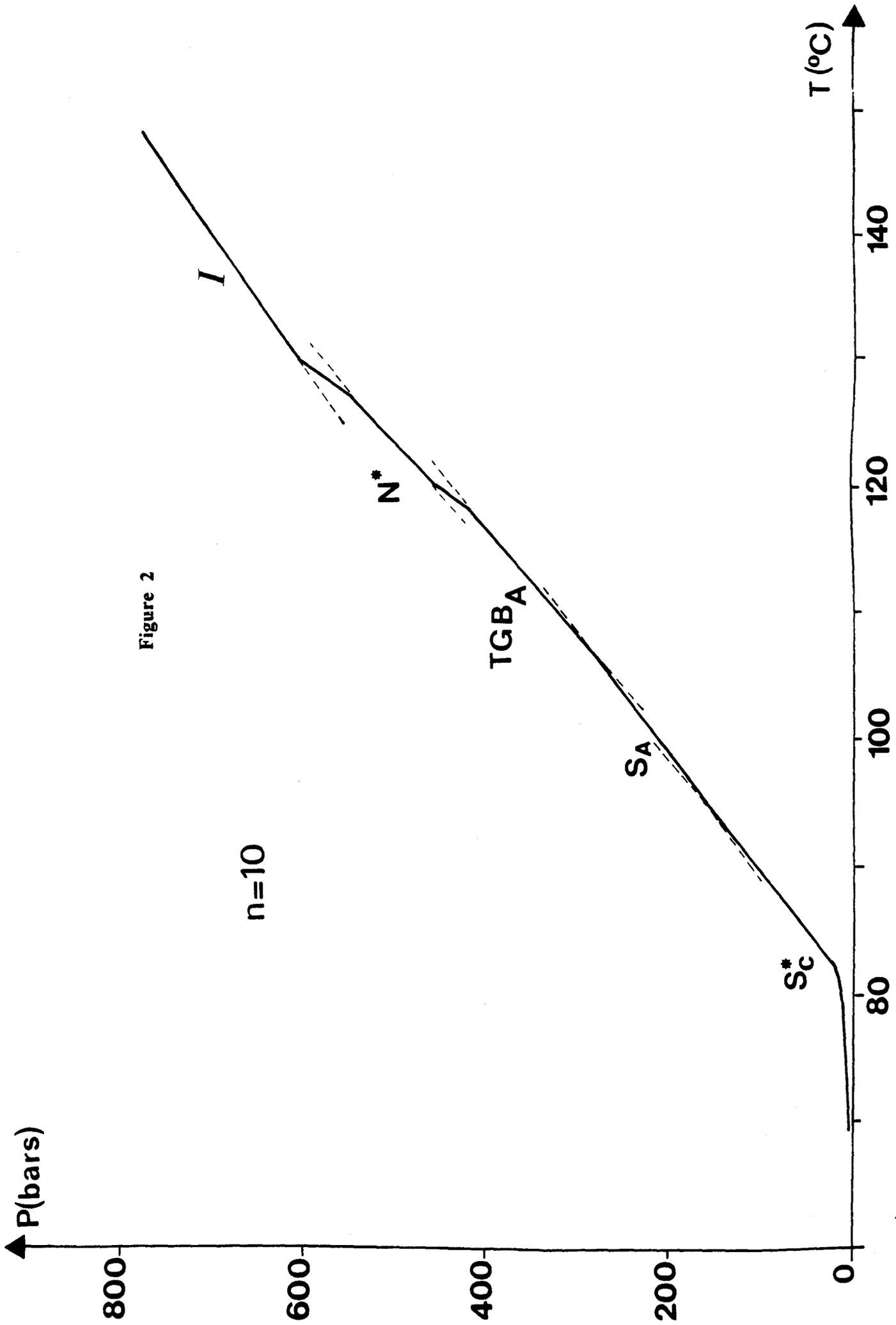


Figure 2

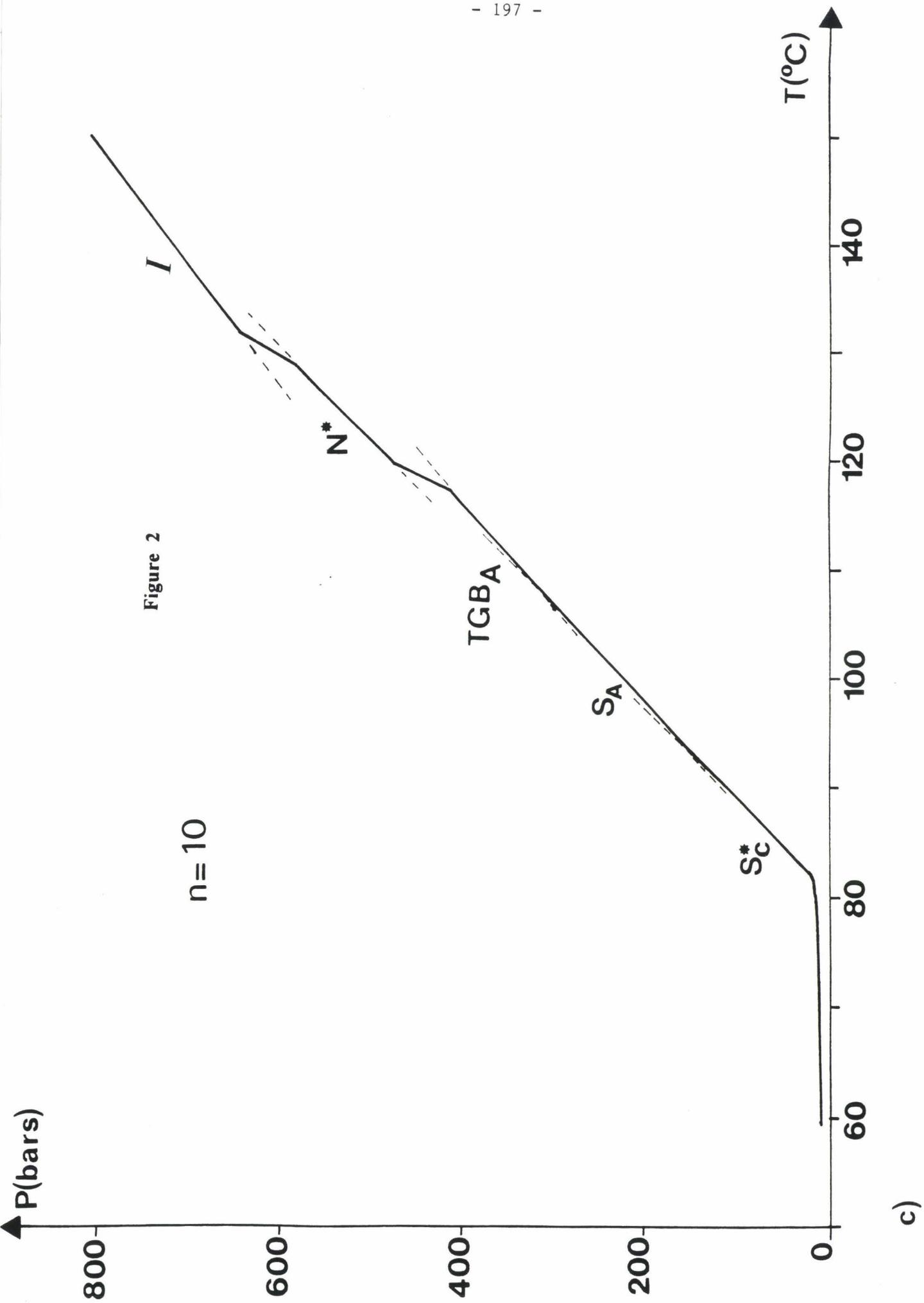
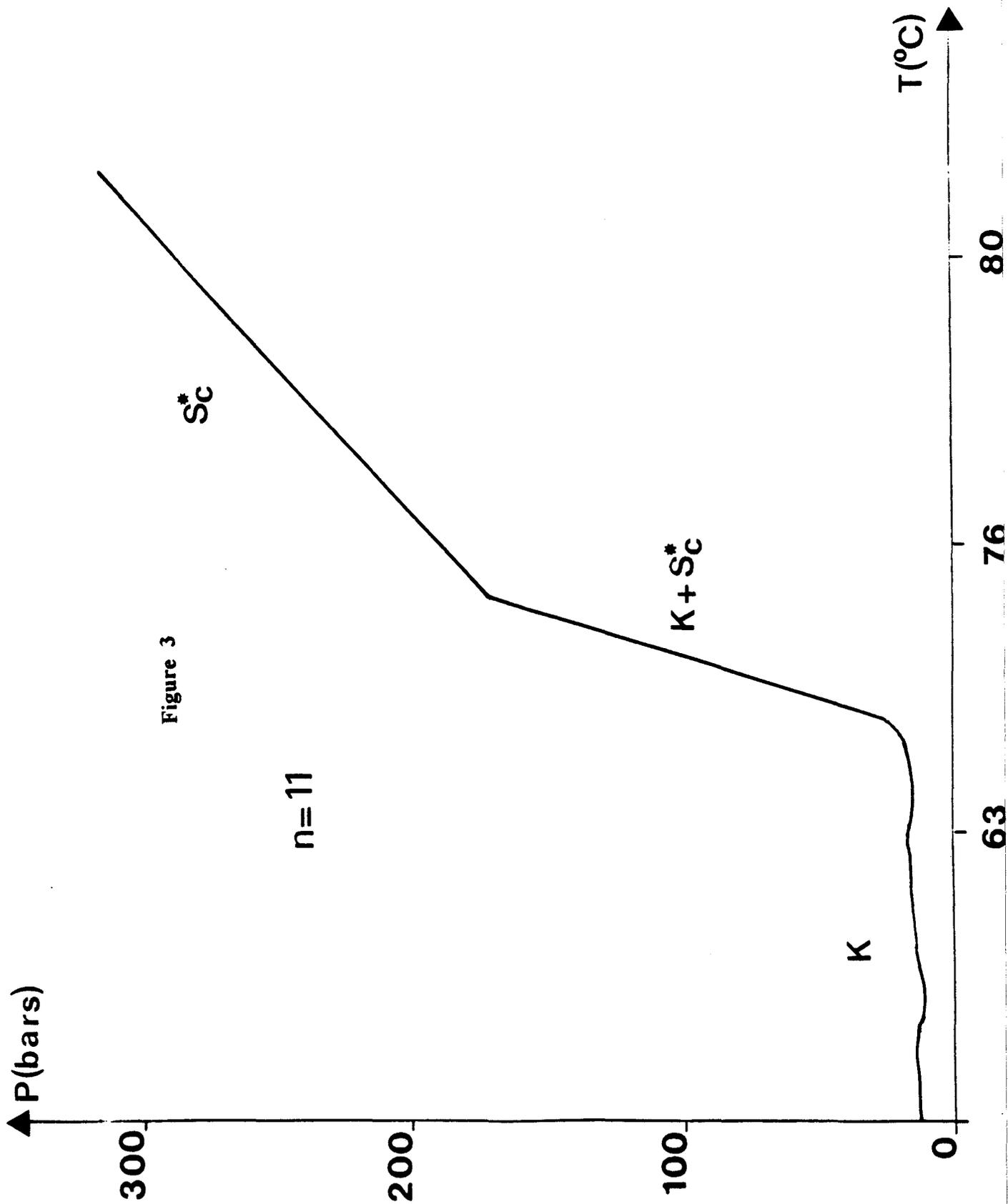


