

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

MEDIDAS DO CALOR LATENTE DA TRANSIÇÃO DE FASE ESMÉTICO A
-COLESTÉRICO E O MODELO DE MACMILLAN

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

ANTONIO JOSÉ PALANGANA

MARÇO - 1982

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM CIÊNCIAS"

ESPECIALIDADE EM FÍSICO-QUÍMICA, OPÇÃO FÍSICA-MOLECULAR E APROVADA
EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO.

S. Jayaraman

Prof. SUBRAMANIA JAYRAMAN, Ph. D.

Orientador

Luis Taylor S. Siedler

Prof. LUIS TAYLOR S. SIEDLER, Ph. D.

Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

S. Jayaraman

Prof. SUBRAMANIA JAYRAMAN, Ph. D.

Ted Ray Taylor

Prof. TED RAY TAYLOR, Ph. D.

Shankar

Prof. SHANKAR BENNUR, Ph. D.

A
ISILDA minha esposa
e
ao nosso filho DENIS

AGRADECIMENTOS

À UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

AO PROFESSOR SUBRAMANIA JAYRAMAN

AO PROFESSOR TED RAY TAYLOR

AO PROFESSOR SHANKAR BENNUR

AOS MEUS COLEGAS DA PÓS-GRADUAÇÃO

INDICE

CAPÍTULO I	- INTRODUÇÃO	
	1.1 - Objetivo do trabalho	1
	1.2 - Cristal Líquido	1
	1.3 - Mesofase Nemática	2
	1.4 - Mesofase Esmética	2
	1.4.1 - Mesofase esmética A	2
	1.5 - Mesofase Colestérica	2
	1.6 - Esteres de Colesterol	6
CAPÍTULO II	-	
	2.1 - Parâmetro de Ordem da Mesofase Nemática...	9
	2.2 - Transições de Fase de Primeira e Segunda Ordem	10
	2.3 - Parâmetro de ordem da Mesofase Esmética A.	13
	2.4 - Modelo Teórico de Macmillan.....	15
	2.5 - Resultados Numéricos de Macmillan	23
CAPÍTULO III--	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	
	3.1 - Processo de Purificação	29
	3.2 - Purificação dos compostos: caproato, Heptanoato, miristato, palmitato e nonanoato de colestérica	29
	3.3 - Misturas binárias utilizadas	30
	3.4 - Calibração do calorímetro diferencial de varredura (DSC-2).....	30
	3.5 - Medidas das temperaturas de transição	36
	3.6 - Medidas dos calores de transição esmética A - colestérica	36

CAPÍTULO IV - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	
4.1 - Análise dos resultados	52
4.2 - Resultados experimentais e o modelo de Macmillan	53
CAPÍTULO V - CONCLUSÃO	59
BIBLIOGRAFIA	61

RESUMO

Medidas do calor latente de transição de fase esmético A-colestérico, usando o calorímetro diferencial de varredura (DSC -2), são feitas para as misturas binárias: palmitato-miristato, miristato-nonanoato, nonanoato-heptanoato e nonanoato-caproato de colestérol. Os diagramas de fase das misturas são analisados em termos da influência das mesmas nas temperaturas de transição das mesofases. A entropia de transição esmético A-colestérico é calculada a partir do calor de transição e do peso molecular médio das misturas.

Os resultados são discutidos e comparados com a teoria molecular simples proposta por Macmillan para descrever a transição de fase esmético A-nemático (ou colestérico), com ênfase sobre a natureza de primeira ou possível segunda ordem da referida transição.

ABSTRACT

The latent heat at the smectic A-cholesteric transition of the binary mixtures: cholesteryl palmitate and cholesteryl myristate, cholesteryl nonanoate and cholesteryl heptanoate, and cholesteryl nonanoate and cholesteryl caproate was measured using a differential scanning calorimeter (DSC-2). The phase diagrams of these mixtures are analyzed according to the influence of these mixtures on the transition temperatures of the mesophases.

