

CHROM. 8778

## UTILISATION DES CRISTAUX LIQUIDES COMME PHASES STATIONNAIRES EN CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE

### I. THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS DE DÉCANE DANS LE 4,4'-DIHEXYLOXYAZOXYBENZÈNE

J. F. BOCQUET et C. POMMIER

Centre Scientifique et Polytechnique, Laboratoire de Chimie, Physique, ERA CNRS 456, 93206 Saint-Denis (France)

(Reçu le 12 juin 1975; manuscrit modifié reçu le 29 septembre 1975)

---

#### SUMMARY

*Use of liquid crystals as stationary phases in gas-liquid chromatography. I. Thermodynamic properties of solutions of decane in 4,4'-dihexyloxyazoxybenzene*

Partition isotherms and thermodynamic properties of decane dissolved in ordered and isotropic phases of 4,4'-dihexyloxyazoxybenzene have been determined from chromatographic data. The influence of the solute concentration on the clarification point and the pretransition temperature range of the liquid crystal is shown by chromatographic and calorimetric experiments.

---

#### INTRODUCTION

La chromatographie gaz-liquide, en plus de ses applications analytiques, permet d'étudier l'évolution des grandeurs thermodynamiques d'un système soluté-solvant. Le grand avantage de cette technique, par rapport aux méthodes statiques, réside dans l'obtention de ces grandeurs à "dilution infinie". Dans ces conditions, la dissolution de soluté n'entraîne pas de modification de la structure du solvant. Cette remarque est particulièrement importante lorsque l'on considère un solvant liquide partiellement ordonné, comme par exemple la phase nématique d'un cristal liquide.

L'utilisation des cristaux liquides comme phase liquide en chromatographie en phase gazeuse s'est révélée particulièrement intéressante du point de vue analytique<sup>1-3</sup>. D'autre part, plusieurs auteurs<sup>4-6</sup> ont déterminé les grandeurs thermodynamiques d'excès, à savoir  $\bar{G}_2^{ex}$ ,  $\bar{H}_2^{ex}$ ,  $\bar{S}_2^{ex}$ , associées à la dissolution à dilution infinie de nombreux solutés dans différentes mésophases. De plus, le degré d'ordre  $S$  peut être relié au coefficient d'activité à dilution infinie<sup>7</sup>.

Le but de ce travail est d'étudier le comportement d'un soluté de structure simple (alcane) dans les phases nématiques et isotropes d'un cristal liquide, à dilution finie.

Nous avons déterminé les isothermes de distribution, à l'aide de la technique chromatographique, d'une part par l'étude de la déformation des pics, d'autre part à l'aide de la méthode échelon-impulsion. Par ailleurs, nous avons pu comparer les résultats ainsi obtenus à quelques résultats de mesures calorimétriques. Ces études ont porté sur le système 4,4'-dihexyloxyazoxybenzène (DHAB)-décane. Ce choix a été effectué pour trois raisons principales:

(a) la possibilité de corroborer certains de nos résultats avec ceux existants dans la littérature<sup>6</sup>;

(b) l'utilisation d'un cristal liquide présentant, à la température de clarification, une pression de vapeur suffisamment faible pour éviter des entraînements de solvant le long de la colonne chromatographique (Ceci ne semble pas être le cas pour des homologues du DHAB de masse moléculaire plus faible<sup>8</sup>);

(c) l'utilisation d'un soluté non polaire de structure simple et ayant un temps de rétention relativement court dans les conditions expérimentales de cette étude.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### *Produits*

Le décane utilisé, substance étalon pour la chromatographie, était un produit de Carlo Erba (Milan, Italie). Le dihexyloxyazoxybenzène (Merck, Darmstadt, Allemagne Fédérale) était recristallisé trois fois dans l'éthanol. La température de clarification, déterminée au microscope polarisant, était de 128.4 °C (valeur donnée dans la littérature<sup>6</sup>: 128.2 °C).

### *Chromatographie*

Le chromatographe utilisé était un appareil Girdel 3000 (Suresnes, France) dans lequel le four à air a été remplacé par un bain d'huile thermostaté. L'erreur absolue maximale sur la température était de 0.1 °C.

Pour la mise en oeuvre de la méthode échelon-impulsion<sup>9</sup>, le gaz vecteur (hélium) était chargé d'une concentration constante de décane dans un saturateur préalablement équilibré placé dans un thermostat indépendant dont la température est réglée à  $\pm 0.1$  °C. La mise en équilibre de l'échelon était d'environ trois heures.

Le détecteur utilisé était un catharomètre à filament de tungstène dont la réponse vis à vis du décane était linéaire dans le domaine de concentration étudié.

