

Thermodynamique de la formation de solution nématique dans le système double de 4-*n*-propyl- et 4-*n*-amyl-(4'-cyanophényl)cyclohexane

S.M. Pestov *, V.A. Molotchko, R.A. Lidine et A.M. Pestov

Institut Lomonossov de la Technologie Fine Chimique de Moscou, L'Académie; Moscou 117571, Fédération Russe

(Reçu le 4 août 1993; accepté le 18 août 1993)

Résumé

Le système 4-*n*-propyl-(4'-cyanophényl)cyclohexane (**I**) et 4-*n*-amyl-(4'-cyanophényl)-cyclohexane (**II**) est étudiée par DTA. Les constituants (pureté de 98.7 et 98.6% respectivement) sont caractérisés par l'analyse aux rayons X. En ce système deux diagramme de phase se réalisent par la réaction eutectique au cours de la transition des cristaux en solution nématique: à la base de modifications monotropique (278.8 ± 0.4 K, 44 mol% de **I**) et énantiotropique de **I** (282.8 ± 0.2 K, 36 mol% de **I**). Les valeurs thermodynamiques excessives de la formation de solution nématique sont calculées, d'après les données de DTA, par la résolution des équations de potentiel chimique. L'enthalpie positive élevée de la formation de solution nématique subit la compensation par la désorganisation considérable en ce système. Les coefficients d'activité des constituants tendent à l'unité.

Thermodynamics of nematic solution formation in the double system 4-*n*-propyl- and 4-*n*-amyl-(4'-cyanophenyl)cyclohexane

Abstract

The system 4-*n*-propyl-(4'-cyanophenyl)cyclohexane (**I**) and 4-*n*-amyl-(4'-cyanophenyl)-cyclohexane (**II**) has been investigated by DTA. **I** and **II** (purity 98.7 and 98.6 mol%, respectively), have been characterised by X-ray analysis. Two phase diagrams, corresponding to the transition crystals–nematic solution were realized with eutectics on the basis of monotropic (278.8 ± 0.4 K, 44 mol% **I**) and enantiotropic solid modifications of **I** (282.8 ± 0.2 K, 36 mol% **I**). Using the system of equations of chemical potentials, excess thermodynamic quantities for the formation of the nematic solution have been calculated from DTA data. The large positive enthalpy for the formation of the nematic solution was compensated by considerable disordering in the system and activity coefficients were close to unity.

* Correspondant chez Vernadsky prospect 86, MITHT, Moscou 117571, Fédération Russe.

INTRODUCTION

Les cristaux liquides (CL) ont été découverts il y a 80 ans. Aujourd'hui les savants commencent à comprendre l'utilisation pratique des effets électro-optiques des matériaux qui comportent les mélanges de CL doubles et même multicomposants proches à eutectique. L'évolution de la technologie des matériaux cristalloliquides demande le développement de l'étude des diagrammes de phase pour les systèmes nommés [1].

La chimie et la technologie de CL ont été concentrées, jusqu'à ces derniers temps, entre les mains des spécialistes en chimie organique et physique optique. Les résultats de ses études comportaient, par conséquent, un grand nombre de fautes de la méthode et de l'interprétation (jusqu'au manquement à la règle de phase de Gibbs) [1, 2] y compris les tentatives erronées du pronostic des coordonnées eutectiques [3] à l'aide du modèle de la solution parfaite.

Les propriétés des solutions mésomorphes ayant l'interaction forte des molécules diffèrent de celles de la solution parfaite. Il est intéressant d'estimer quantitativement les écarts du modèle parfait par les valeurs thermodynamiques excessives (VTE) qu'on tire des lignes de l'équilibre monovariant "cristaux-solution mésomorphe". Cela est connu pour les systèmes des substances non-mésomorphes [4, 5], mais les auteurs utilisaient, comme la règle, l'approximation de solution holomorphe et se bornaient à la détermination du paramètre de miscibilité.

Nous présentons ici l'étude du système double de CL nématiques et tenton de recevoir l'information thermodynamique à partir de l'équilibre "cristaux-solution nématique (SN)".

