

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 19 February 2013, At: 13:58

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954

Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Essai d'Interprétation des Diagrammes Binaires de Cristaux Plastiques

P. Cuvelier^{a b} & M. Warenghem^{a b}

^a Laboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires Unite associée au C.N.R.S. (U.A. 801)

^b Université des Sciences et Techniques de Lille I, 59655, Villeneuve, D'Ascq, Cédex, France

Version of record first published: 13 Dec 2006.

To cite this article: P. Cuvelier & M. Warenghem (1987): Essai d'Interprétation des Diagrammes Binaires de Cristaux Plastiques, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 148:1, 61-75

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948708071779>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable

for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Essai d'Interprétation des Diagrammes Binaires de Cristaux Plastiques[†]

P. CUVELIER et M. WARENGHEM

*Laboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires
Unité associée au C.N.R.S. (U.A. 801)
Université des Sciences et Techniques de Lille I
59655 - Villeneuve D'Ascq Cédex, France*

(Received June 30, 1986)

Un certain nombre de diagrammes binaires de cristaux plastiques comportent un fuseau d'équilibre à plusieurs extremums. Un développement de l'enthalpie d'excès est proposé; ses coefficients peuvent être discutés algébriquement dans le cas de deux enantiomères. A la lumière de cette discussion sont examinés quelques modèles de solutions binaires. Enfin des valeurs numériques des coefficients sont proposées pour rendre compte de plusieurs diagrammes expérimentaux.

[Some binary diagrams of plastic crystals have an equilibrium spindle with several extremums. To account for this fact, an expansion of the excess enthalpy is proposed; its coefficients can be algebraically discussed in the case of two optical isomers. Some models of binary solutions are confronted with this discussion. Numerical values for the coefficients are proposed to account for several experimental diagrams.]

1. INTRODUCTION

L'étude des mélanges de composés globulaires indique que ces substances possèdent une grande miscibilité dans la phase plastique. Parmi les quelques diagrammes de phase établis pour ces substances, certains ont un fuseau d'équilibre entre les phases plastique et liquide qui présente plusieurs extremums. Ainsi il en existe deux pour le mélange du 2,2 diméthylbutane avec le 2,3 diméthylbutane,¹ pour celui du 8 bromocamphre et de la camphoroxime² et trois pour celui du 2,2 diméthylbutane avec le cyclopentane.³ Un phénomène iden-

[†]Paper presented at the 11th International Liquid Crystal Conference, Berkeley, CA, 30 June–4 July, 1986.

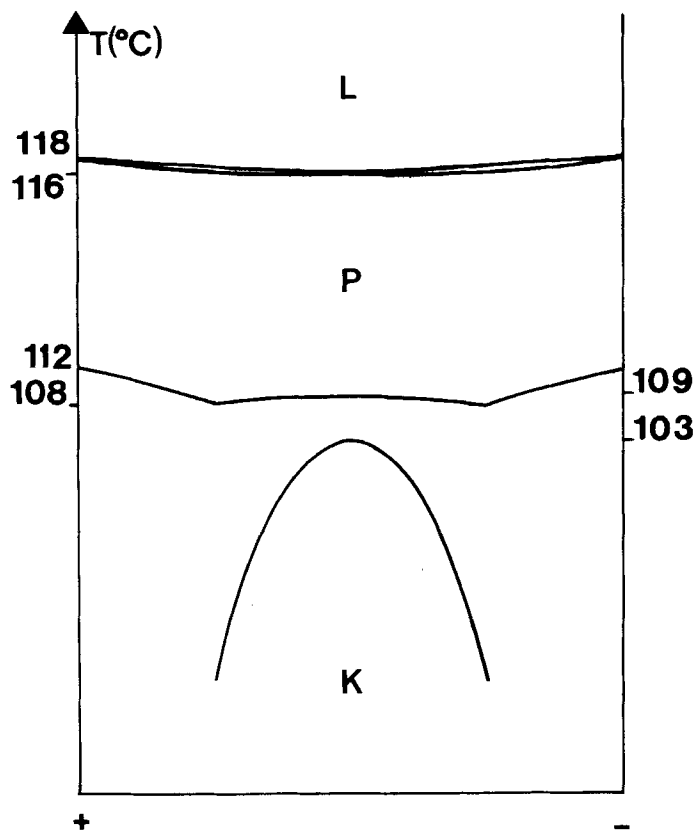


FIGURE 1 Diagramme de phase des camphoroximes énantiomères.

tique peut se produire pour la courbe d'équilibre solide-plastique^{2,4,5} (Figure 1) bien que le discernement soit parfois difficile entre minimum de fuseau et point eutectique.⁶

Le calcul théorique de ces fuseaux nécessite le choix d'une expression analytique des potentiels chimiques. Dans cet article, contrairement aux démarches habituelles, nous utilisons un développement de ces potentiels sans faire aucune hypothèse sur ses coefficients. Nous recherchons alors les conditions que doivent remplir ces derniers pour rendre compte de l'existence de plusieurs extremums. En corollaire nous montrons que certaines hypothèses actuelles sur ces coefficients ne satisfont pas à ces conditions.