Les colonnes étaient des tubes en acier inoxydable d'une longueur de 2 m et de 2 mm de diamètre intérieur. Elles étaient remplies de Chromosorb W AW DMCS (60-80 mesh) imprégné par 15% en poids de DHAB.

### *Calorimétrie*

Le calorimètre utilisé était un appareil M.C.B. (Arion, Grenoble, France), fonctionnant sur le principe de l'analyse thermique différentielle. Les mélanges DHAB-décane sont préparés par pesée dans les cellules de mesure. Celles-ci sont fermées hermétiquement. Elles sont chauffées, agitées et refroidies trois fois pour obtenir un mélange homogène puis placées dans le calorimètre. La vitesse de chauffage est de 0.5 °C/min. Il est effectué trois cycles entre 90 et 145 °C pour chaque échantillon.

## RÉSULTATS

*Détermination des isothermes de distribution*

La Fig. 1 (courbes 1-4) présente la déformation des pics chromatographiques d'éluion à différentes températures pour des injections de quantités constantes de décane ( $7 \mu\text{l}$  de liquide).

Le signal enregistré jusqu'à une température de  $121.1^\circ\text{C}$  est caractéristique de la manifestation d'un effet d'isotherme non linéaire (pic 1, Fig. 1). Pour des températures comprises entre  $121.1$  et  $128.4^\circ\text{C}$  (température de clarification du DHAB) le pic présente un front avant déformé tout en gardant un front arrière raide (pics 2 et 3, Fig. 1). Le point d'inflexion A à partir duquel on constate la déformation correspond à une concentration de soluté dans la phase gazeuse, qui diminue lorsque la température croît. Pour le pic 2 cette concentration est proche de la concentration maximale du soluté dans la phase gazeuse en sortie de colonne. A une température de  $105^\circ\text{C}$  (pic 1, Fig. 1), le point A ne serait visible que pour des injections plus importantes de soluté.

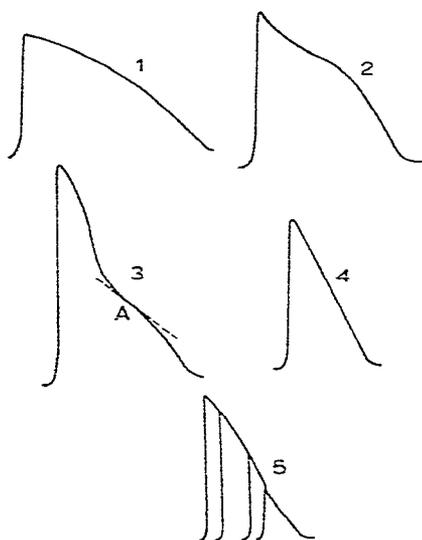


Fig. 1. Forme des pics d'éluion du décane ( $7 \mu\text{l}$ ) sur DHAB. Températures: (1),  $105.1^\circ\text{C}$ ; (2),  $121.1^\circ\text{C}$ ; (3),  $124.1^\circ\text{C}$ ; (4),  $133.6^\circ\text{C}$ ; (5),  $124.4^\circ\text{C}$ .

Pour des températures supérieures à  $128^\circ\text{C}$ , c'est-à-dire lorsque le solvant est en phase isotrope, les pics ne présentent plus de déformation sur le front avant (pic 4, Fig. 1), mais toujours un front arrière raide.

A côté de l'effet isotherme, une autre cause de déformation des pics chromatographiques peut être l'effet de sorption. Cependant à une température donnée, soit inférieure, soit supérieure à la température de clarification du DHAB ( $128.4^\circ\text{C}$ ) les pics enregistrés, pour des quantités croissantes de soluté injecté, ont leurs fronts avant parfaitement superposables (pics 5, Fig. 1). Par ailleurs les déformations dues à l'effet de sorption se produisent généralement dans le sens opposé à celui observé sur les pics de la Fig. 1. Dans ces conditions, il est vraisemblable que l'effet de sorption est

faible et que la déformation du pic par rapport à une courbe gaussienne est due essentiellement à l'effet d'isotherme.

On peut donc déterminer l'isotherme de distribution du décane dans le DHAB à partir de l'allure du front avant du pic<sup>10</sup>. Nous avons cependant voulu confirmer les résultats ainsi obtenus, par une détermination plus directe de l'isotherme, à l'aide de la méthode échelon-impulsion.