Figure 2

$n=10$

c)



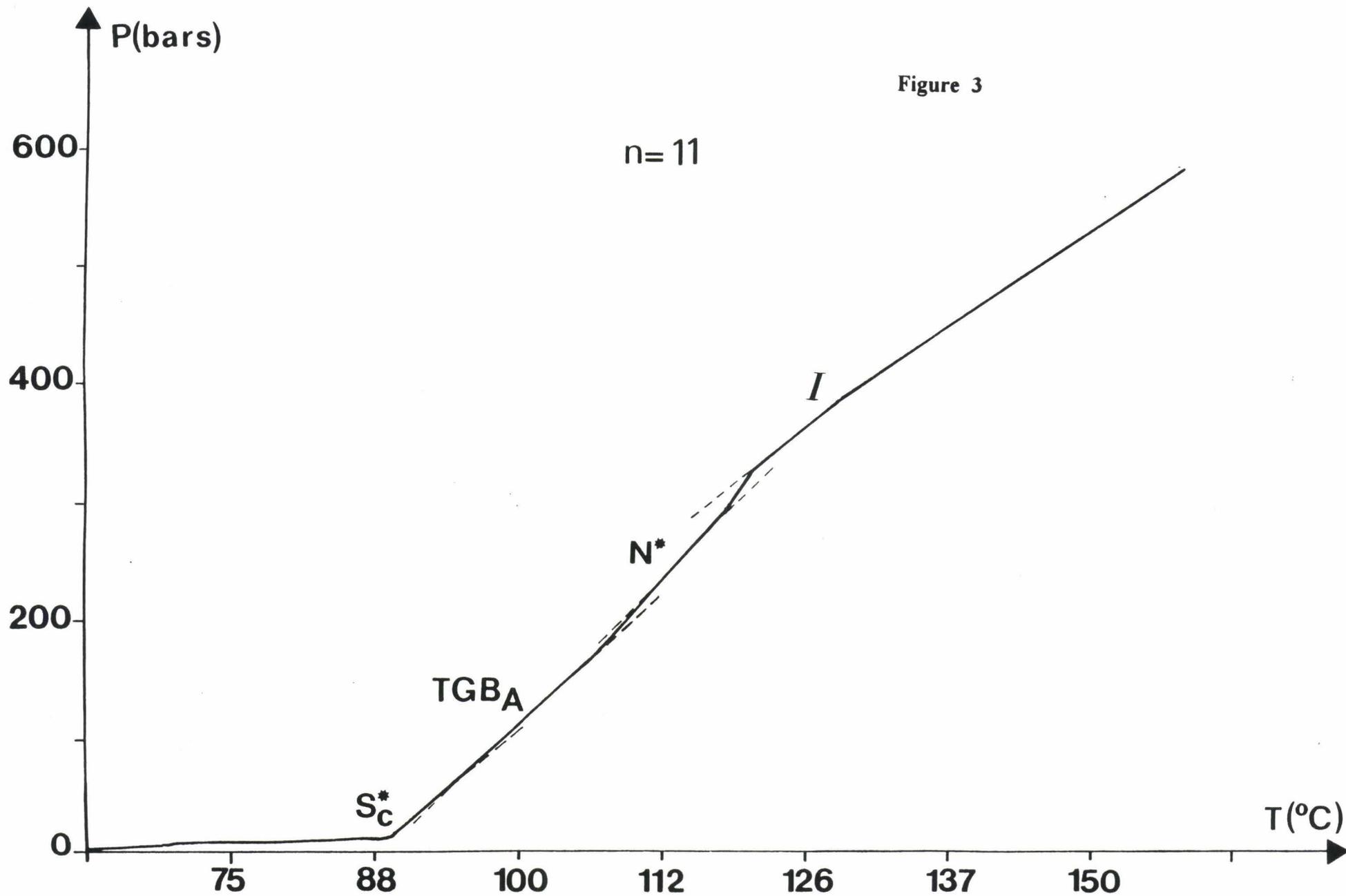


Figure 3

b)

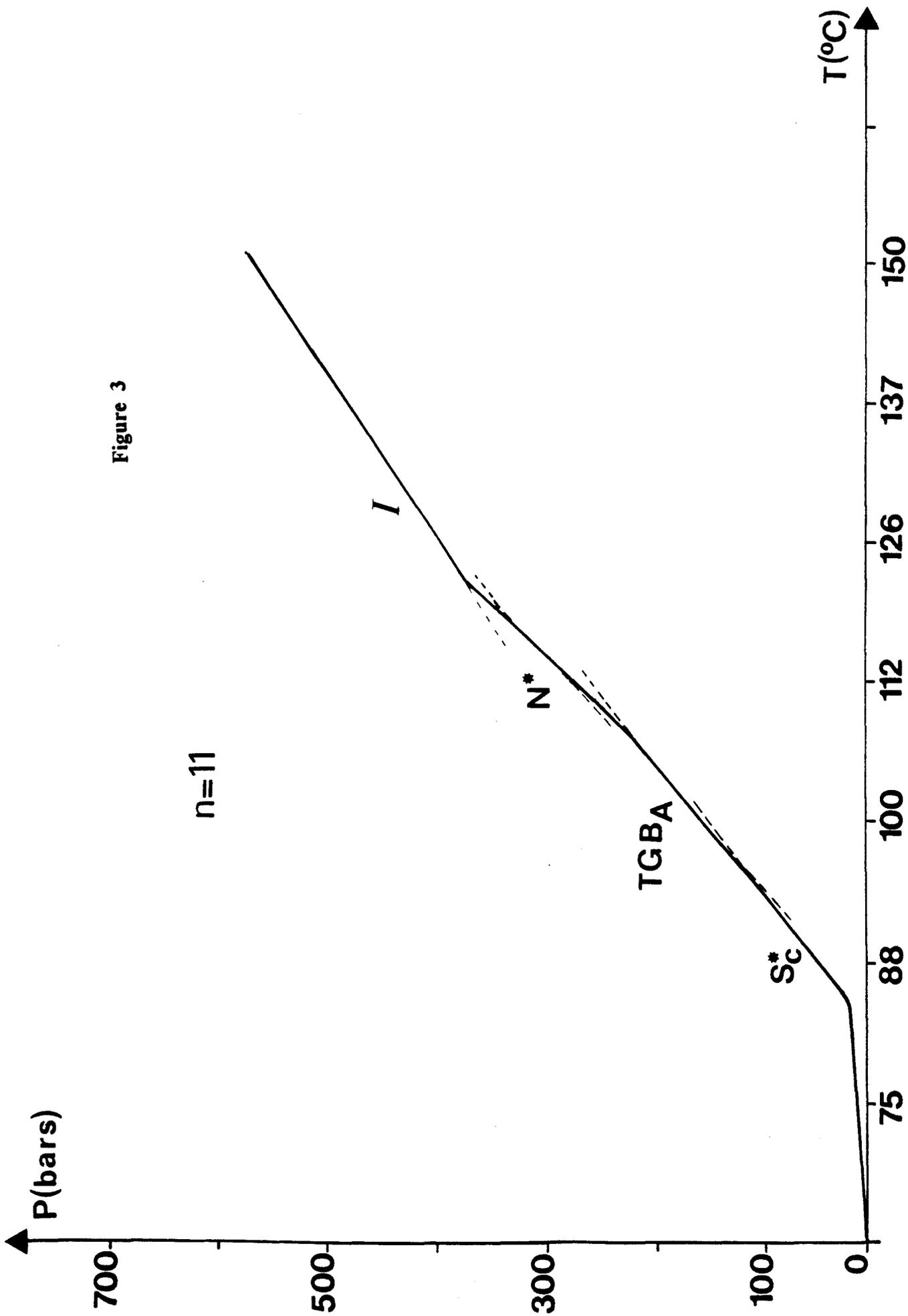
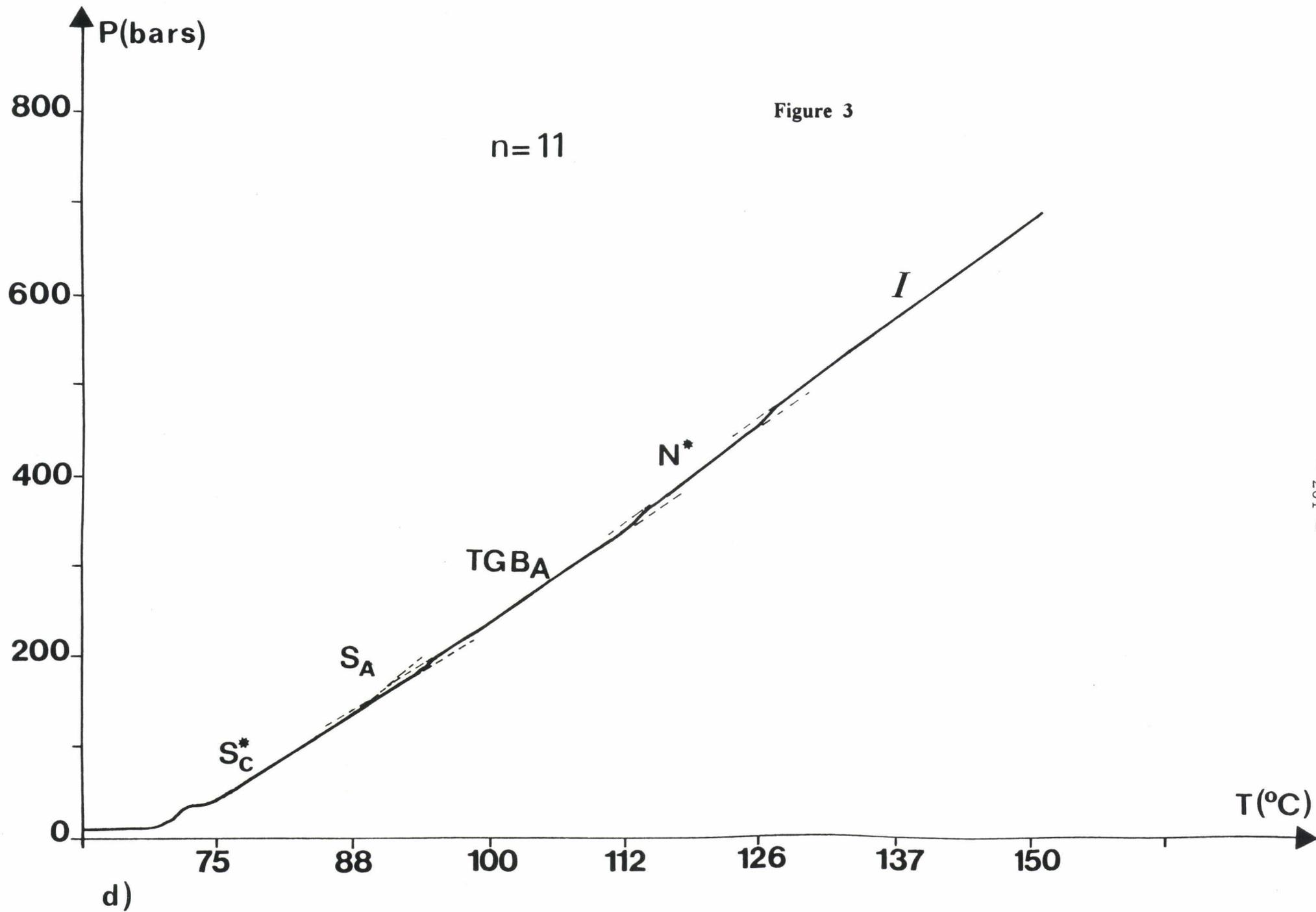