2. CALCUL THEORIQUE

2.1. Mise en équation

Considérons le cas de deux substances (1 et 2) totalement solubles dans les phases de haute et basse température. Le fuseau d'équilibre entre les deux solutions h et b est déterminé par les équations de Schröder-Van Laar:

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

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

Notre étude se limite à chercher le nombre d'extremums de ces fuseaux. D'après le théorème de Gibbs-Konovalov, pour qu'un fuseau d'équilibre entre deux solutions présente un extremum, il faut et il suffit que les solutions correspondantes deviennent équititres. Le nombre d'extremums d'un fuseau est donc donné par le nombre de racines des équations (1) dans lesquelles les titres des deux solutions sont rendues égales, soient:

$$x_i^h = x_i^b = x_i \quad (2)$$

Par ailleurs, les potentiels chimiques d'excès μ_i^E sont calculables à partir de l'enthalpie libre d'excès G^E . Il a paru nécessaire de développer cette enthalpie au second ordre; toutefois, comme nous le verrons, la discussion algébrique ne peut être menée à terme que si l'on se restreint à une expression symétrique en x_1 et x_2 , telle que:

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

Il faut donc chercher le nombre de solutions des équations:

$$\frac{L_i}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i} \right] = \frac{\alpha}{RT} (1 - x_i)^2 + \frac{\alpha\beta}{R^2 T^2} x_i (1 - x_i) (2 - 3x_i) \quad (4)$$

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

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

$$\frac{\alpha}{RT} \left(\frac{1}{2} + X \right)^2 + \frac{\alpha\beta}{R^2 T^2} \left[-3X^4 - 2X^3 + \frac{X^2}{2} + \frac{X}{2} + \frac{1}{16} \right] = \frac{L_1}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (5a)$$

$$\frac{\alpha}{RT} \left(\frac{1}{2} - X \right)^2 + \frac{\alpha\beta}{R^2 T^2} \left[-3X^4 + 2X^3 + \frac{X^2}{2} - \frac{X}{2} + \frac{1}{16} \right] = \frac{L_2}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (5b)$$

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

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

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

2.2. Discussion des équations dans le cas de deux énantiomères

La discussion de ce système est menée à partir des racines de la seconde équation (6b). Elles doivent, d'une part, être solutions de l'équation (6a) et, d'autre part, être réelles et avoir un sens physique (c'est-à-dire $0 < x_i < 1$; $T > 0$).

Pour que ces racines s'expriment de manière simple et que la discussion algébrique soit possible on se limitera au cas de deux énantiomères ($T_1 = T_2 = T_0$; $L_1 = L_2 = L_0$). L'équation (6b) admet alors les trois racines suivantes:

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

—les deux solutions:

$$X_L = \pm \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{RT_L}{2\beta}} \quad (7)$$

correspondant à des extremums latéraux, pour une température T_L .

a) Les solutions doivent vérifier la première équation (6a) du système, ce qui entraîne:

—pour l'extremum central:

$$\frac{R}{6\alpha\beta} \left[\frac{2L_0}{T_0} T_c^2 - 2L_0 T_c \right] + \frac{1}{48} + \frac{RT_c}{12\beta} = 0 \quad (8)$$

d'où l'on déduit la température T_c

$$T_c = \frac{T_0}{2} \left[\left(1 - \frac{\alpha}{4L_0} \right) \pm \sqrt{\left(1 - \frac{\alpha}{4L_0} \right)^2 - \frac{\alpha\beta}{4L_0RT_0}} \right] \quad (9)$$