*Méthode planimétrique.* Dans cette méthode, la concentration de soluté en phase gazeuse  $C_{gaz}$  en chaque point du front du pic est calculée à partir de la constante d'étalonnage du détecteur. La concentration correspondante du soluté en phase liquide  $C_{liq}$  est donnée par l'expression:

$$C_{liq} = \frac{1}{m} \int_0^{C_{gaz}} V_{C_{gaz}} \cdot dC_{gaz} \quad (1)$$

où  $m$  est la masse de solvant dans la colonne,  $V_{C_{gaz}}$  le volume de rétention net pour une concentration  $C_{gaz}$  du soluté dans la phase gazeuse. Les isothermes ainsi obtenues sont présentées sur la Fig. 2.

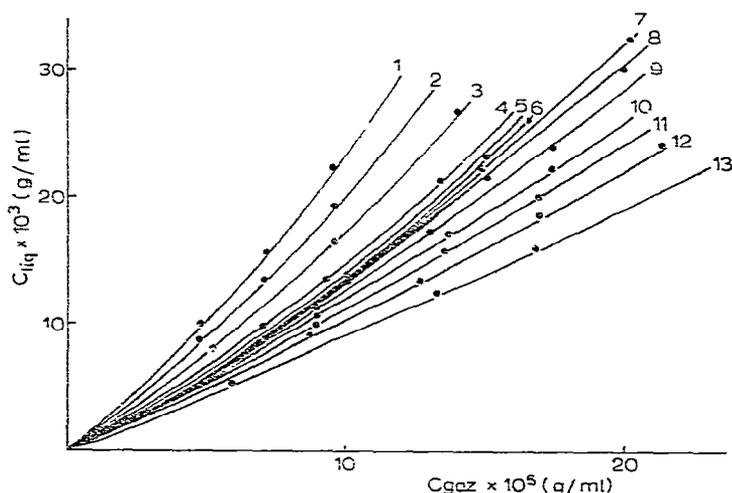


Fig. 2. Isothermes de distribution du décane dans le DHAB: —, à partir du profil des pics; ●, par la méthode échelon-impulsion. Températures: (1), 100 °C; (2), 105.1 °C; (3), 110 °C; (4) 116.8 °C; (5), 118.8 °C; (6), 121.1 °C; (7), 124.4 °C; (8), 126.3 °C; (9), 128.4 °C; (10), 130.6 °C; (11), 133.6 °C; (12), 136.3 °C; (13), 141.8 °C.

*Méthode échelon-impulsion.* La Fig. 3 montre la variation du volume de rétention du décane  $V_R$  en fonction de la température pour diverses concentrations de soluté en phase gazeuse. La mesure du temps de rétention d'une impulsion (injection de 1  $\mu$ l de décane vapeur) sur un échelon de décane de concentration connue, permet de calculer<sup>9</sup> le facteur de capacité généralisé  $k'$ :

$$k' = \left( \frac{\partial C_{liq}}{\partial C_{gaz}} \right)_P \quad (2)$$

L'isotherme  $C_{liq} = f(C_{gaz})$  est alors obtenue par lissage polynomial des valeurs de  $k'$

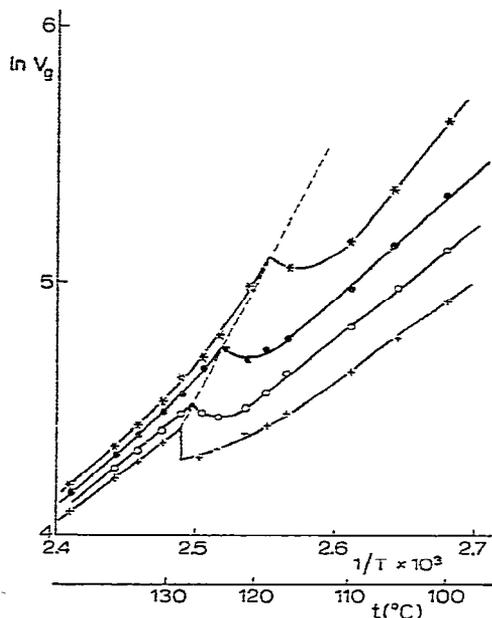


Fig. 3.  $\ln V_g = f(1/T)$  pour différentes concentrations de décane dans la phase gazeuse.  $V_g$  = volume de rétention du décane. +, dilution infinie; O,  $4.50 \cdot 10^{-5}$  g/ml; ⊗,  $8.95 \cdot 10^{-5}$  g/ml; \*,  $13.55 \cdot 10^{-5}$  g/ml.