Figure 3

c)



d)

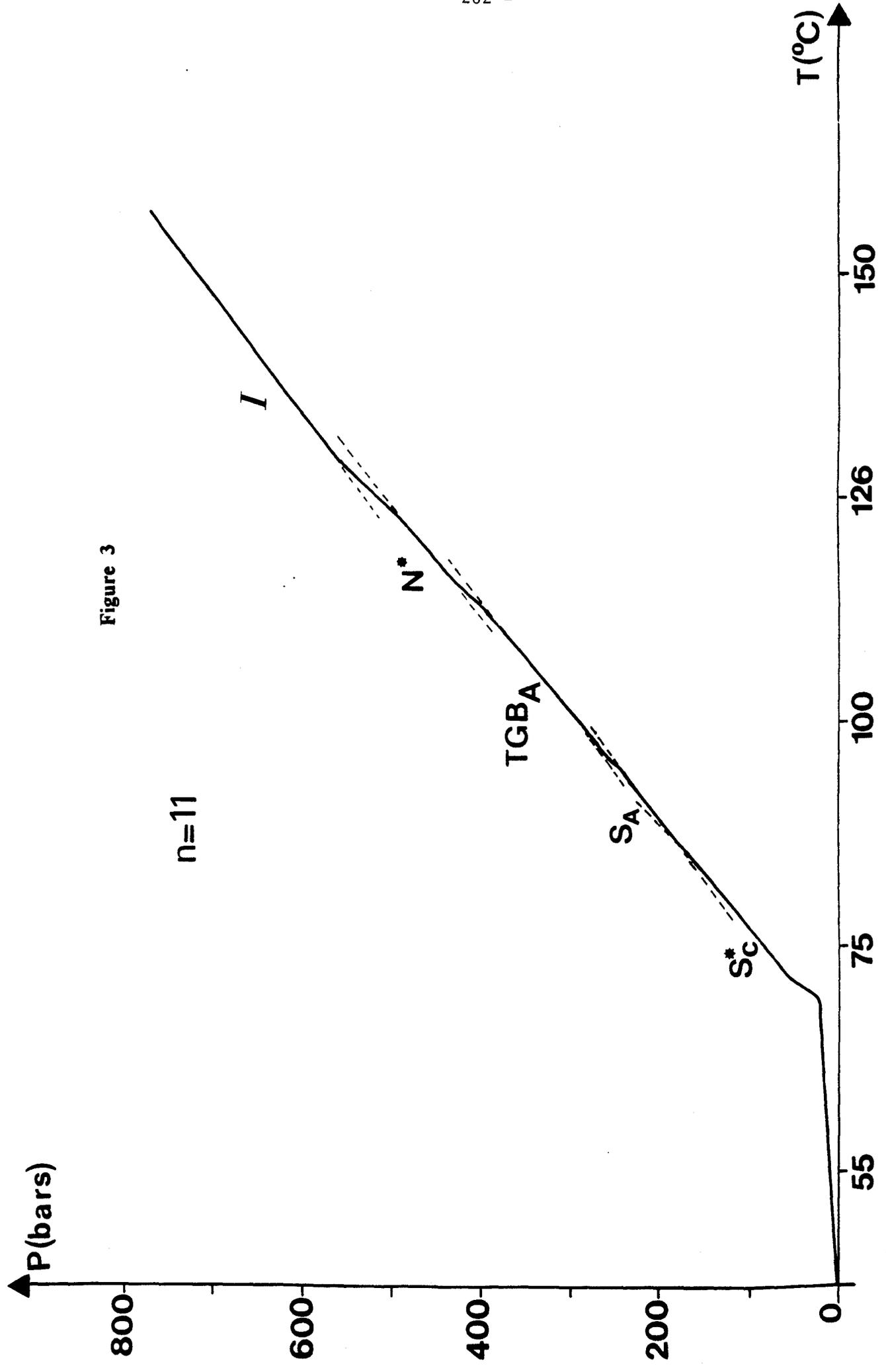


Figure 3

$n=11$

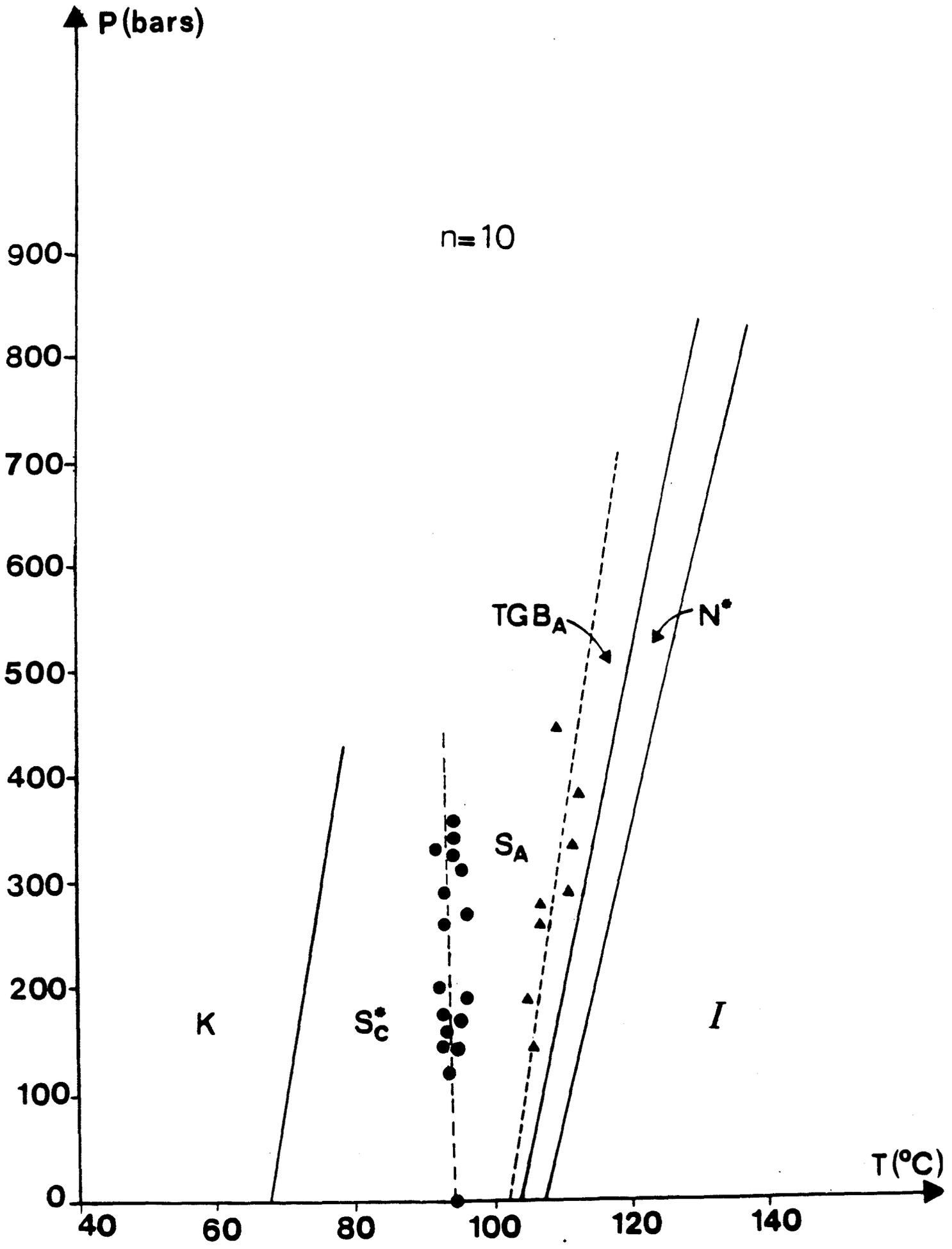


Figure 4

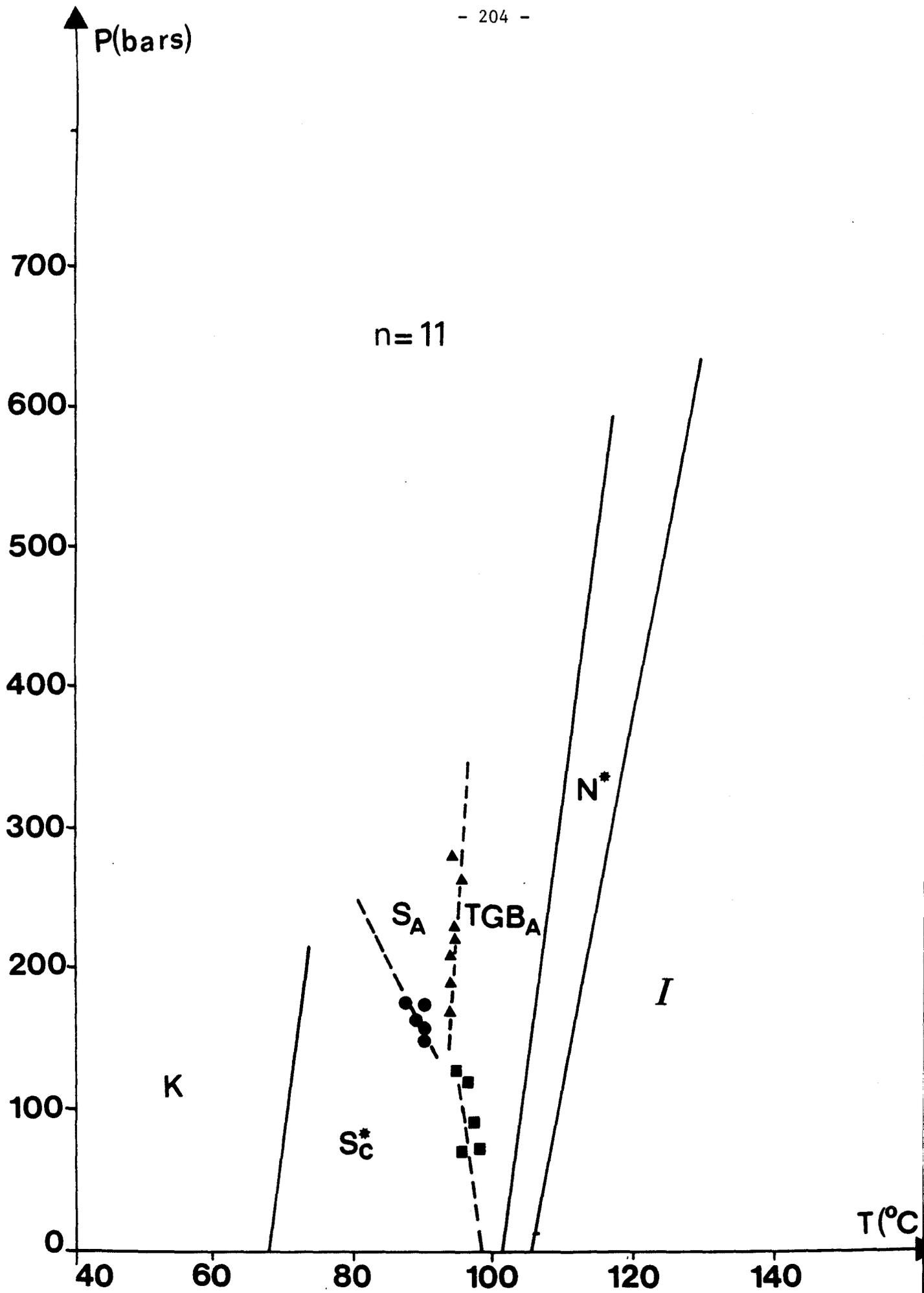


Figure 5

Article 2

**REENTRANT BEHAVIOUR IN PRESSURE-COMPOSITION PHASE DIAGRAMS
OF LIQUID-CRYSTALS**

(Soumis à *Thermochimica acta*)

A.DAOUDI*, A.ANAKKAR+, J.-M. BUISINE*

Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires, U.R.A. CNRS n° 801

* Equipe de Thermophysique de la Matière Condensée
Université du Littoral-Quai Freycinet 1, B.P. 5526
F-59379 Dunkerque

+ Equipe de Physique des Stases Anisotropes
Université des Sciences et Technologies de Lille
F-59655 Villeneuve d'Ascq Cédex

ABSTRACT

For liquid crystalline pure compounds exhibiting reentrant phenomena the chemical potential difference between two successive phases along isotherm is supposed to have simple pressure dependence. For binary mixtures of such compounds the thermodynamic approach called equal Gibbs energy analysis is applied to the study of their Pressure-Composition phase diagrams. Many types of isothermal phase diagrams which exhibit reentrant phase behaviour can be predicted assuming perfect and non perfect nature (regular and non-zero excess molar volume) of the solutions. For the mesogenic system hexyloxy-oxyloxy cyanobiphenyl, it is shown that the Pressure-Composition phase diagram is more successfully described with regular solution hypothesis than with perfect one.

INTRODUCTION

For liquid crystals, mesophases are usually obtained from pure organic compounds (mesogens) with rod-like molecular structure which consist of a rigid central core, mainly benzenic rings, extended by flexible part such as aliphatic chains. Two main classes of this intermediate phases are the orientationally ordered Nematic (N) phase with no long-range correlation between the mass centers of the molecules, and the layered phases – usually called Smectic phases (S) – of which the common feature is the arrangement of the molecular centers in equidistant planes. We can distinguish mainly the Smectic A (S_A) and Smectic C (S_C) phases where the molecular orientation is respectively perpendicular to the layers and tilted with respect to the layer normal.

Usually, in phase transitions, the higher temperature phase is globally less ordered (more symmetric) than the lower temperature phase. This behaviour leads, for rod-like mesogens, to normal sequences such as : K S N I where the symbols K and I denote crystalline and isotropic liquid phases. However, this is not a law of thermodynamics that symmetry and global order go hand in hand and, sometimes, a more symmetric phase re-appears at a lower temperature than the less symmetric one ; it leads to reentrant sequences . Among the reentrant mesophases the most common are the Nematic, Smectic A and C phases [1] which have generally exhibited by rod-like mesogens whose molecules possess a strongly polar end group [2].

A considerable amount of experimental works has been carried out for these mesogenic systems, in order to study the effect of thermodynamic parameters like pressure, temperature and composition on reentrant phenomena in their phase diagrams. Some efforts to give thermodynamic descriptions of such diagrams have been reported using macroscopic approaches for calculating both Pressure-Temperature phase diagrams for pure compounds and binary isobaric phase diagrams exhibiting one [3,4,5] and two [6,7] reentrant mesophases. A

variety of isobaric phase diagrams of binary mixtures exhibiting double reentrances have also been treated by means of microscopic approach [8], where many types of observed phase diagrams are described and new topologies are predicted.

However, and to our knowledge, no systematic studies to describe reentrant phenomena in isothermal Pressure-Composition phase diagram have been undertaken for binary mesogenic mixtures. It is the purpose of this paper to present a theoretical study in order to predict the $P-x$ curves of polar liquid crystalline mixtures exhibiting reentrant behaviour. For calculating the Pressure-Composition equilibrium curves, the equal G Analysis [9], that consists in setting equal the total Gibbs energies of two phases in equilibrium, seems to be suitable because of the missing or the narrowness of the biphasic regions in phase diagrams for reentrant systems [5,10]. This also reduces the calculations considerably. The mesomorphous solutions hypothesis, which has already been successfully used [11], is retained in this study. Furthermore, reentrant phase diagrams will be described thermodynamically in terms of ideal and non ideal solutions.

EQUAL G EQUATION

The general form of the total Gibbs energy for any phase of binary mixtures, at pressure P and temperature T , is :

$$G(T,P,x) = (1-x) \mu_1(T,P,x) + x \mu_2(T,P,x) \quad (1)$$

in which x is taken to be the mole fraction of component 2 and μ_1, μ_2 the chemical potentials of components 1 and 2 respectively in the phase of interest. Taking into account the usual expression for the chemical potential of component i