—pour les extremums latéraux:

$$\frac{R}{6\alpha\beta} \left[\frac{2L_0}{T_0} T_L^2 - 2L_0 T_L \right] + \frac{1}{48} + \frac{RT_L}{12\beta} - \frac{1}{3} \left(\frac{1}{4} + \frac{RT_L}{2\beta} \right)^2 = 0 \quad (10)$$

ce qui donne:

$$T_L = \frac{T_0}{1 - \frac{\alpha RT_0}{4L_0\beta}} \quad (11)$$

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

$$0 < X_L^2 < \frac{1}{4}, \quad \text{soit} \quad -\frac{1}{4} < \frac{RT_L}{2\beta} < 0 \quad (12)$$

Une première conséquence est que β doit toujours être négatif:

$$\beta < 0 \quad (13)$$

Il faut également:

$$T_L < -\frac{\beta}{2R} \quad (14)$$

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

1) T_L doit être positif et satisfaire à l'inégalité (14). Compte tenu de (11), ceci est réalisé pour:

$$\frac{\alpha}{4L_0} > \frac{\beta}{RT_0} + 2 \quad (15)$$

et conduit à exclure les parties hachurées de la Figure 2.

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

$$\left(1 - \frac{\alpha}{4L_0}\right)^2 - \frac{\alpha\beta}{4L_0RT_0} > 0 \quad (16)$$

Cette condition est vérifiée si la précédente l'est. Par ailleurs, au moins l'une des deux valeurs de T_c données par (9) est toujours positive.

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

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

$$\frac{\partial^2 G^E}{\partial X^2} = -\frac{RT}{\left(\frac{1}{4} - X^2\right)} = -2\alpha - \frac{\alpha\beta}{RT}(1 - 12X^2) \quad (17)$$

soit encore:

$$R^2T^2 - 2\alpha RT\left(\frac{1}{4} - X^2\right) - \alpha\beta\left(\frac{1}{4} - X^2\right)(1 - 12X^2) = 0 \quad (18)$$

Pour une concentration X_L donnée par (7), les température de démixtion correspondantes sont racines de l'équation:

$$T^2 + \frac{\alpha T_L}{\beta} T - \frac{\alpha T_L}{R} \left(1 + \frac{3RT_L}{\beta}\right) = 0 \quad (19)$$

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

$$T_L^2 + \frac{\alpha}{\beta} T_L^2 - \frac{\alpha T_L}{R} \left(1 + \frac{3RT_L}{\beta} \right) > 0 \quad (20)$$

c'est-à-dire:

$$T_L \left(1 - 2 \frac{\alpha}{\beta} \right) - \frac{\alpha}{R} > 0 \quad (21)$$

soit encore, compte tenu de (11):

$$\beta \left(T_0 - \frac{\alpha}{R} \right) - \alpha T_0 \left(2 - \frac{\alpha}{4L_0} \right) < 0 \quad (22)$$

Pour une valeur fixe de β , cette dernière inégalité est vérifiée pour les valeurs de α comprises entre les zéros du polynôme du 1^{er} membre en α . Sont à exclure les régions en grisé de la Figure 2, où l'on a distingué les deux éventualités suivantes:

$$RT_0 < 8L_0: \text{ Figure 2a}$$

$$RT_0 > 8L_0: \text{ Figure 2b}$$

2) Il faut enfin que les fuseaux d'équilibre ne rencontrent pas la courbe de démixtion. Or l'équation (18) qui la définit n'a pas toujours de racines réelles en T pour un titre X donné. En considérant la somme des racines (réelles ou imaginaires) de l'équation (19), égale à $-\alpha T_L/\beta$ et en estimant que la température T_L des extremums latéraux doit être à peine plus petite que la somme et nettement plus grande que la demi somme, on peut fixer une frontière approximative (Figure 2) qui est intermédiaire entre $\beta < \alpha$ et $\beta < -\alpha/2$.

2.3. Conséquences

On peut distinguer sur la Figure 2, la zone où sont satisfaites simultanément les inégalités (13), (15) et (22). Quand les valeurs de α et β appartiennent à cette région et sous réserve de la restriction du paragraphe précédent (2.2. d.2), les fuseaux d'équilibre présentent trois extremums. On peut dès lors déterminer quels sont les modèles mathématiques de solutions binaires qui ne peuvent rendre compte de l'existence de plusieurs extremums.