The transition entropy of the smectic A-cholesteric transition is calculated using the measured heat of transition and the average molecular weight of the mixtures.

The results are discussed and compared with the simple molecular theory proposed by Macmillan to describe the smectic A-nematic (or cholesteric) transition with emphasis on the nature of first or possible second order of the referred transition.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 - OBJETIVO DO TRABALHO

O presente trabalho visa estudar o comportamento de transição de fase esmético A-colestérico, através de medidas do calor de transição de misturas binárias de cristais líquidos colestéricos, com a finalidade de comparar e discutir as possíveis concordâncias e divergências com os resultados teóricos da teoria molecular simples de Macmillan¹.

1.2 - CRISTAL LÍQUIDO

Cristal líquido é uma denominação genérica que se dá a todas as substâncias que apresentam fases intermediárias (ou mesofases) entre uma fase sólida cristalina e um líquido isotrópico. As moléculas das mesofases são geralmente longas, estreitas e anisotrópicas. Na fase sólida cristalina as moléculas apresentam uma ordem regular tridimensional, podendo a mesma ser considerada como o maior estado ordenado de agregação em que a matéria existe, enquanto que no líquido isotrópico as posições dos centros de massa das moléculas são aleatórios no espaço, bem como seus longos eixos apontam em direções também aleatórias. O líquido isotrópico é completamente desordenado.

Em 1888 o biólogo austríaco. F.Reinitzer descobriu estas mesofases quando estudava o benzoato de colesterila e a denominação "cristal líquido" foi dada em 1889 por Lehmann. Os cristais líquidos são classificados em liotrópicos e termotrópicos. Nos cristais líquidos liotrópicos a transição entre as mesofases é feita geralmente através da variação de concentração,

sendo que nos termotrôpicos a transição entre as mesmas pode ser efetuada por processos térmicos.

Em 1922 G. Friedel² classificou os cristais líquidos em nemáticos, esméticos e colestéricos.

1.3 - MESOFASE NEMÁTICA

Nesta mesofase os centros de massa das moléculas estão ainda aleatoriamente distribuídos, mas os eixos longos das moléculas tendem a se alinhar numa direção preferencial no espaço. A mesofase nemática é opticamente uniaxial, apresenta geralmente baixa viscosidade e flue como um líquido.

1.4 - MESOFASE ESMÉTICA

As moléculas nesta mesofase apresentam-se ordenadas em camadas, sendo possível uma grande variedade de arranjos moleculares nas mesmas. Um certo número de diferentes classes de esméticos tem sido identificados por estudos óticos e de miscibilidade de acordo com Sackmann e Demus³. Neste trabalho discutiremos apenas a mesofase esmética A.

1.4.1 - Mesofase esmética A

Nesta mesofase os eixos longos das moléculas apresentam-se aproximadamente alinhados paralelamente a uma direção preferencial, com seus centros de massa situados em camadas perpendiculares à direção preferencial. A distância entre as camadas é aproximadamente igual ao comprimento da molécula e os centros de massa estão distribuídos aleatoriamente dentro das camadas, existindo pouca ou nenhuma correlação entre as mesmas. A mesofase esmética A é opticamente uniaxial, podendo as camadas deslizar livremente umas sobre as outras.

1.5 - MESOFASE COLESTÉRICA

Esta é considerada uma mesofase nemática especial, pois as moléculas estão dispostas de forma que a direção preferencial representada pelo diretor \hat{n} , varia continuamente formando uma estrutura helicoidal. Termodinamicamente a mesofase colestérica é uma pequena modificação da nemática, pois a energia de twist representa aproximadamente 10^{-5} da energia total asso-

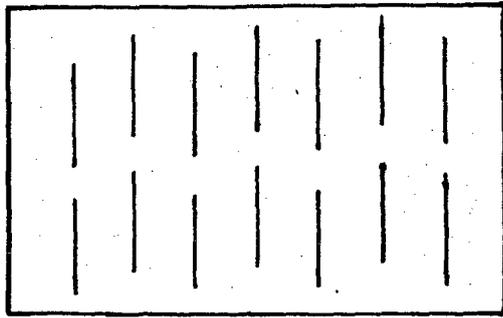
ciada com o alinhamento paralelo das moléculas⁴ e de acordo com Macmillan seu modelo teórico pode ser aplicado tanto para transição esmético A-nemático (SN) como para esmético A-colestérico (SC).