PARTIE EXPERIMENTALE ET RESULTATS

Les constituants choisis sont les 4-*n*-propyl- (**I**) et 4-*n*-amyl-(4'-cyanophényl)cyclohexane (**II**) qu'on utilise dans la majorité des matériaux cristalloliquides contemporains. **I** et **II** comportent $1,3 \pm 0,1$ et $1,4 \pm 0,2$ pour cent molaire des impuretés (établi par la cryométrie [6], série de 10 essais, certitude de 0,95). Le choix de ces substances a été dicté par la simplicité du système eutectique avec la miscibilité minimale en état solide et la différence cristalochimique notable des constituants (analyse aux rayons X, méthode de poudre, diffractometre DRON-3, émission Fe K α voir Table 1). Les mélanges préalablement préparés et cristallisés sont étudiés par l'analyse thermique différentielle [7] (échantillon de 0,2–0,4 g, vitesse du chauffage de 0,5 K min⁻¹).

Le diagramme de phase est présenté sur la Fig. 1. On y trouve la transition "SN-solution isotrope" du type 1 de Roozeboom avec le domaine diphasé étroit. La SN continue est formé, au cours de fusion des mélanges, par la réaction eutectique.

TABLE 1

Distances réticulaires (d) d'intensité relative (I/I_0) dans les cristaux liquides à phase solide

I ^a	d	2,843	7,63	5,21	3,805	3,792	3,869	3,969	2,382	4,52	4,40
	(I/I_0)	100	88	27	15	14	13	9	6	6	5
II	d	3,117	12,64	6,29	4,33	4,28	4,17	4,16	4,14	3,72	4,97
	(I/I_0)	100	82	54	39	37	29	25	18	13	11

^a Modification à haute température.

On a cité trois modifications cristallines de I [8], mais nous n'avons pas remarqué le polymorphisme à phase solide pour cette substance dans les cycles "fusion–cristallisation". Par contre tel effet est visible dans les mélanges de I et II en forme de la deuxième ligne de liquidus, ce que n'est pas rare dans les systèmes de CL [1].

Nos données montrent que pour I la modification monotropique à bas point de fusion se cristallise en première. Les constituants solides ont l'un des bas systèmes cristallins (voir Table 1), c'est pourquoi la transformation polymorphe au cours de chauffage doit demander une énergie d'activation

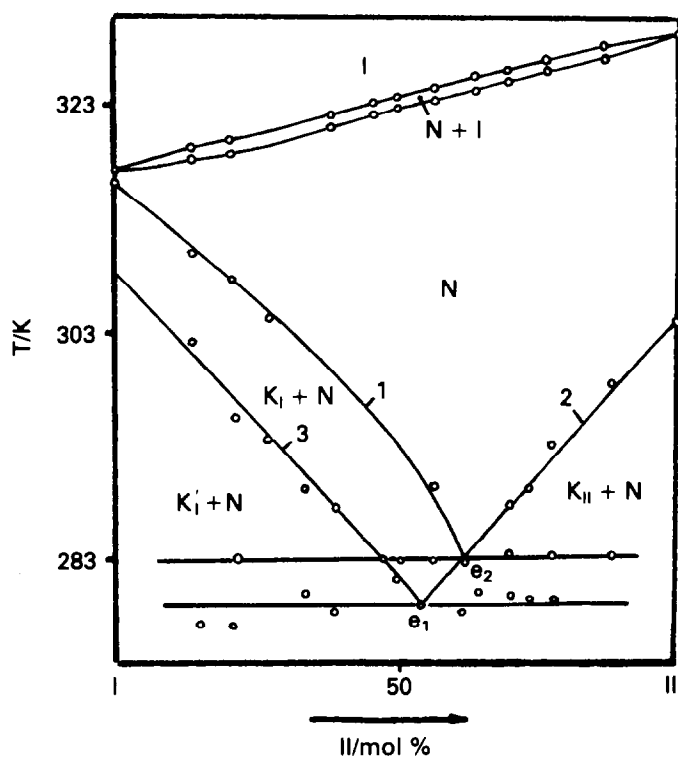


Fig. 1. Diagramme de phase du système 4-*n*-propyl- (I)-4-*n*-amylo-(4'-cyanophényl)-cyclohexane (II).