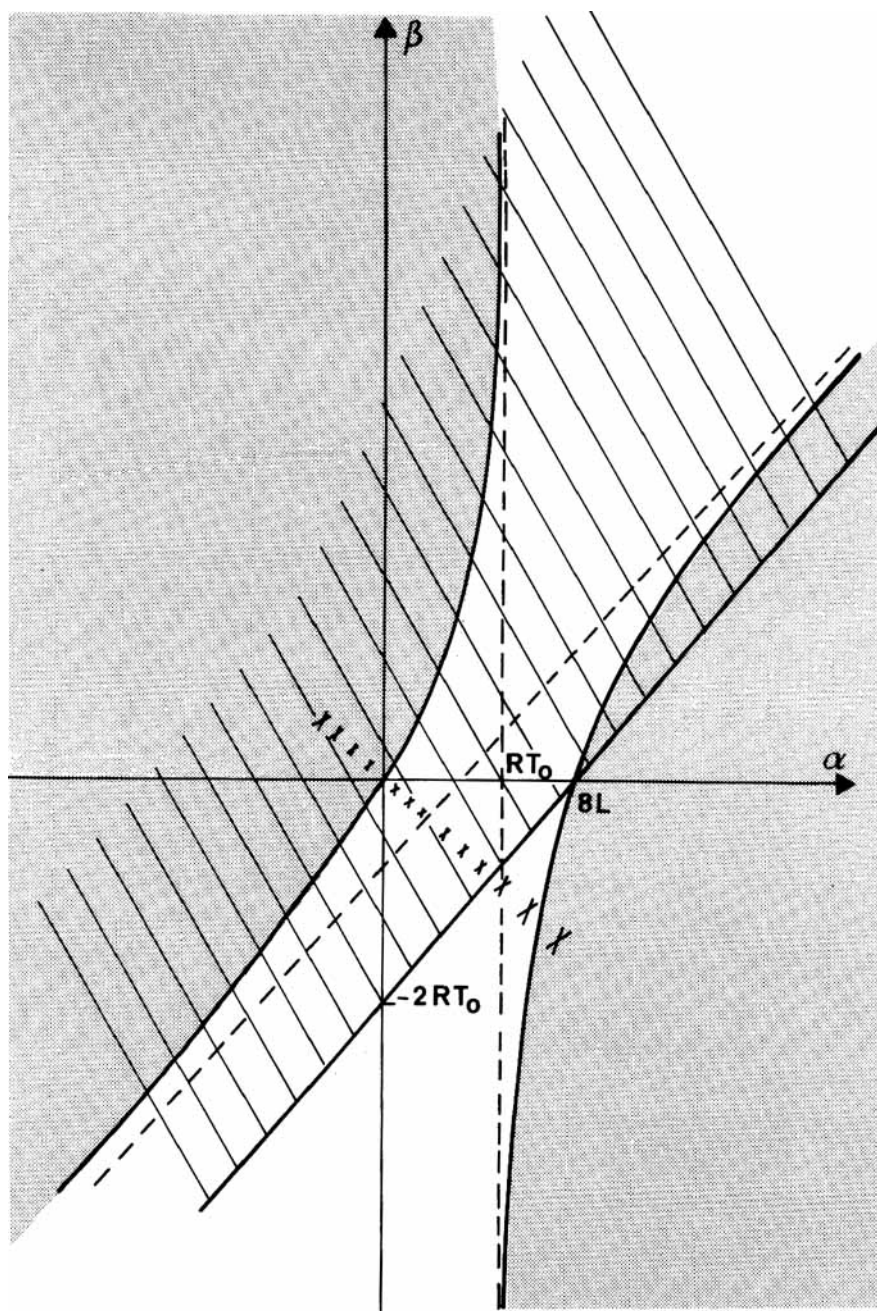


FIGURE 2 Discussion graphique des valeurs de α et β permettant l'existence de trois extremums. (a) si $RT_0 < 8L_0$ (b) si $RT_0 > 8L_0$.