calculées pour différentes valeurs de  $C_{\text{gaz}}$ , puis par intégration de l'équation obtenue. Les isothermes ont été déterminées à l'aide de cinq points expérimentaux pour les deux domaines de température 100–110 °C et 130–141.8 °C et à l'aide de huit points expérimentaux pour le domaine 110–130 °C. La concentration maximale en décane dans le gaz vecteur ( $13.55 \cdot 10^{-5}$  g/ml) correspond à une fraction molaire de  $2.14 \cdot 10^{-2}$  en décane, soit, à la pression atmosphérique, une pression partielle de 16.3 mmHg. Les résultats obtenus sont reportés sur la Fig. 2. Les écarts entre les résultats des deux méthodes n'étant guère visibles sur cette figure, nous avons reporté dans le Tableau I les valeurs de  $C_{\text{liq}}$  et  $C_{\text{gaz}}$  obtenues par les deux méthodes pour trois températures différentes: deux correspondant à des températures où les pics enregistrés présentent des profils normaux à savoir 110 et 136.3 °C, et une où il existe sur le chromatogramme un front avant non régulier (124.4 °C).

Compte-tenu de la précision des déterminations des volumes de rétention (1 à 2%) la concordance entre les résultats des deux méthodes est bonne bien que la correction de variation de la vitesse de la phase gazeuse avec la concentration en soluté ne peut être effectuée dans la première méthode. La déformation des pics est donc bien due à l'écart entre l'isotherme réelle et l'isotherme linéaire de Henry. Dans ces conditions, la méthode planimétrique pourra donc remplacer, pour la détermination des isothermes, la méthode échelon-impulsion beaucoup plus difficile à mettre en oeuvre techniquement.

#### Détermination des grandeurs thermodynamiques

À une température  $T$  (°K) le coefficient d'activité  $\gamma_2^*$  du soluté à différentes con-

\* Inférieurs: 1 = solvant; 2 = soluté; 3 = gaz vecteur.

TABLEAU I

## COMPARAISON DES RÉSULTATS DES DEUX MÉTHODES DE DÉTERMINATION DES ISOTHERMES DE DISTRIBUTION

Température (°C)	$C_{gaz}$ ( $10^{-2}$ g/ml)	$C_{liq}$ ( $10^{-3}$ g/ml)		Différence (%)
		Planimétrie	Méthode échelon-impulsion	
110.0	5.12	7.99	7.94	-0.6
	9.57	16.3	16.6	+2.1
	14.0	26.2	26.6	+1.4
124.4	5.00	5.84	5.93	+1.5
	10.5	13.9	14.2	+2.2
	14.8	21.7	22.0	+1
	20.3	32.2	31.8	-1.1
136.3	8.19	8.23	8.56	+4
	12.6	13.0	13.5	+3.5
	21.3	23.4	24.0	+2.5

centrations dans la phase liquide peut être calculé à l'aide des relations thermodynamiques classiques. Soit  $a_2$  l'activité du soluté :

$$a_2 = \gamma_2 X_2 = \frac{p_2}{p_2^0} \cdot \exp\left(\frac{B_{22} p_2^0}{RT}\right) \quad (3)$$

où  $B_{22}$  est le coefficient du viriel,  $p_2^0$  et  $p_2$  sont les pressions de vapeur du soluté pur et au-dessus de la solution de fraction molaire  $X_2$  respectivement. Cette expression ne tient pas compte des termes correctifs faisant intervenir les coefficients  $B_{33}$  et  $B_{23}$  : les concentrations en phase gazeuse sont faibles et l'hélium utilisé comme gaz vecteur ne donne lieu qu'à des interactions faibles. L'erreur ainsi commise sur  $\gamma_2$  est estimée inférieure à  $5 \cdot 10^{-3}$ . Exprimons

$$k' = \frac{\partial C_{liq}}{\partial C_{gaz}}$$

où  $C_{liq}$  et  $C_{gaz}$  sont exprimés en g de soluté par ml de phase liquide et en g de soluté par ml de gaz respectivement. Pour 1 ml de gaz, on a :

$$p_2 = \frac{C_{gaz}}{M_2} \cdot RT = \frac{p_2^0 a_2}{\exp\left(\frac{B_{22} p_2^0}{RT}\right)} \quad (4)$$

La fraction molaire  $X_2$  du soluté en phase liquide étant faible, on peut écrire :

$$C_{liq} = \frac{M_2}{M_1} \cdot \frac{X_2}{1 - X_2} \cdot \rho \quad (5)$$

où  $\rho$  est la masse volumique du solvant,  $M_1$  et  $M_2$  les masses moléculaires du solvant et du soluté respectivement. Des expressions 4 et 5 on peut tirer :

$$k' = \frac{RT}{p_2^0 M_1} \cdot \rho \cdot \frac{\partial X_2}{\partial a_2} \cdot \frac{1}{(1 - X_2)^2} \cdot \exp\left(\frac{B_{22} p_2^0}{RT}\right) \quad (6)$$