$$\mu_i(T,P,x) = \mu_i^*(T,P) + RT \ln(x_i) + \mu_i^E \quad (2)$$

the total Gibbs energy can be written as :

$$G(T,P,x) = (1-x) \mu_1^* + x \mu_2^* + RT[(1-x)\ln(1-x) + x \ln x] + G^E \quad (3)$$

where μ_1^* and μ_2^* are the chemical potentials of pure components. The logarithmic term is the ideal Gibbs energy of mixing and the term G^E the excess Gibbs energy. Consider now, for a binary system, two phases α and β which compositions are respectively x^α and x^β . The equilibrium between α and β , at given pressure and temperature, is defined by the criteria that the chemical potentials of each component in each phase are equal. However, for rod-like mesogens exhibiting reentrant phenomena, since the enthalpy and volume changes associated to the transformations between the phases are very low (50J/mol and 0,01 cm³/mol respectively) [12,13], the equal G analysis can be used to describe the binary phase diagrams and hence leads to a good description of the equilibrium curves. Thus, by setting equal the total Gibbs energy (eq. 3) for α and β phases, the equal G equation are given by :

$$(1-x) \Delta\mu_1^{*\alpha\beta}(T,P) + x \Delta\mu_2^{*\alpha\beta} + \Delta G^{E\alpha\beta}(T,P,x) = 0 \quad (4)$$

This relation gives the isothermal or isobaric phase diagram consisting of phase boundary line describing the equilibrium between α and β phases. In order to calculate the isothermal Pressure-Composition curves, expressions for $\Delta\mu_i^{*\alpha\beta}$ and $\Delta G^{E\alpha\beta}$, at given temperature, are required.

CHEMICAL POTENTIAL EXPRESSIONS OF PURE COMPONENTS

Consider at first the chemical potential μ_i^* of pure component i. Since

$$\left(\frac{\partial\mu_i^*}{\partial P}\right)_T = V_i^* \quad (5)$$

and

$$\left(\frac{\partial^2\mu_i^*}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V_i^*}{\partial P}\right)_T = -\chi_i V_i^* \quad (6)$$

Then

$$\mu_i^*(P) - \mu_i^*(P_i^{\alpha\beta}) = V_i^*(P_i^{\alpha\beta}) [P - P_i^{\alpha\beta}] - \int_{P_i^{\alpha\beta}}^P \left(\int_{P_i^{\alpha\beta}}^P \chi_i V_i^* dP \right) dP \quad (7)$$

where $P_i^{\alpha\beta}$ is an α - β transition pressure at temperature T and V_i^* , χ_i are respectively molar volume and compressibility of pure component i. The difference between the chemical potentials of two phases, α and β , as a function of pressure is then given by

$$\Delta\mu_i^{*\alpha\beta}(P) = \mu_i^{*\beta}(P) - \mu_i^{*\alpha}(P) = \Delta V_i^{*\alpha\beta}(P_i^{\alpha\beta}) [P - P_i^{\alpha\beta}] - \int_{P_i^{\alpha\beta}}^P \left(\int_{P_i^{\alpha\beta}}^P (\chi_i^\beta V_i^{*\beta} - \chi_i^\alpha V_i^{*\alpha}) dP \right) dP \quad (8)$$

where $\Delta V_i^{*\alpha\beta}$ is the molar volume change at the transition pressure $P_i^{\alpha\beta}$. Noting here that β is considered to be the lower pressure phase. The equilibrium between α and β will occur

for each pressure P when the condition $\Delta\mu_i^{*\alpha\beta}(P)=0$ is satisfied. If only one possibility of a phase transition between α and β phases exist (normal sequence), the effect of compressibility, which is described by the integral in equation 8, can be neglected. On the other hand the expression for $\Delta\mu_i^{*\alpha\beta}(P)$ must include the compressibility term for taking into account of reappearance, for pure component i , of β phase at higher pressure. This in fact requires that the slopes of the chemical potentials versus pressure of α and β phases must be different enough to ensure reentrant behaviour ; in other words the chemical potential curves of the two phases must cross two times at the two transition pressures $P_{iB}^{\alpha\beta}$ and $P_{iH}^{\alpha\beta}$ (Figure 1-a). For a pure component i to exhibit the reentrant sequence $\beta-\alpha-\beta_{re}$ at isotherm T (Figure 1-b) we suppose in the first approximation a linear dependence on pressure of molar volume for each phase following this two relations :

$$V_i^{*\alpha}(P) = a^\alpha \cdot P + b^\alpha$$

$$V_i^{*\beta}(P) = a^\beta \cdot P + b^\beta \quad (9)$$

Using equation 6 and carrying out the integration in equation 8 we obtain :

$$\Delta\mu_i^{*\alpha\beta}(P) = \Delta V_i^{*\alpha\beta}(P_{iB}^{\alpha\beta}) [P - P_{iB}^{\alpha\beta}] + \frac{c^{\alpha\beta}}{2} [P - P_{iB}^{\alpha\beta}]^2$$

where $c^{\alpha\beta} = a^\beta - a^\alpha$ and $P_{iB}^{\alpha\beta}$ of equation 8 has been called $P_{iB}^{\alpha\beta}$, the lower phase transition pressure. The phase equilibrium condition $\Delta\mu_i^{*\alpha\beta}(P_{iH}^{\alpha\beta}) = 0$ between α and β at the higher transition pressure $P_{iH}^{\alpha\beta}$ allows to determine $c^{\alpha\beta}$ and the expression of chemical potential difference can be deduced

$$\Delta\mu_i^{*\alpha\beta}(P) = \Delta V_i^{*\alpha\beta}(P_{iB}^{\alpha\beta}) \frac{(P - P_{iB}^{\alpha\beta})(P_{iH}^{\alpha\beta} - P)}{(P_{iH}^{\alpha\beta} - P_{iB}^{\alpha\beta})} \quad (10)$$