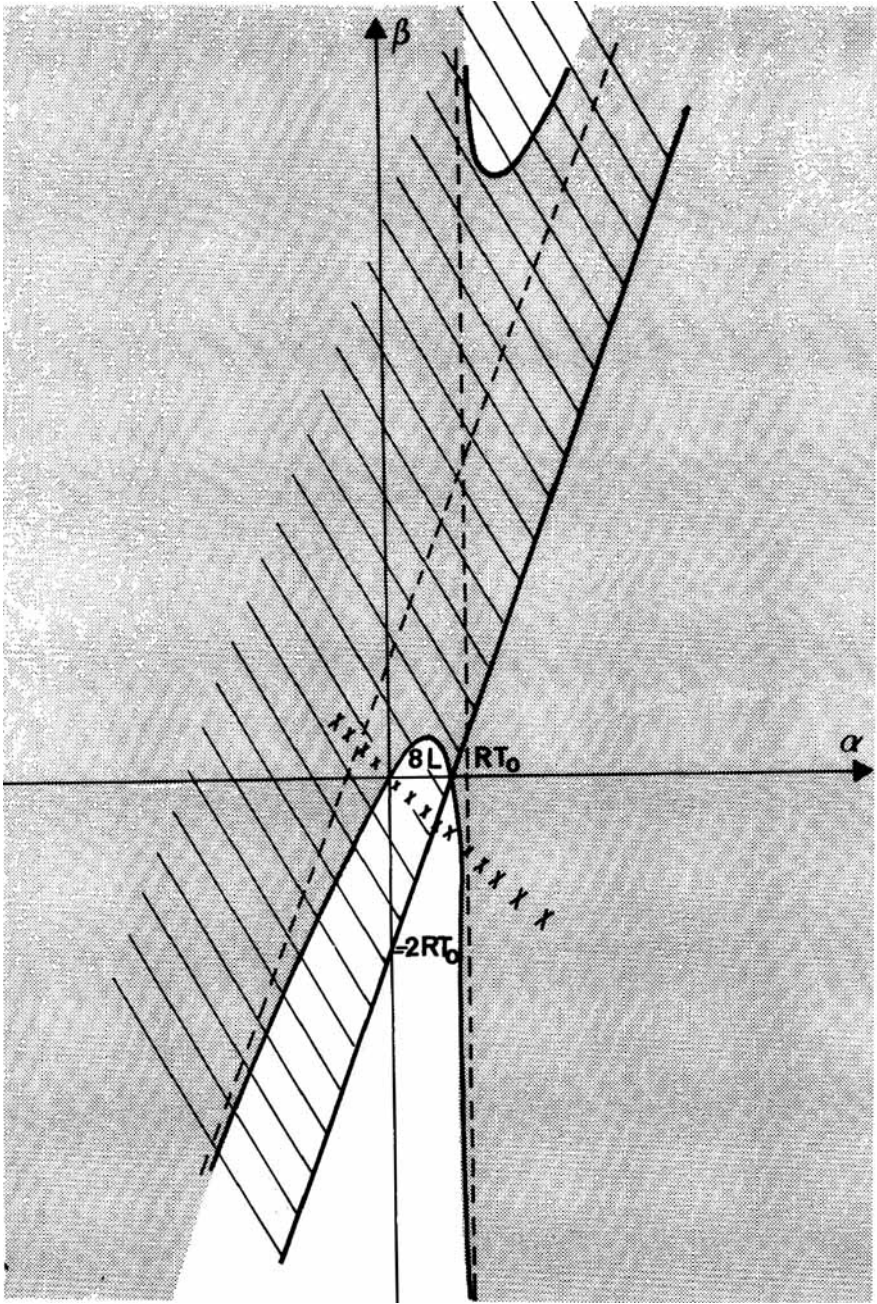


FIGURE 2 (continued).

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

$$H^E = G^E = \alpha x_1 x_2 \quad (23)$$

ne peut convenir.

Un modèle plus affiné, qui ne se contente pas de cette approximation, dite approximation zéro, utilise pour l'énergie le développement de Kirkwood.⁷ Elle donne une enthalpie libre de la forme:

$$G^E = zw x_1 x_2 - z \frac{w^2}{RT} x_1^2 x_2^2 \quad (24)$$

w étant une énergie de mélange et z le nombre de proches voisins de chaque molécule. Avec nos notations, cela conduit à un rapport $\alpha/\beta = -z$. Quel que soit le système cristallin, la valeur z (≥ 6) fait que la quantité $(-\alpha/\beta)$ dépasse nettement la limite approximative de 2 mentionnée au paragraphe (2.2. d.2). Ce développement ne permet donc pas l'existence de plusieurs extremums pour le fuseau d'équilibre.

Une théorie comme celle de Münster⁸ qui prend en compte les phénomènes d'ordre—désordre devrait convenir à des mélanges de cristaux plastiques. Elle aboutit à une enthalpie libre de la forme:

$$G^E = zw x_1 x_2 - \frac{zw}{RT} \left(w + \frac{w'}{4} \right) x_1^2 x_2^2 - \frac{zw'}{4RT} \left(w + \frac{w'}{4} \right) x_1^3 x_2 \quad (25)$$

w étant une énergie de mélange et w' une énergie d'orientation. Il apparaît ainsi deux paramètres indépendants w et w' et, comme dans la forme que nous avons utilisée, cela devrait permettre d'interpréter l'existence de plusieurs extremums, ainsi que nous le vérifierons sur un exemple. Cet exemple est traité numériquement, car la discussion algébrique complète des équations (4) n'est pas possible avec une telle expression non symétrique en x_1 et x_2 .