Pour une solution à dilution infinie, exprimons  $k' = k'_0$ :

$$k'_0 = \frac{RT}{P_2^0 M_1 \gamma_2^\infty} \cdot \rho \cdot \exp\left(\frac{B_{22} p_2^0}{RT}\right) \quad (7)$$

On peut donc exprimer le coefficient d'activité  $\gamma_2$ , à une fraction molaire  $X_2$ , en fonction du coefficient d'activité à dilution infinie  $\gamma_2^\infty$ :

$$k' = k'_0 \cdot \frac{\gamma_2^\infty}{\gamma_2} \cdot \frac{1}{1 + X_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial X_2}} \cdot \frac{1}{(1 - X_2)^2} \quad (8)$$

Cette équation différentielle en  $\gamma_2$  a été résolue numériquement sur ordinateur.

La masse volumique du solvant  $\rho$  a été déterminée expérimentalement entre 100 et 145 °C à l'aide d'un pycnomètre. Les valeurs du coefficient  $B_{22}$  du décane sont prises dans la littérature<sup>11</sup>. Les courbes  $\log \gamma_2 = f(1/T)$  pour différentes concentrations dans la phase liquide sont présentées dans la Fig. 4. Par ailleurs, les grandeurs thermodynamiques d'excès du décane à différentes concentrations, calculées par les relations classiques, sont données dans le Tableau II.

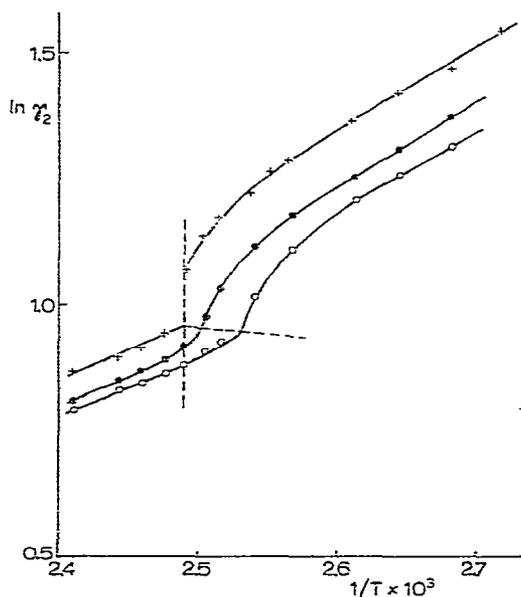


Fig. 4.  $\ln \gamma_2 = f(1/T)$  pour différentes concentrations de soluté dans la phase liquide. +, dilution infinie; ●,  $1 \cdot 10^{-2}$  g/ml; ○,  $2 \cdot 10^{-2}$  g/ml.

#### Étude calorimétrique

La Fig. 5 présente des enregistrements de thermogrammes effectués sur le DHAB pur et sur des mélanges DHAB-décane. Seules nous intéressent la forme des pics et les températures auxquelles débutent les phénomènes.

TABLEAU II  
GRANDEURS THERMODYNAMIQUES D'EXCÈS DU DÉCANE DANS LE DHAB

$C_{11d}$	$\overline{H}_2^*$ (kcal/mole)	$\overline{S}_2^*$ (cal/mole)
Dilution infinie		
Nématique	$3.31 \pm 0.08$	$5.9 \pm 0.1$
Isotrope	$2.10 \pm 0.06$	$3.4 \pm 0.1$
$1 \cdot 10^{-2}$ (g/ml)		
Nématique	$3.37 \pm 0.06$	$6.3 \pm 0.2$
Isotrope	$2.28 \pm 0.08$	$3.9 \pm 0.1$
$2 \cdot 10^{-2}$ (g/ml)		
Nématique	$3.10 \pm 0.04$	$5.7 \pm 0.1$
Isotrope	$2.13 \pm 0.04$	$3.6 \pm 0.1$

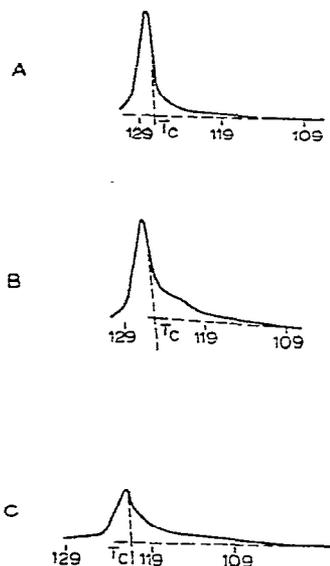


Fig. 5. Thermogrammes obtenus pour (A), DHAB pur; (B), solution à  $C_{11d} = 1.25 \cdot 10^{-2}$  g/g; (C), solution à  $C_{11d} = 2.5 \cdot 10^{-2}$  g/g.