ISOTHERMAL PHASE DIAGRAMS FOR REENTRANT BINARY MIXTURES

To predict isothermal Pressure–Composition phase diagrams for reentrant binary mixtures, two hypothesis are considered according to the nature of solutions :

- i) perfect solution hypothesis
- ii) non perfect solution hypothesis

i) Perfect solution hypothesis

With perfect solution hypothesis, setting the excess Gibbs energies equal to zero in equation 4 gives :

$$(1-x) \Delta\mu_1^{*\alpha\beta} + x \Delta\mu_2^{*\alpha\beta} = 0 \quad (11)$$

One should distinguish in this case two situations : only one component in mixture exhibits reentrant behaviour and both pure components of mixture show the same reentrant sequence at a given temperature.

In the first situation, for non-reentrant component, which we will call component 2, we suppose that the β phase is more stable than the α phase in the pressure range between the transition pressures $P_{iH}^{\alpha\beta}$ and $P_{iB}^{\alpha\beta}$ of the reentrant component (component 1). The component 2 can, however, exhibit a real or virtual [11] α phase. Assuming that no possibility of phase transition from the β to α phase for component 2, the following form of $\Delta\mu_2^{*\alpha\beta}$ can be used :

$$\Delta\mu_2^{*\alpha\beta} = \Delta V_2^{*\alpha\beta} (P - P_2^{\alpha\beta}) \quad (12)$$

where $P_2^{\alpha\beta}$ and $\Delta V_2^{*\alpha\beta}$ are the pressure and the molar volume change at real or virtual transition of component 2. Equation 11 can be solved, after replacing $\Delta\mu_1^{*\alpha\beta}$ and $\Delta\mu_2^{*\alpha\beta}$ by equation 10 and 12 respectively to give the expression of composition as a function of pressure

$$x = \frac{\Delta V_1^{*\alpha\beta} (P - P_{1B}^{\alpha\beta}) (P_{1H}^{\alpha\beta} - P)}{\Delta V_1^{*\alpha\beta} (P - P_{1B}^{\alpha\beta}) (P_{1H}^{\alpha\beta} - P) - \Delta V_2^{*\alpha\beta} (P - P_2) (P_{1H}^{\alpha\beta} - P_{1B}^{\alpha\beta})} \quad (13)$$

Equation 13 allows to describe the equilibrium curve in isothermal Pressure-Composition phase diagram when only one of the two mixing components exhibit reentrant behaviour. The general form of isothermal phase diagram likely to be experimentally observed in this case is shown in Figure 2. It can be noted that the equilibrium curve of two phases α and β is entirely situated between the two transition pressures of reentrant component.

In the second situation, where both components of mixture exhibit the same reentrant sequence the expressions of the chemical potential differences of components 1 and 2 are given by equation 10. After substituting equation 10 into equation 11, the equal G equation (eq. 11) can then be solved for composition as function of pressure

$$x = \frac{\Delta V_1^{*\alpha\beta} (P - P_{1B}^{\alpha\beta}) (P_{1H}^{\alpha\beta} - P) (P_{2H}^{\alpha\beta} - P_{2B}^{\alpha\beta})}{\Delta V_1^{*\alpha\beta} (P - P_{1B}^{\alpha\beta}) (P_{1H}^{\alpha\beta} - P) (P_{2H}^{\alpha\beta} - P_{2B}^{\alpha\beta}) - \Delta V_2^{*\alpha\beta} (P - P_{2B}^{\alpha\beta}) (P_{2H}^{\alpha\beta} - P) (P_{1H}^{\alpha\beta} - P_{1B}^{\alpha\beta})} \quad (14)$$

This equation allows calculation of the equilibrium curve between α and β phases in Pressure-Composition phase diagram, when all characteristic quantities of pure components are known. Two types of isothermal phase diagrams for binary mixtures of reentrant mesogens have been calculated using equation 14 and are presented in Figure 3. If $P_B^{\alpha\beta} < P_{2B}^{\alpha\beta} < P_{1H}^{\alpha\beta}$, one α phase domain is obtained (Figure 3-a) and the β - α - β sequence exists for all compositions.

If, on the contrary, $P_{2B}^{\alpha\beta} > P_{1H}^{\alpha\beta}$, two disjointed α phase domains are obtained (Figure 3-b) then the β - α - β_{re} sequence exists only for two finite composition ranges.

ii) Non perfect solutions hypothesis

It's only considered here the case where only one component exhibits reentrant sequence. For non perfect solutions, the equal G equation (eq 4) becomes in this case

$$(1-x) \left[\Delta V_1^{*\alpha\beta} \frac{(P - P_{1B}^{\alpha\beta})(P_{1H}^{\alpha\beta} - P)}{(P_{1H}^{\alpha\beta} - P_{1B}^{\alpha\beta})} \right] + x \Delta V_2^{*\alpha\beta} (P - P_2) + \Delta G^{E*} = 0 \quad (15)$$

where the excess Gibbs energy term, ΔG^{E*} , in this equation shows the non perfect nature of solutions and is generally dependant on pressure, temperature and composition. Several mathematical forms can be used as an expression for G^E . The most usually used form is the Redlich-Kister expression [9], which is

$$G^E = x(1-x) \sum_j A_j (1-2x)^{j-1} \quad (16)$$

Taking into account only the first term in the expansion, the most simple form

$$G^E = A x(1-x) \quad (17)$$

can be used for the excess Gibbs energy where A is the interaction parameter describing the intermolecular forces between the components of mixtures. In order to study what influence of the excess quantities in the topology of isothermal phase diagrams for reentrant systems two types of non perfect solutions have been considered : ii-a) regular solutions which require no dependance of G^E on pressure and temperature [14] ; ii-b) non zero excess molar volume solutions assuming a simple dependance of the excess Gibbs energy on pressure.

ii-a) Regular solutions

In regular solution theory, the expression of the excess Gibbs energy for a binary mixture in phase α is written as :

$$G^{E^{\alpha}} = A^{\alpha} x(1-x) \quad (18)$$

where the parameter A^{α} is independent of pressure and temperature. Thus, the excess Gibbs energy difference between two phases α and β is given by

$$\Delta G^{E^{\alpha\beta}} = (A^{\beta} - A^{\alpha}) x(1-x) \quad (19)$$

replacing equation 19 in the equal G equation (eq.15) leads to the relation below that describes the equilibrium curves in Pressure-Composition phase diagrams when only one of mixing components is reentrant

$$(1-x) \Delta V_1^{*\alpha\beta} P^2 \left[(1-x) \Delta V_1^{*\alpha\beta} (P_{1H}^{\alpha\beta} + P_{1B}^{\alpha\beta}) + x \Delta V_2^{*\alpha\beta} (P_{1H}^{\alpha\beta} - P_{1B}^{\alpha\beta}) \right] \cdot P + (1-x) \Delta V_1^{*\alpha\beta} P_{1H}^{\alpha\beta} P_{1B}^{\alpha\beta} + x \Delta V_2^{*\alpha\beta} (P_{1H}^{\alpha\beta} - P_{1B}^{\alpha\beta}) \cdot P_2 - (A^{\beta} - A^{\alpha}) (P_{1H}^{\alpha\beta} - P_{1B}^{\alpha\beta}) x(1-x) = 0 \quad (20)$$

Using equation 20, two possible shapes of isothermal phase diagrams have been obtained according to the sign of $(A^{\beta} - A^{\alpha})$ quantity ; they are illustrated in Figure 4-a and b. As a comparison, it has also been represented in each diagram of Figure 4, the equilibrium curves (dashed lines) calculated by using the perfect solution approximation. For $A^{\beta} - A^{\alpha} > 0$ (Figure 4-a), the α phase domain tends to increase inducing a decrease of the β phase domain and this, compared to phase diagram obtained in perfect solution hypothesis. Noting that equation 20 can predict the isothermal phase diagrams exhibiting not only reentrant

behaviour but also a maximum (at $P \cong 164.6$ MPa and $x = 0.41$ in Figure 4-a). On the contrary for $A^\beta - A^\alpha < 0$, the β phase domain calculated in regular solution hypothesis is more important than with perfect solution hypothesis (Figure 4-b).

This suggests that, when the mixed mesogens form a regular solutions, the mixture favours the phase which has the slight A parameter, i.e., the phase that exhibits the greater molecular affinity between the components.

ii-b) Non zero excess molar volume solutions

For the solutions exhibiting an excess molar volume due to the non-ideality of the mixed components, the excess Gibbs energy (eq. 17) is function of pressure. Thus, the excess molar volume, is given by :

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial P} \right)_T = V^E \quad (21)$$

Assuming V^E constant, the following expression of the excess Gibbs energy can easily be found.

$$G^E(P, x) = (A_0 + P \cdot v^E) x(1-x) \quad (22)$$

where A_0 is the $A(P)$ parameter value at atmospheric pressure ($P=0$) and $v^E = \frac{\partial A(P)}{\partial P}$. Thus, the expression of $\Delta G^{E^{\alpha\beta}}$ is given by

$$\Delta G^{E^{\alpha\beta}} = G^{E^\beta} - G^{E^\alpha} = (\Delta A_0^{\alpha\beta} + \Delta v^{E^{\alpha\beta}} \cdot P) x(1-x) \quad (23)$$

Using equations 15 and 23, the following relation describing the equilibrium between α and β phases in Pressure-Composition phase diagram can be derived :

$$\begin{aligned} & \left[(1-x) \Delta V_1^{*\alpha\beta} (P_H^{\alpha\beta} + P_{1B}^{\alpha\beta}) + x \Delta V_2^{*\alpha\beta} (P_H^{\alpha\beta} - P_{1B}^{\alpha\beta}) + \Delta V^{E^{\alpha\beta}} (P_{1H}^{\alpha\beta} - P_{1B}^{\alpha\beta}) x (1-x) \right] \cdot P + \\ & (1-x) \Delta V_1^{*\alpha\beta} P_H^{\alpha\beta} P_{1B}^{\alpha\beta} + x \Delta V_2^{*\alpha\beta} (P_H^{\alpha\beta} - P_{1B}^{\alpha\beta}) \cdot P_2 - (A^\beta - A^\alpha) (P_{1H}^{\alpha\beta} - P_{1B}^{\alpha\beta}) x (1-x) = 0 \end{aligned}$$

(24)

Figure 5 shows an example of the isothermal phase diagrams calculated using equation (24), for binary mixtures exhibiting excess molar volumes. Two different diagrams can be obtained according to the sign of $\Delta A_0^{\alpha\beta}$ quantity. The phase diagrams presented in Figure 5-a well illustrates the influence of the additive energetic term in the expression of $\Delta G^{E^{\alpha\beta}}$ (eq 23) due to excess molar volumes ; the α phase is obtained for all compositions for $\Delta A_0^{\alpha\beta}$ positive and β - α - β_{re} sequence is, then, observed for almost all mixtures. While for $\Delta A_0^{\alpha\beta}$ negative (Figure 5-b) the β - α - β_{re} sequence is obtained only for mixtures rich (more than 80 mol %) in reentrant component.