Cette restriction à une forme symétrique constitue une des limites de la présente étude. Une autre limite est que la discussion algébrique n'est réalisable que dans le cas d'énantiomères. En effet, dans le cas contraire, les températures et enthalpies de transition sont différentes pour l'un et l'autre corps, et le terme suivant:

$$\left(\frac{L_2}{T_1} - \frac{L_1}{T_1} \right) T^2 - (L_2 - L_1) T$$

qui figure dans l'équation (6b), n'est plus nul. Néanmoins les résultats établis ici restent acceptables quand ce terme est proche de zéro.

Dans tous les cas, le calcul numérique des fuseaux d'équilibre est possible. Différents diagrammes calculés sont maintenant confrontés à des diagrammes expérimentaux.

3. COMPARAISON AVEC DES DIAGRAMMES DE PHASE EXPERIMENTAUX

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

3.1. Mélanges d'énantiomères

Pour optimiser les valeurs de α et β , on notera d'abord que leur rapport commande la valeur de T_L . En effet, de la formule (11) on déduit:

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{4L_0}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_L} \right) \quad (26)$$

Pour le mélange d'énantiomères de la camphoroxime, les données sont:⁹

$$T_0 = 385^\circ\text{K}; \quad T_L = 382^\circ\text{K}; \quad L_0 = 3200 \text{ cal/mole}$$

on en déduit:

$$\frac{\alpha}{\beta} = -0,13 \quad (27)$$

Il reste ensuite à déterminer séparément α et β pour obtenir la meilleure valeur de T_c ($T_c = 383^\circ\text{K}$)²

Les valeurs $\alpha = 314 \text{ cal/mole}$ et $\beta = -2400 \text{ cal/mole}$ donnent un extremum central à 383°K et le diagramme de phase calculé (Figure 3) est tout à fait comparable au diagramme expérimental (Figure 1). L'accord est un peu moins satisfaisant pour les énantiomères de camphre ($\alpha = 1100 \text{ cal/mole}$; $\beta = -940 \text{ cal/mol}$) et ceux de l'anhydride camphorique ($\alpha = 1920 \text{ cal/mole}$; $\beta = -1740 \text{ cal/mol}$) mais il faut remarquer que dans ces deux cas, il s'agit, non plus d'un fuseau d'équilibre plastique—liquide, mais d'un équilibre solide—plastique, pour lequel la solubilité dans la phase solide est encore sujette à discussion.⁶

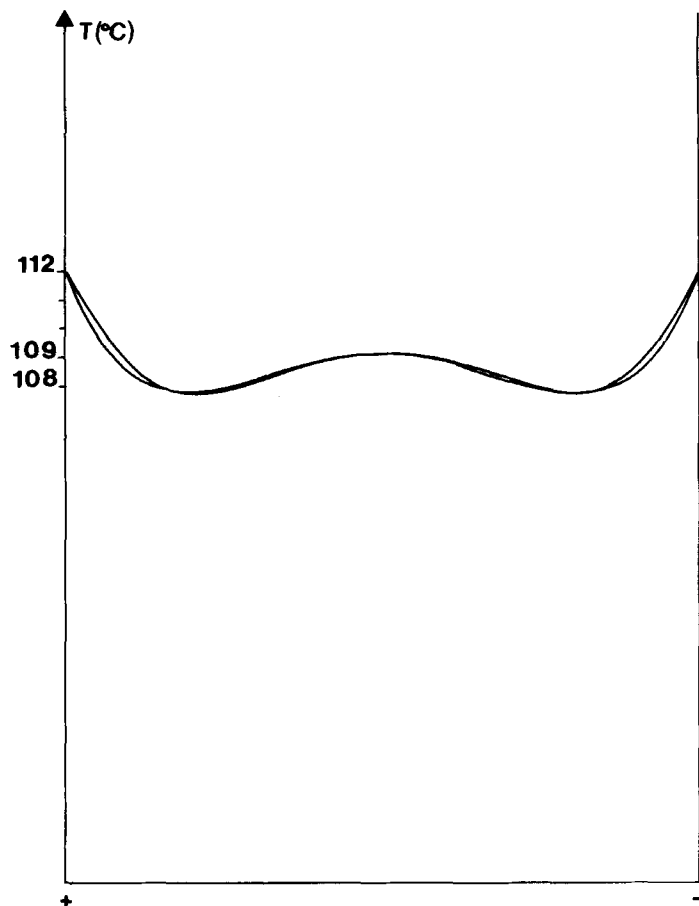


FIGURE 3 Diagramme de phase théorique des camphoroximes énantiomères.