Sur le thermogramme du DHAB pur, on peut relever deux températures intéressantes. La première est celle à partir de laquelle on observe une déviation visible de la ligne de base: elle correspond au début du phénomène de prétransition, soit à  $114.5 \pm 1$  °C. À température plus élevée, la déviation s'amplifie brusquement: c'est la transition phase nématique-phase isotrope dont la température est déterminée comme indiqué sur la Fig. 5.

Les mêmes phénomènes se présentent sur les thermogrammes des solutions DHAB-décane mais on observe que le phénomène de prétransition devient de plus en plus important lorsque la concentration en soluté augmente. Les résultats sont reportés dans le Tableau III.

TABLEAU III  
INTERPRÉTATION DES THERMOGRAMMES

Concentration en soluté ( $10^{-2}$ g/g)	Début du phénomène de prétransition (°C)	Transition nématique-isotrope (°C)
0	114.5	127.5
1.25	108.5	125.2
2.15	104.2	124
2.5	103	121.5

## DISCUSSION

### Présentation du problème

La structure idéale d'une mésophase de type nématique correspond à un arrangement ordonné des molécules de telle sorte que leurs grands axes soient parallèles<sup>12</sup>. L'agitation thermique perturbe cet arrangement. Le degré d'ordre  $S$ , mesure moyenne de l'alignement des axes moléculaires, décroît lorsque la température augmente, mais on observe une discontinuité à la température de clarification  $T_c$  du cristal liquide<sup>13</sup>. Cet effondrement de structure à une température fixe est caractéristique d'une transition du premier ordre. Ceci est corroboré par l'étude calorimétrique de ces transitions: celles-ci s'accompagnent en général d'une enthalpie de fusion<sup>14</sup>.

La dissolution d'un soluté doit donc nécessairement entraîner, dans une plage plus ou moins étendue de température, l'apparition d'un domaine biphasé, à savoir la coexistence de deux phases, l'une isotrope, l'autre anisotrope. Dave et Dewar<sup>15</sup> ont étudié par méthode optique l'abaissement de la température de clarification de cristaux liquides avec la variation en concentration de différents solutés ne présentant pas de mésophases. Ils n'ont pu mettre en évidence l'existence d'un domaine biphasé et ont conclu que ces systèmes présentaient, soit un intervalle très faible de température où existerait le domaine biphasé, soit une transition de phase de type deuxième ordre.

Par ailleurs, Chen et Luckhurst<sup>16</sup> ont étudié, par résonance paraélectronique, l'influence de la concentration de différents solutés sur le degré d'ordre  $S$  du *p*-azoxy-anisole. A une même température, l'ordre diminue lorsque la concentration en soluté augmente. Lorsque l'on chauffe une solution en mésophase, la concentration en soluté ne semble pas influencer l'ordre résiduel au moment de la transition mais seulement la température de cette transition.

### Le système DHAB-décane

L'analyse de la Fig. 3 montre que, à dilution infinie de soluté, la loi gouvernant l'évolution de  $V_g$  aux basses températures n'est plus suivie au-dessus de 115 °C. Dans le domaine de température 115–128 °C, des effets de prétransition apparaissent et le degré d'ordre  $S$  décroît. L'augmentation du  $V_g$  au point de clarification traduit le changement de structure du solvant, à savoir l'apparition de la phase isotrope.

Nous retrouvons le même schéma pour des concentrations en phase gazeuse (ou en phase liquide) finies, mais la température à laquelle se produit le changement de phase décroît avec l'augmentation de  $C_{g22}$ , traduisant ainsi l'abaissement cryoscopique normal de la loi de Raoult. D'autre part, la discontinuité de  $V_g$  obtenue à dilu-

tion infinie fait place à un point de rebroussement sur les courbes à concentration finie.

Le phénomène est peu visible sur les isothermes. Une représentation plus explicite est donnée par la Fig. 6 qui présente les variations de  $\ln k'$  en fonction de  $1/T$  pour différentes concentrations en soluté dans la phase liquide.