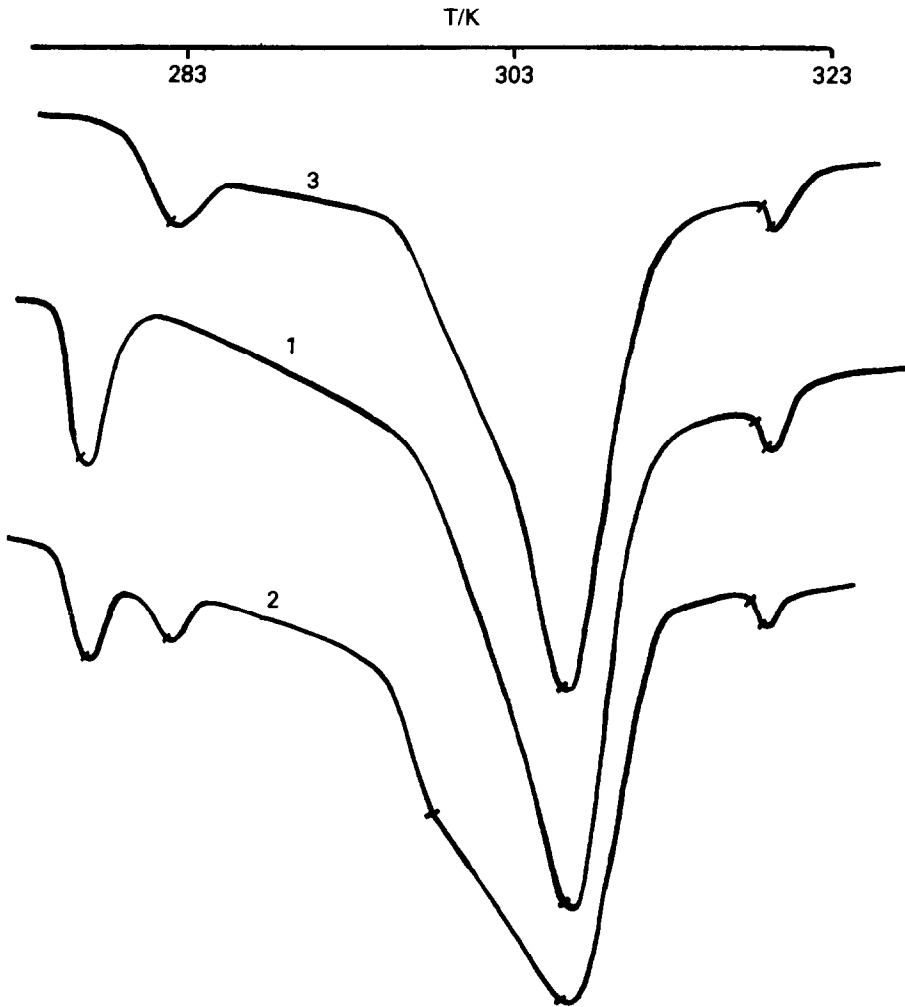


Fig. 2. Courbes d'échauffement de DTA: courbe 1, composition 79,63 mol% de I, refroidissement vite jusqu'à 263 K, amorce de cristallisation par l'ultra-son, solidification complète à 263 K, la durée de croissance des cristaux 24 h; courbe 2, refroidissement lente sous malaxage jusqu'à 263 K, croissance des cristaux pendant 1 semaine; courbe 3, identique à la courbe 1, mais avec thermostatisation de 4 h à 293 K puis pendant 1 semaine à 263 K.

élevée et l'établissement difficile de l'équilibre. En fait, nous avons détecté de 2 à 4 effets endothermiques selon la technique du chauffage au cours de fusion, même avec la vitesse très réduite (Fig. 2).

Les coordonnées des points non-variants: e_1 44 mol% de I et $278,8 \pm 0,4$ K, e_2 36 mol% de I et $282,8 \pm 0,2$ K. L'extrapolation de deuxième liquidus (3, voir Fig. 1) sur l'ordonnée de I donne T_{KN} proche à T_{KN} pour K_{II} [8] (voir Table 2). Jeu de $T(x)$ pour les points de la ligne de liquidus est présenté dans la Table 3 en forme de relation approximative.