3.2. Diagrammes dissymétriques

a) Le mélange du cyclobutane et du 2,2 diméthylbutane permet de bien tester la théorie en dépassant le cadre de deux énantiomères. Les données sont^{10,11}

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

On peut faire un calcul indicatif du rapport α/β avec les valeurs moyennes $T_0 = 178^\circ\text{K}$ et $L_0 = 200 \text{ cal/mole}$. Finalement les valeurs $\alpha = 550 \text{ cal/mole}$ et $\beta = -880 \text{ cal/mole}$ donnent un assez bon résultat (Figure 4).

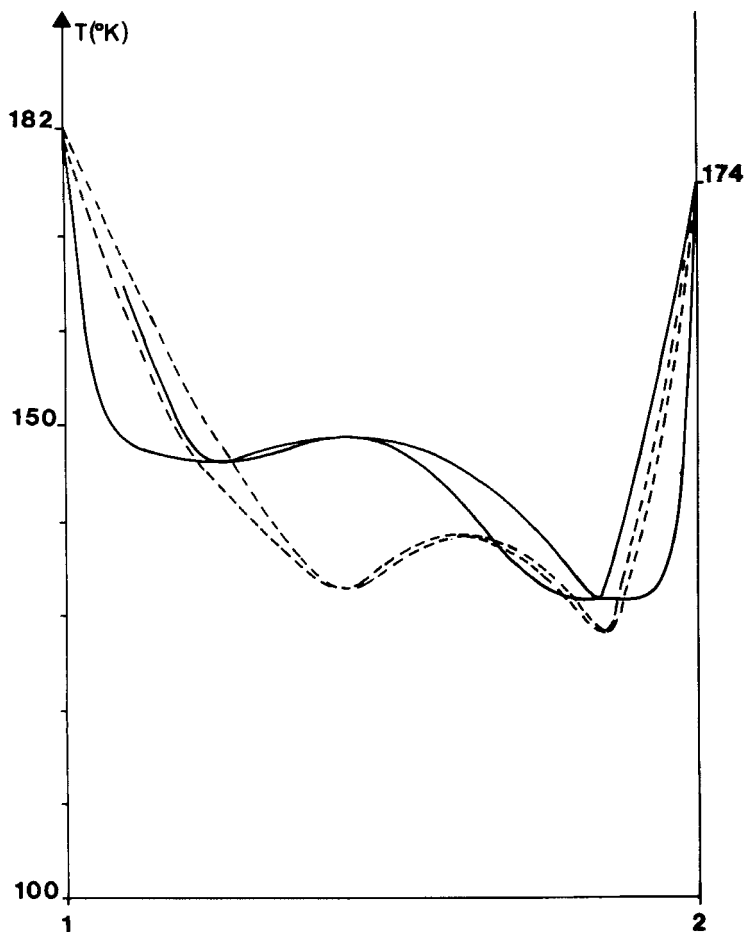


FIGURE 4 Diagramme de phase du mélange de cyclopentane et de 2,2 diméthylbutane. ---- Diagramme expérimental d'après³; — Diagramme théorique.

b) Le mélange du 2,3 diméthylbutane et du 2,2 diméthylbutane donne lieu à deux extremums. Bien que les températures et enthalpies de transition soient très différentes pour chacun des corps ($T_1 = 145^\circ\text{K}$; $T_2 = 174^\circ\text{K}$; $L_1 = 364$ cal/mole; $L_2 = 139$ cal/mol),^{10,11} il semblerait, après quelques essais numériques, qu'une forme symétrique de l'enthalpie d'excès telle que (3) n'autorise qu'un nombre impair d'extremums. Nous avons donc essayé la forme dissymétrique de Münster (25). Il est à noter que les effets d'ordre—désordre, pris en compte par l'auteur, ne concernent que l'un des constituants; on peut ici faire l'approximation que le 2,2 diméthylbutane (le moins