APPLICATION

One experimental example has been found to examine this theoretical study. It concerns isothermal phase diagrams extract from Pressure-Temperature diagrams of reentrant mesogenic system hexyloxycyanobiphenyl (6 OCB) and octyloxycyanobiphenyl (8 OCB) showing the $N-S_A-N_{re}$ sequence [15]. We have compared the calculated perfect and regular solution phase diagrams with the experimental one determined at $T=340.5$ K. In the perfect solution hypothesis, $\Delta V_2^{*S_A N}$ and P_2 parameters in equation (13) are found using the experimental data for $x_{60CB}=0.025$, while in regular solution hypothesis, the $\Delta V_2^{*S_A N}$, P_2 and $(A^N - A^{S_A})$ parameters in equation 20 are determined using experimental data for $x_{60CB}=0.025$ and $x_{60CB}=0.078$. In Figure 6 are presented the calculated isothermal phase diagrams and the experimental points. The measured values are more successfully described with regular solution hypothesis (Figure 6-b) than with perfect one (Figure 6-a).

CONCLUSION

For binary mixtures of polar mesogens exhibiting reentrant behaviour, several types of isothermal phase diagrams have been predicted. The equilibrium curves in Pressure-Composition diagram have been described in the framework of three different models of solutions : perfect, regular and non-zero excess molar volume solutions. Comparaison between experimental and calculated data for the hexyloxy-octyloxycyanobiphenyl system gives evidences that the Pressure-Composition phase diagram is succesfully described with regular solution hypothesis.

REFERENCES

- 1 J.-M. BUISINE, Thermody. and Continuum Mech. (under press).
- 2 H.T. Nguyen, J. de Chim. Phys., 80 (1983) 83.
- 3 D.D. Klug, E. Whalley, J.Chem. Phys., 71 (1979) 1874.
- 4 N.A. Clark, J.de Phys. C3, 40 (1979) 345.
- 5 G.R. Van Hecke, J. of Phys. Chem., 89 (1985) 2058.
- 6 J. Billard, Proc. Int. Liquid Crystals Conf., Bangalore, Heyden (London), (1980) 155.
- 7 A. Anakkar, Thesis, Lille I (1990).
- 8 J.F. Marko, J.O. Indeken, A.N. Berker, Phys. Rev. A, 39 (1989) 4201.
- 9 H.A.J. Oonk, Phase Theory, Elsevier, New York, 1981, p.71.
- 10 G. Illian, H. Knepe, F. Schneider, Liq. Cryst., 4 (1989) 643.
- 11 M.Domon, J. Billard, Pramàna, Suppl. n°1 (1975) 131.
- 12 H.T. Nguyen, H. Gasparoux, C. Destrade, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 123 (1985) 271.
- 13 A. Beguin, J. Billard, F. Bonamy, J.-M. Buisine, P. Cuvelier, J.C. Dubois, P. Le Barny, Mol.Cryst. Liq. Cryst., 131 (1985) 257.
- 14 J. Hildebrand and R.L. Scott, Solubility of Non-electrolytes, 3rd ed. , Reinhold, New York, 1950.
- 15 P.E. Cladis, D. Guillon, F.R. Bouchet, P.L. Finn, Phys. Rev. A., 23 (1981) 2594.

FIGURE CAPTIONS

Fig. 1-a Chemical potential curves of α and β phases versus pressure, at temperature T , for a component exhibiting a β - α - β_{re} sequence.

Fig. 1-b Typical Pressure-Temperature phase diagram for pure component which exhibits, at temperature T , the β - α - β_{re} sequence.

Fig. 2. The calculated isothermal Pressure-Composition phase diagram in perfect solution hypothesis when only the component 1 exhibits a reentrant sequence.

Fig. 3. The calculated isothermal Pressure-Composition phase diagrams in perfect solution hypothesis when the two components of mixture exhibit the β - α - β_{re} sequence :

$$a) P_B^{\alpha\beta} < P_{2B}^{\omega\beta} < P_H^{\alpha\beta}$$

$$b) P_{2B}^{\alpha\beta} > P_H^{\omega\beta}$$

Fig. 4. The calculated isothermal Pressure-Composition phase diagrams in regular solution hypothesis (solid line) when only the component 1 exhibits a reentrant sequence:

$$a) A^\beta - A^\alpha > 0$$

$$b) A^\beta - A^\alpha < 0$$

dashed lines : the calculated equilibrium curves in perfect solution hypothesis.

Fig. 5. The calculated isothermal Pressure–Composition phase diagrams in non–zero excess molar volume solution hypothesis when only the component 1 exhibits a reentrant sequence :

a) $\Delta A_0^{\alpha\beta} > 0$

b) $\Delta A_0^{\alpha\beta} < 0$

Fig. 6. The calculated isothermal phase diagrams (solid lines) for the reentrant system 8 OCB + 6 OCB (see the text) at temperature $T = 340.5 \text{ K}$:

a) perfect solution hypothesis

b) regular solution hypothesis

■ : experimental points (from ref. 15).

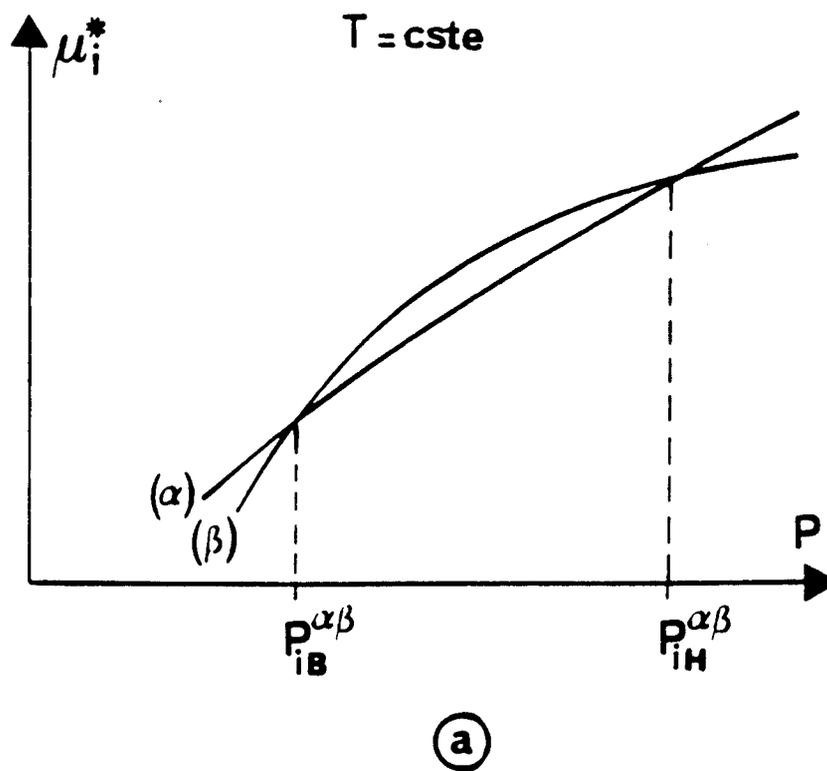
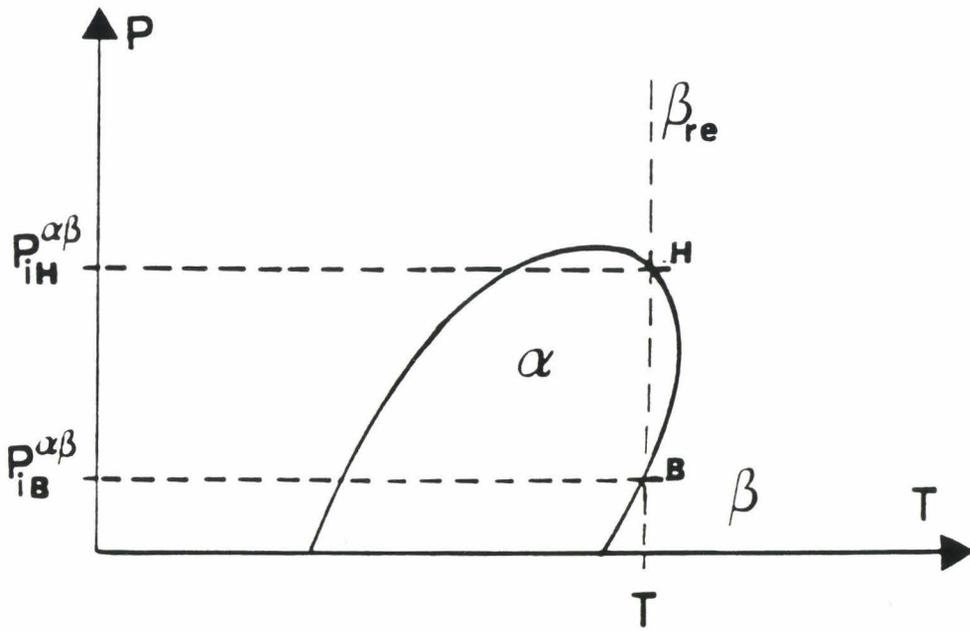


Fig. 1-a



(b)