TABLE 2

Températures des transitions de phase

Substance	Transition	T/K	T/K [8]
I	K _I N	316,5 ± 0,2	315,9 ± 0,3
	K _{II} N	(308,9) ^a	308,8 ± 0,4
	K _{III} N		294,2 ± 0,6
	NI	317,5 ± 0,3	319,1 ± 0,4
II	KN	303,7 ± 0,2	302,1 ± 0,6
	NI	329,6 ± 0,5	327,7 ± 0,3

^a Par interpolation de la ligne de liquidus KN.

Nous avons composé le programme de calcul de l'énergie de Gibbs partielle (G_i^E) et intégrale molaires (G^E), des enthalpies (H_i^E , H^E), des entropies (S_i^E , S^E) et des coefficients d'activité (γ_i) des constituants au cours de formation de SN saturée. Comme le modèle nous avons choisi la description de l'interaction des constituants par l'équation du potentiel chimique en système eutectique binaire ($i = 1, 2$) ne comportant pas des domaines visibles des solutions solides. L'un des variants de l'équation est suivant [4]:

$$\Delta H_1^{KN} - T \Delta H_1^{KN} + 2(1 - x_1)^2 x_1 Y_1 + (1 - x_1)^2 (1 - 2x_1) Y_2 - 2T(1 - x_1)^2 x_1 Y_3 + T(1 - x_1)^2 (1 - 2x_1) Y_4 = -RT \ln x_1$$

ou ΔH_1^{KN} et ΔS_1^{KN} sont l'enthalpie et l'entropie de fusion du constituant pur, T est la température de la fin de transition "cristaux-SN" dans le mélange de composition x_1 , $Y_1 - Y_4$ sont les racines de l'équation du développement de VTE en série de Margoulès d'après d'après la fraction molaire du deuxième constituant, les deux premiers membres représentent l'énergie du mélange des constituant en SN, les deux deuxièmes sont la variation excessive de l'entropie en SN. La méthode du calcul de VTE a été décrite en détail plus tôt [9].

TABLE 3

Jeu de $T(x)$ pour les liquidus

Liquidus	$T = F(x)/K$	r^a	Δ_t^b
1	265,4 + 51,95x	0,9993	0,5
2	247,3 + 57,13x	0,9953	0,6
3	252,2 + 56,67x	0,9925	0,7
	254,8 e ^{0,1934x}		

^a Coefficient de corrélation. ^b Intervalle de confiance (certitude de 0.95).

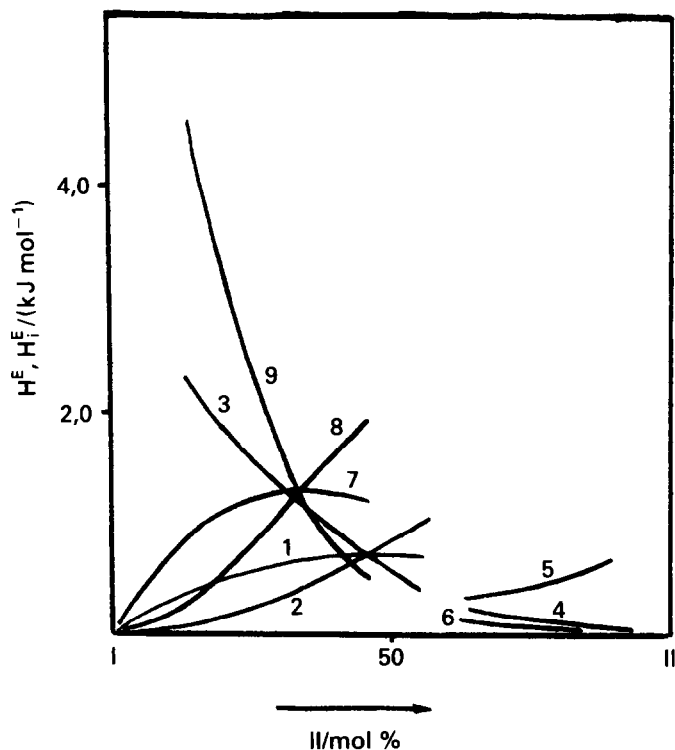


Fig. 3. L'enthalpie molaire excessive en système I–II. Liquidus 1: courbe 1, H^E ; courbe 2, H_1^E ; courbe 3, H_2^E . Liquidus 2: courbe 4, H^E ; courbe 5, H_1^E ; courbe 6, H_2^E . Liquidus 3: courbe 7, H^E ; courbe 8, H_1^E ; courbe 9, H_2^E .