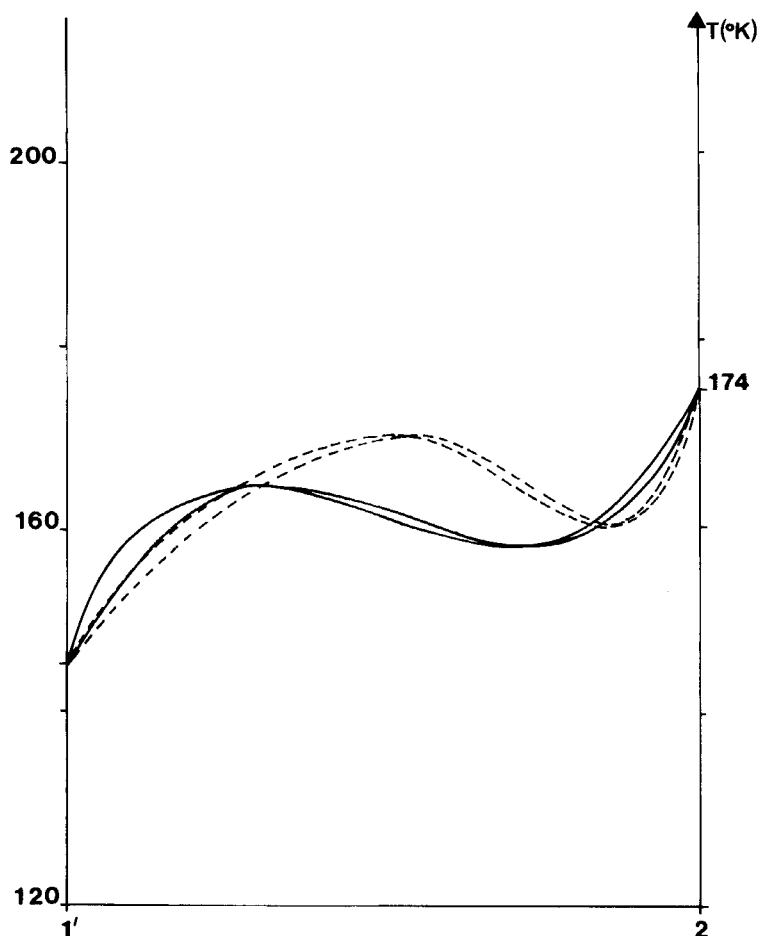


FIGURE 5 Diagramme de phase du mélange de 2,3 diméthylbutane et de 2,2 diméthylbutane. ----- Diagramme expérimental d'après¹; — Diagramme théorique.

fusible) est complètement ordonné à basse température. Pour les valeurs $w = 3\text{cal}$ et $w' = 390\text{cal}$, on obtient un diagramme qui n'est pas trop éloigné du diagramme expérimental (Figure 5).

4. CONCLUSIONS

Le présente étude constitue un travail préliminaire en ce sens qu'elle précise les conditions que doit respecter une enthalpie d'excès pour que le fuseau d'équilibre puisse présenter trois extremums. Une con-

séquence est qu'un modèle de solution régulière, même quelque peu affiné, ne semble pas suffisant pour représenter certains mélanges de cristaux plastiques; ce qui n'est peut être pas surprenant, étant donné que ces théories ignorent les phénomènes d'ordre—désordre orientationnel caractéristiques de ces substances. Il reste à donner aux coefficients α et β , que nous avons utilisés, leur signification physique. Une théorie, comme celle de Münster, qui les relie à des énergies de mélange et de désorientation, est sans doute une bonne approche, mais il faut l'étendre au cas où les deux constituants présentent des effets d'ordre-désordre.

Bibliographie

1. H. L. Fink, M. R. Cines, F. E. Frey et J. G. Aston, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1501 (1947).
2. P. Cuvelier et J. Billard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters*, **64**, 33 (1980).
3. J. G. Aston, B. Bolge, R. Trambarolo et H. Segall, *J. Chem. Phys.*, **22**, 460 (1954).
4. K. L. Schaffer et U. Wagner, *Z. Electrochem.*, **62**, 328 (1958).
5. C. C. Mjojo, *J.C.S. Faraday Trans. II*, **75**, 692 (1979).
6. P. Cuvelier, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **296**, 519 (1983).
7. J. C. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **6**, 70 (1938).
8. A. Munster, *Z. Phys. Chem.*, **196**, 106 (1959).
9. J. H. Adriani, *Z. Phys. Chem.*, **33**, 453 (1900).
10. L. A. K. Staveley, *Ann. Rev. Phys. Chim.*, **13**, 351 (1962).
11. J. E. Kilpatrick et K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1066 (1946).