Fig. 1-b

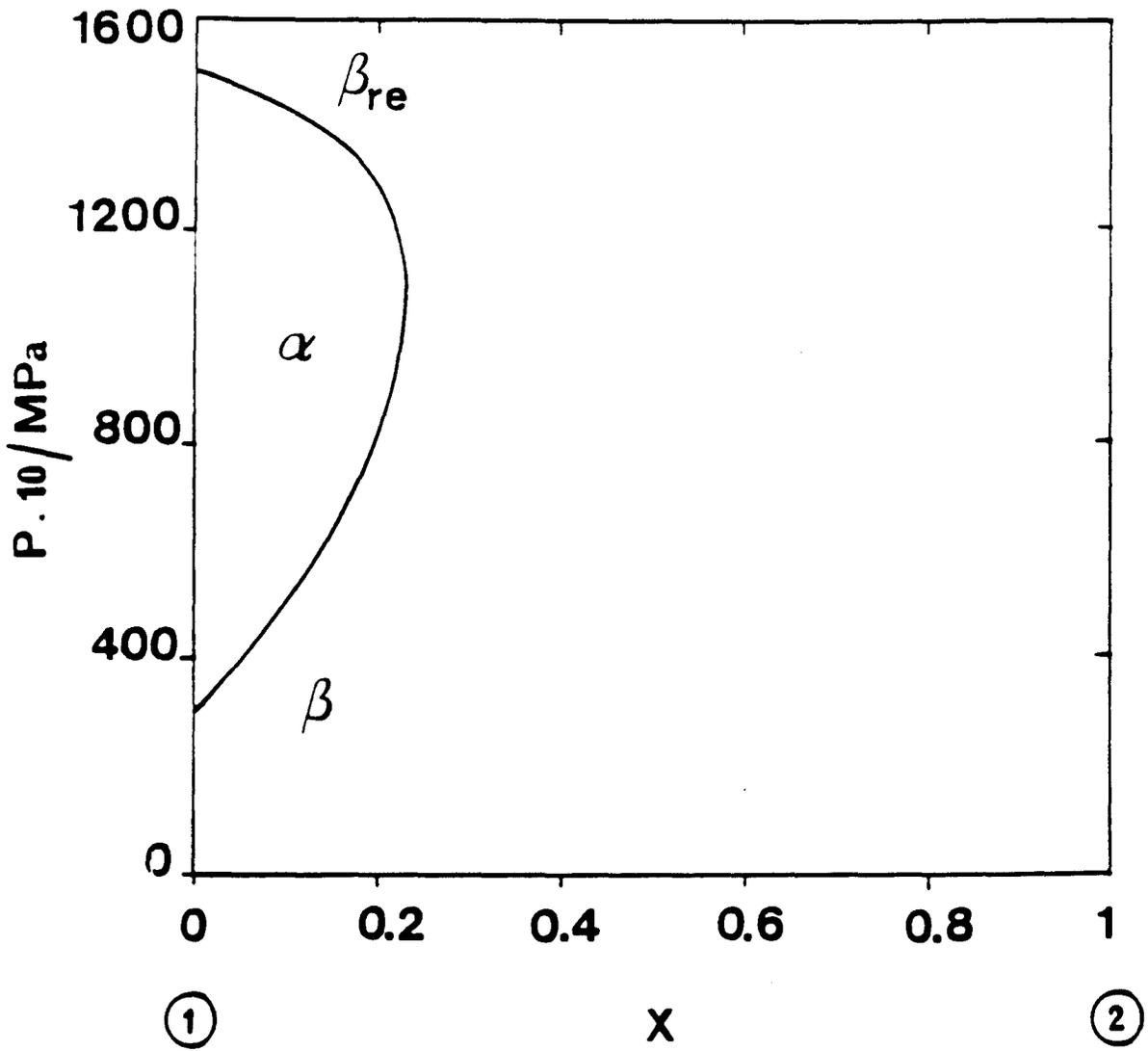
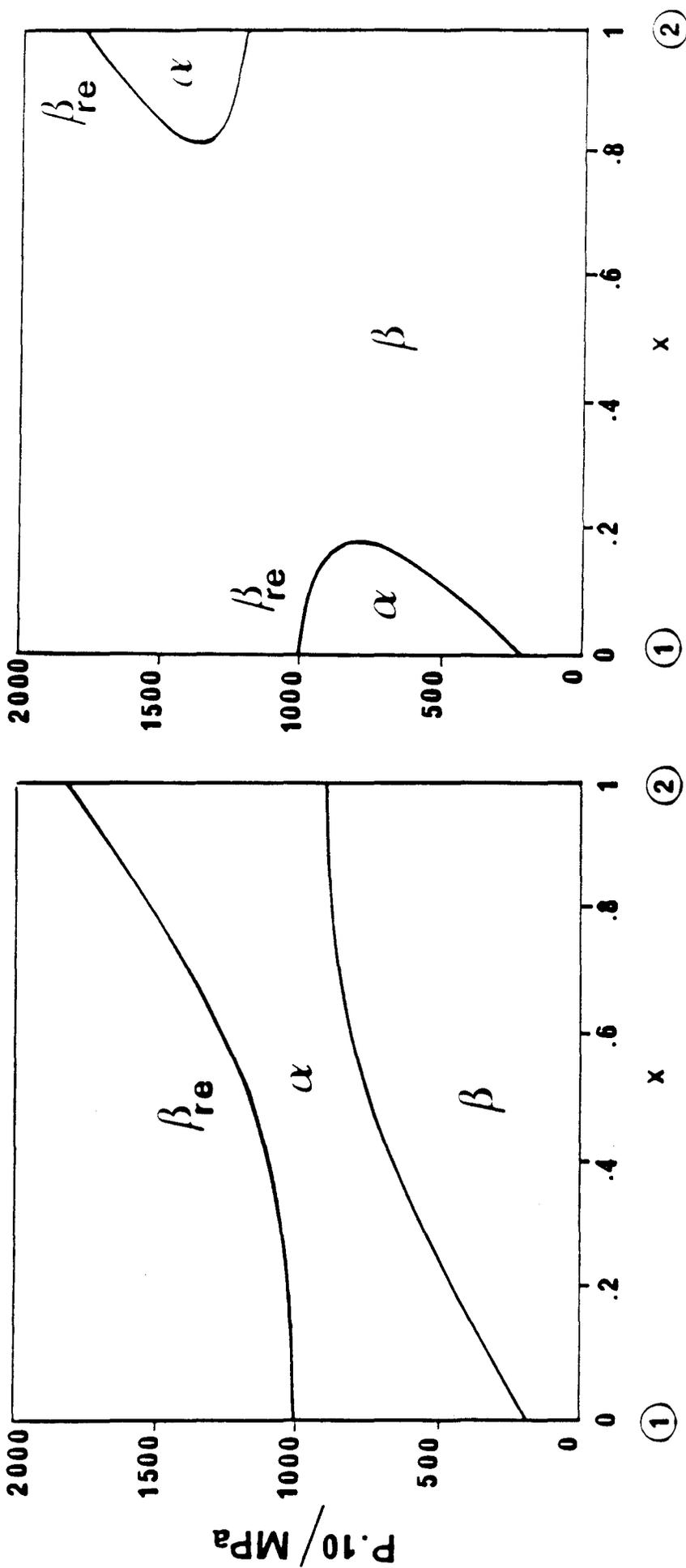


Fig. 2.



(a)

(b)

Fig. 3.

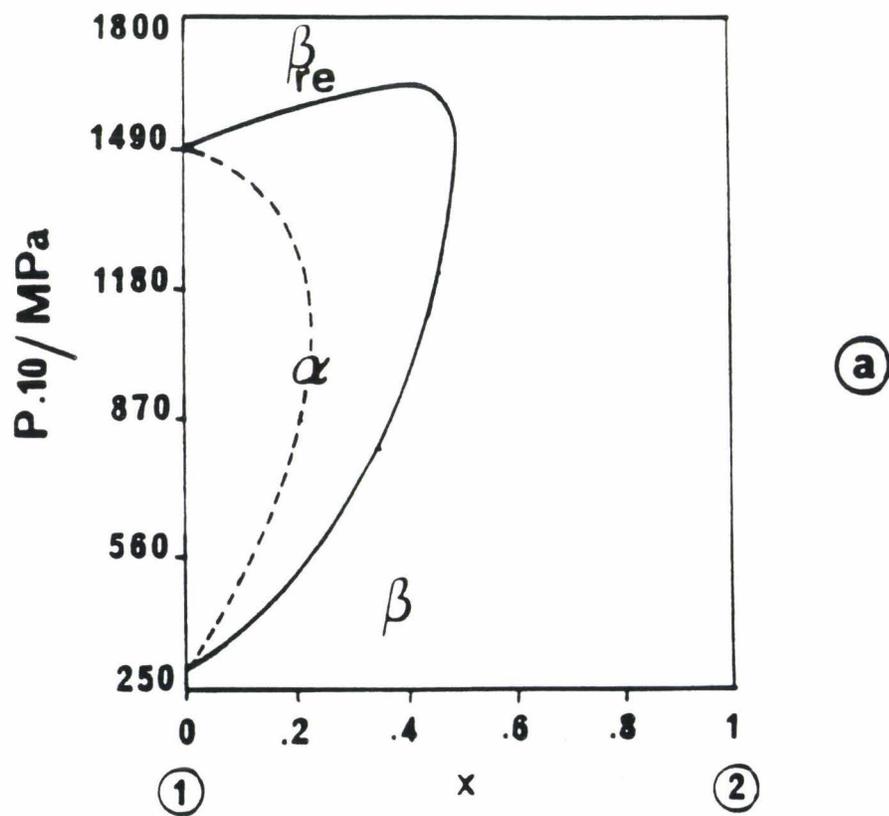


Fig. 4.

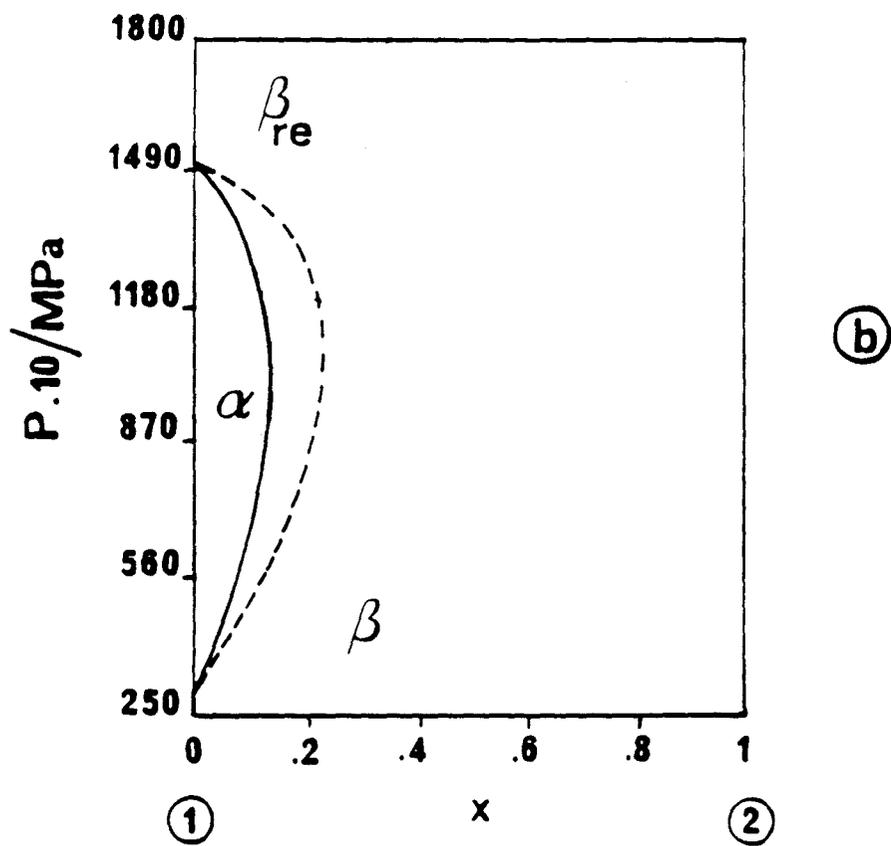


Fig. 4.