TABLE 4

Résultats du calcul de VTE

Liquidus	Constituant	$\Delta H_{\text{calc}}^{\text{KN}}/$ kJ mol^{-1}	$\Delta H_{\text{exp}}^{\text{KN}}/$ kJ mol^{-1}	Δ^a	$Y_1/$ J mol^{-1}	$Y_2/$ J mol^{-1}	$Y_3/$ $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$Y_4/$ $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
1	I (K_I)	18,15	$19,0 \pm 0,8$	4,5	3411	2282	10,9	7,5
2	II	14,66	$19,6 \pm 0,6$	20,0	410	1010	1,4	3,2
3	I (K_{II})	10,24	$12,8 \pm 1,0$	25,2	8530	170	28,0	0,8

$$^a \Delta = \left| \frac{\Delta H_{\text{calc}}^{\text{KN}} - \Delta H_{\text{exp}}^{\text{KN}}}{\Delta H_{\text{exp}}^{\text{KN}}} \right| \times 100\%.$$

Les résultats du calcul de VTE pour le cas de formation d'une SN sont présentés en Table 4 et sur le Fig. 3. On voit que la formation de SN liquide en système I–II est très endothermique (à remarquer les valeurs positives élevées de Y_1 et Y_2 , de même celles positives de H^E et H_i^E). On peut interpréter ce phénomène-là par la formation des dimères mixtes, par exemple $I_2 + II_2 \rightleftharpoons 2(I-II)$; $\Delta H > 0$. La présence de tel équilibre doit

évidemment provoquer la croissance supplémentaire de l'entropie. Le calcul réalisé par nous confirme cette conclusion: la valeur de S_1^E atteint ainsi 8% de ΔS_1^{KN} . De ce fait suivent la compensation mutuelle presque complète entre les membres d'enthalpie et d'entropie dans l'équation de l'énergie de Gibbs excessive et l'écart minimal des coefficients d'activité de 1 (en fraction millièème seulement).

En conclusion, il faut remarquer que telle compensation de l'enthalpie par l'entropie se révèle, d'après nos données, en d'autres systèmes eutectiques de CL nématiques. Cela peut, en apparence, expliquer la convergence parfois advenue entre les données expérimentales et calculées à la base du modèle de la solution parfaite.

REFERENCES

- 1 V.A. Molotchko et G.M. Kourdumov, dans S.I. Jdanov (Ed.), *Cristaux liquides*, Chimie, Moscou, 1979.
- 2 V.A. Molotchko, Proc. Summer Eur. Liq. Cryst. Conf., Vilnius, 1991, F16.
- 3 O.P. Tchernova, G.M. Kourdumov et V.A. Molotchko, *Izv. Vuzov. Khim. Teknol. Khim.*, 23 (1980) 569–571.
- 4 I.D. Riabtchikov, *Analyse thermodynamique de la conduite de petits fragments au cours de cristallisation des silicates fondus*, Science, Moscou, 1965.
- 5 V.M. Glasov et L.M. Pavlova, *Thermodynamique chimique et équilibres de phase*, Metallurgie, Moscou, 1988.
- 6 A.G. Anikine, G.M. Dougatcheva, *Determination de la pureté des substances organiques*, Université, Moscou, 1973.
- 7 Z.A. Tchornaïa, V.A. Molotchko, E.I. Smarina et R.A. Lidine, *J. Thermal Anal.*, 21 (1981) 263–270.
- 8 W. Haase et R. Pendzialek, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 97 (1983) 1–4, 209–217.
- 9 V.A. Molochko, S.P. Naumenkov et S.M. Pestov, *Mol. Mater.*, 2 (1992) 1, 57–62.