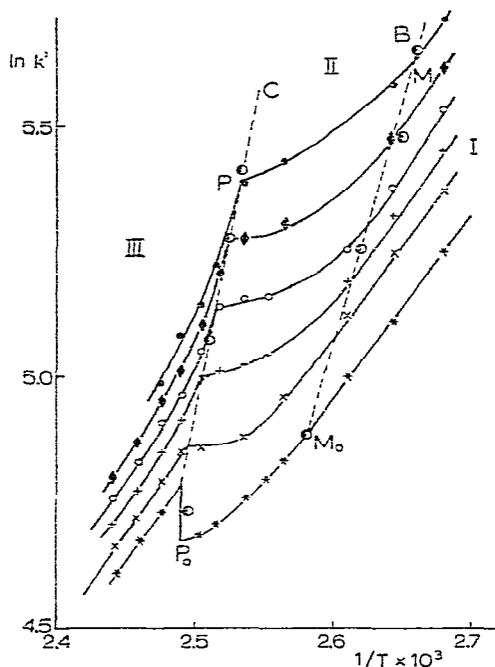


Fig. 6.  $\ln k' = f(1/T)$  pour différentes concentrations de soluté dans la phase liquide. \*, dilution infinie; x,  $0.5 \cdot 10^{-2}$  g/ml; +,  $1.0 \cdot 10^{-2}$  g/ml; O,  $1.5 \cdot 10^{-2}$  g/ml;  $\blacklozenge$ ,  $2.0 \cdot 10^{-2}$  g/ml;  $\odot$ ,  $2.5 \cdot 10^{-2}$  g/ml.  $\bullet$ , températures de début de prétransition et de clarification obtenues par calorimétrie.

On peut remarquer sur cette figure trois domaines distincts. Le premier (I) correspondant aux basses températures, montre un faisceau de droites parallèles, traduisant une variation linéaire de  $\ln k'$ . Le deuxième domaine (II) compris entre les droites B et C, montre une déviation à la linéarité des courbes précédentes. Le troisième domaine est caractérisé par une forte croissance du  $\ln k'$ . Les courbes redeviennent parallèles très rapidement au-delà de la droite C. Cette droite nous permet de déterminer la variation de la température de clarification en fonction de la concentration de soluté dans la phase liquide. Les points d'inflexion A sur les différents chromatogrammes (Fig. 1) correspondent à cette droite. La partie quasi-verticale sur le front avant du pic n'est que la traduction du resserrement du faisceau de courbes (Fig. 6) au-delà de la droite C.

Soient M et P les points d'intersection des droites B et C avec les courbes de la Fig. 6. Les températures des points  $M_0$  et  $P_0$  sont respectivement  $115^\circ\text{C}$  et  $128^\circ\text{C}$ , c'est-à-dire correspondent à celles du début du phénomène de prétransition et de la clarification de la phase stationnaire. Quelle que soit la concentration en soluté dans cette phase, pour des températures comprises entre les points M et P la solubilité du

décane est plus grande que ne le laisserait supposer une simple extrapolation de la solubilité observée à  $T < T_M$ . On peut alors supposer soit la présence du solvant sous deux phases (nématique + isotrope) en proportions variables, soit une modification de structure de la phase nématique.

Or, l'existence d'un domaine biphasé devrait se traduire par une discontinuité sur les isothermes et par l'existence d'un domaine de température où  $k'$  ne serait pas défini. Nos résultats ne montrent pas ce phénomène. Ce domaine biphasé, si il existe doit donc être très restreint. Il est alors préférable d'expliquer les courbes de la Fig. 6 par une modification de la structure de la phase (effets prétransitionnels). Le domaine compris entre les droites B et C correspond au domaine de prétransition du cristal liquide. La dissolution du décane doit faire décroître l'énergie de cohésion de la mésophase. Ceci se traduit par l'abaissement de la température de clarification avec la concentration en décane (point P sur la droite C). L'étendue en température du domaine de prétransition ( $T_P - T_M$ ) n'est pas sensiblement affectée par la concentration en soluté. La décroissance du degré d'ordre à partir de la température de début du phénomène de prétransition, ne semble pas être de même nature que celle observée au point de clarification correspondant à l'effondrement de la structure.

Les températures de début de prétransition et de clarification déterminées sur les thermogrammes ont été reportées sur la Fig. 6. Les points correspondants se placent très près des droites B et C respectivement. On peut donc affirmer que les phénomènes observés par chromatographie en phase gazeuse ne sont pas dus à la technique chromatographique elle-même, à cause en particulier de la présence de films liquides sur un support solide<sup>17</sup> mais reflètent des variations dans les interactions soluté-solvant en phase liquide.

Les composés présentant des mésophases sont caractérisés par différents facteurs: les molécules doivent être longues, à peu près rectilignes, rigides et doivent comporter de forts dipôles ou groupements polarisables. L'ordre à l'intérieur de ces phases dépend de ces facteurs.