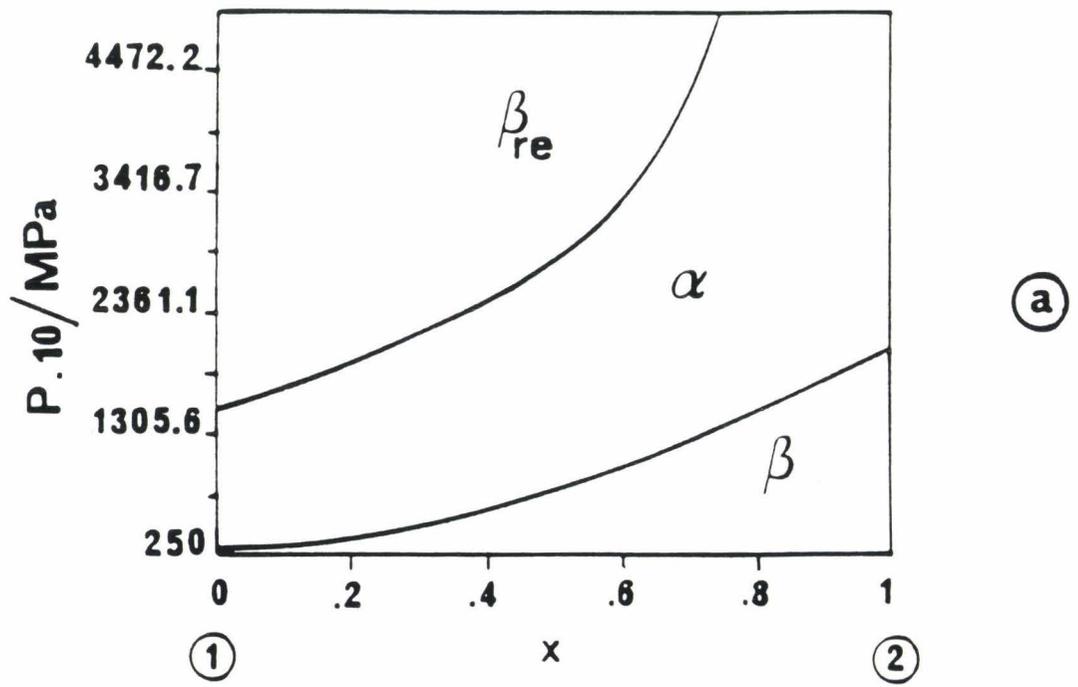


Fig. 5.

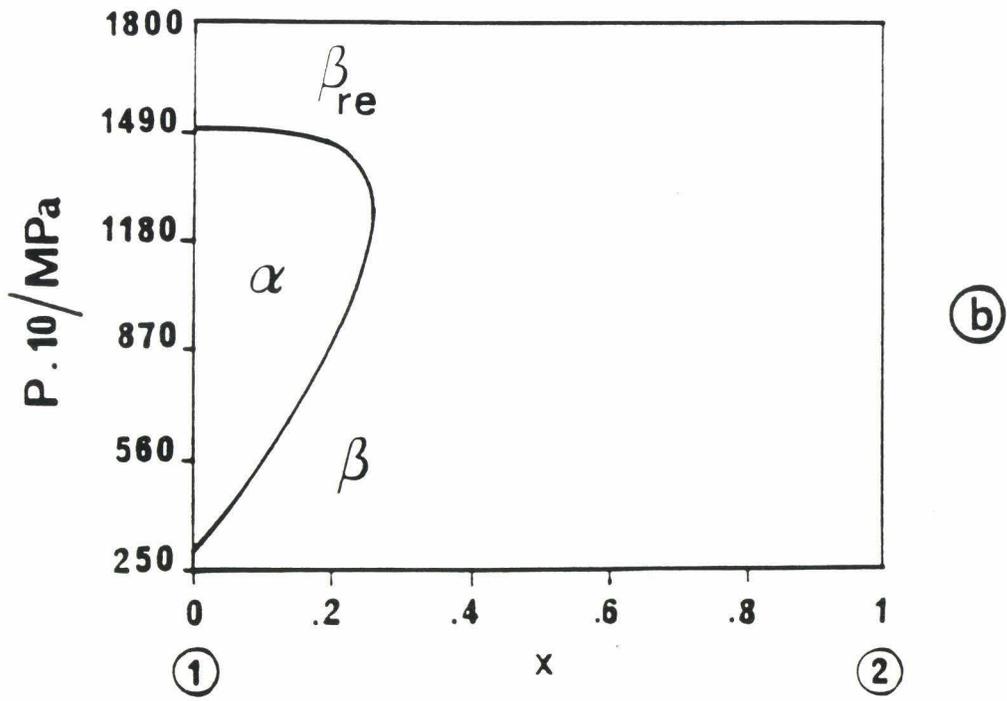
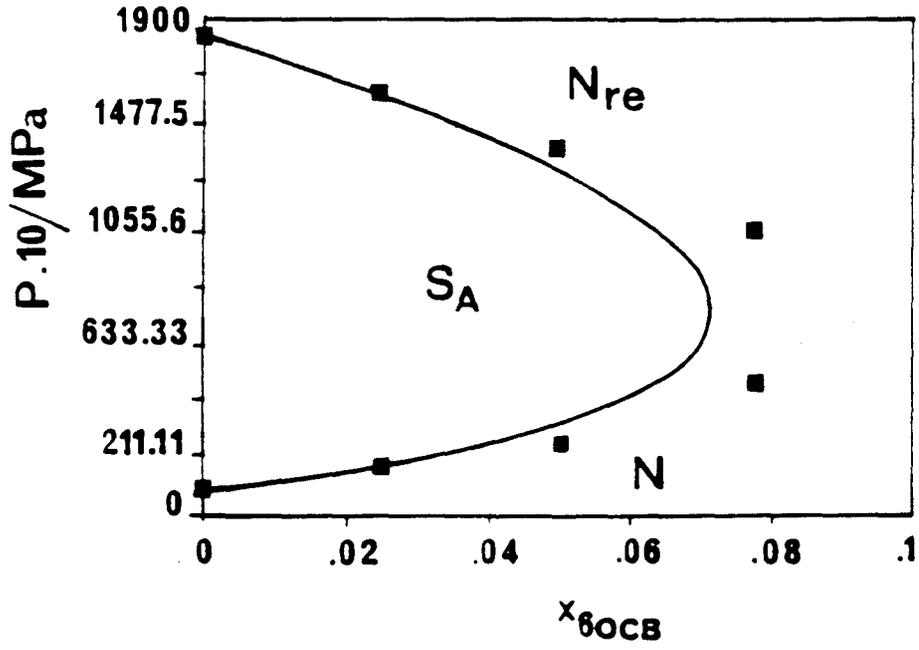
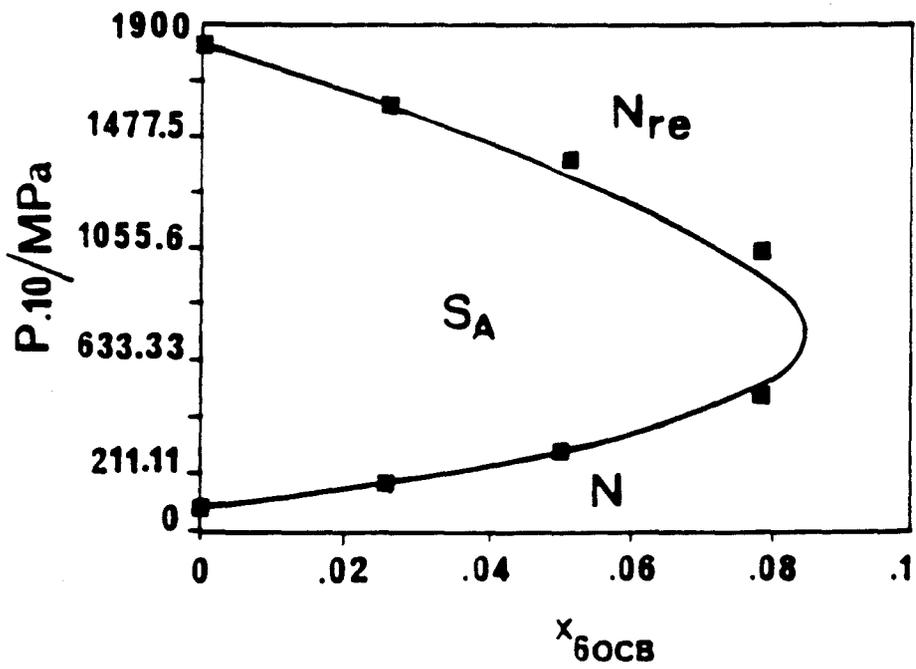


Fig. 5.



(a)



(b)

Fig. 6.

En dépit du rôle très important que peut jouer le paramètre pression dans la compréhension des comportements de phases, peu d'études de ce type ont été entreprises dans le cas des mésogènes.

Une première approche, théorique, a concerné la prédiction des allures des courbes d'équilibre dans les diagrammes de phase isothermes Pression-Composition de mélanges binaires. De nombreux types de diagrammes P-x ont ainsi été déterminés en tenant compte de la nature parfaite ou non parfaite des solutions, et ont permis de prévoir des comportements eutectique, azéotropique et rentrant.

La seconde approche, expérimentale, concerne la mise en évidence de comportements critiques sous pression de séries de mésogènes chirales et polaires. Une première série chimique présentant la nouvelle phase TGB_A a été étudiée par analyse thermobarométrique isochore. Les diagrammes de phase Pression-Température obtenus ont permis de mettre en évidence, pour la première fois pour un corps pur, un point multicritique $S_C^* - S_A - TGB_A$ prédit précédemment par la théorie de Renn-Lubensky. Une seconde série chimique présentant des séquences de phase rentrantes a été étudiée par analyses piézothermique isotherme et thermomicroscopique isobare. Les résultats obtenus ont permis de déterminer la nature première ordre de la transition $N_{re} - S_{Ad}$ et permettent de prévoir un point multiple $S_{A1} - N_{re} - S_{Ad}$ de type multicritique dans les diagrammes de phase Pression-Température.