Lorsque l'on dissout du décane, molécule allongée et flexible pouvant s'insérer facilement entre les molécules ordonnées du solvant, seule l'importance des interactions entre les molécules de solvant est diminuée, la "cohésion" de la mésophase est affectée.

L'importance du domaine de "prétransition" semble être uniquement fonction des facteurs géométriques caractérisant le solvant mais l'ordre résiduel à la température de transition semble au contraire être très affecté par la concentration en soluté.

Ces conclusions ne sont pas en accord avec les résultats mentionnés<sup>16</sup> pour le *p*-azoxyanisole. Une étude plus précise, par exemple par analyse thermique différentielle et mesures des chaleurs spécifiques des solutions, est envisagée pour confirmer ce point et préciser la nature de la transition.

## CONCLUSIONS

L'étude du comportement du dihexyloxyazoxybenzène comme phase stationnaire en chromatographie gaz-liquide nous a permis de déterminer les isothermes de distribution du décane dans cette phase ainsi que les grandeurs thermodynamiques de ces solutions.

La forme non gaussienne des pics est due à la non linéarité de l'isotherme. Par

ailleurs, les pics chromatographiques observés après l'injection de quantités finies (quelques microlitres de liquide) de décane présentent, à certaines températures, des formes inhabituelles à cause d'une destruction de la structure ordonnée de la phase lors du passage du pic.

Il est intéressant de noter que la détermination des isothermes de dissolution à partir du profil des pics donne des résultats en bon accord avec ceux obtenus par la méthode échelon-impulsion.

Aucun des résultats précédents ne nous a permis de mettre en évidence un domaine biphasé. Un tel domaine a cependant été prévu et observé par Peterson *et al.*<sup>18,19</sup> sur d'autres systèmes. Si pour nos mélanges, la transition phase ordonnée-phase isotrope reste du premier ordre, le domaine biphasé doit exister et est alors suffisamment restreint pour échapper à nos investigations. Dans tous les cas, le phénomène de prétransition est mis en évidence.

Une étude calorimétrique rapide nous a montré que le phénomène de prétransition devient de plus en plus important lorsque la concentration en soluté augmente.

Ces mesures chromatographiques et calorimétriques nous permettent de préciser le diagramme de phase du système DHAB-décane jusqu'à des fractions molaires de 0.07 en décane.

## RÉSUMÉ

Les isothermes de dissolution et les propriétés thermodynamiques du décane dissous dans les phases ordonnée et isotrope du 4,4'-dihexyloxyazoxybenzène ont été déterminées à partir de données chromatographiques. L'influence de la concentration en soluté sur la température de clarification ainsi que sur le domaine de prétransition du cristal liquide est montrée par des mesures chromatographiques et calorimétriques.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 L. E. Cook et R. C. Spangelo, *Anal. Chem.*, 46 (1974) 122.
- 2 M. J. S. Dewar et J. P. Schroeder, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 3485.
- 3 C. H. Lochmüller et R. W. Souter, *J. Chromatogr.*, 88 (1974) 41.
- 4 D. G. Willey et C. H. Brown, *J. Phys. Chem.*, 76 (1972) 99.
- 5 D. E. Martire, P. A. Blasco, P. F. Corone, L. C. Chow et H. Vicini, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 3489.
- 6 L. C. Chow et D. E. Martire, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 2005.
- 7 L. C. Chow et D. E. Martire, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 14 (1971) 293.
- 8 J. F. Solsky et E. Grushka, *J. Phys. Chem.*, 78 (1974) 275.
- 9 P. Valentin, *Thèse*, Université Paris VI, Paris, 1971.
- 10 J. F. K. Huber et R. G. Gerritse, *J. Chromatogr.*, 58 (1971) 137.
- 11 M. L. MacGlashan et D. J. B. Porter, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, 267 (1972) 478.
- 12 G. W. Gray, *Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals*, Academic Press, New York, 1962, p. 66.
- 13 D. G. Chen, P. G. James et G. R. Luckhurst, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 8 (1969) 71.
- 14 R. S. Porter, E. M. Barrall et J. F. Johnson, *Acc. Chem. Res.*, 2 (1969) 53.
- 15 J. S. Dave et M. J. S. Dewar, *J. Chem. Soc., London*, (1954) 4616.
- 16 D. G. Chen et G. R. Luckhurst, *Trans. Farad. Soc.*, 65 (1969) 656.
- 17 J. Serpinet, *J. Chromatogr.*, 68 (1972) 9.
- 18 H. T. Peterson et D. E. Martire, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 25 (1974) 89.
- 19 H. T. Peterson, D. E. Martire et M. A. Cotter, *J. Chem. Phys.*, 61 (1974) 3547.