FIGURA 1: REPRESENTAÇÃO DOS ARRANJOS MOLECULARES

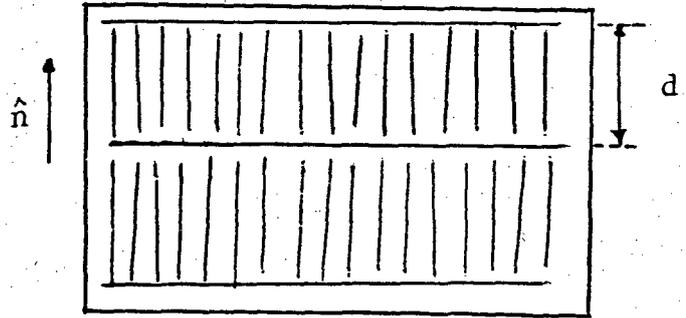
- (a) fase s̄olida cristalina
- (b) mesofase esm̄etica A
- (c) mesofase nem̄atica
- (d) mesofase colest̄erica
- (e) l̄iquido isotr̄opico

As mol̄eculas alongadas dos cristais l̄iquidos s̄ao re-
presentadas por segmentos de reta como se fossem barras r̄ıgidas.

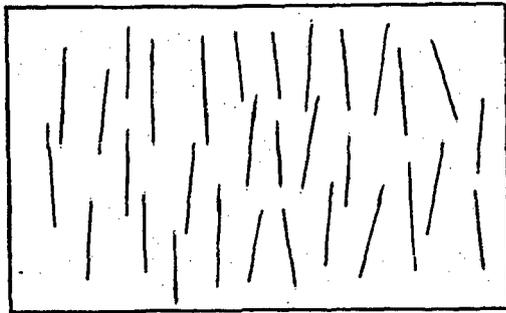
FIGURA 1



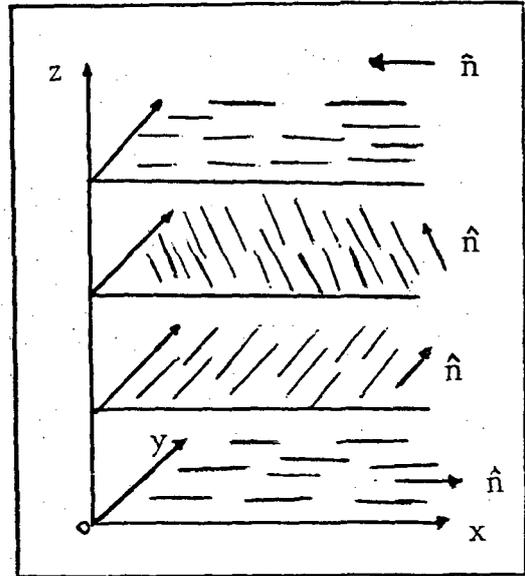
(a)



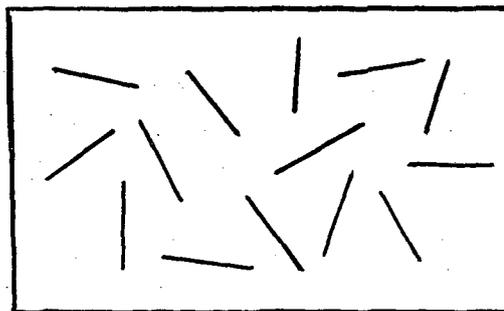
(b)



(c)



(d)



(e)

1.6 - ESTERES DE COLESTEROL

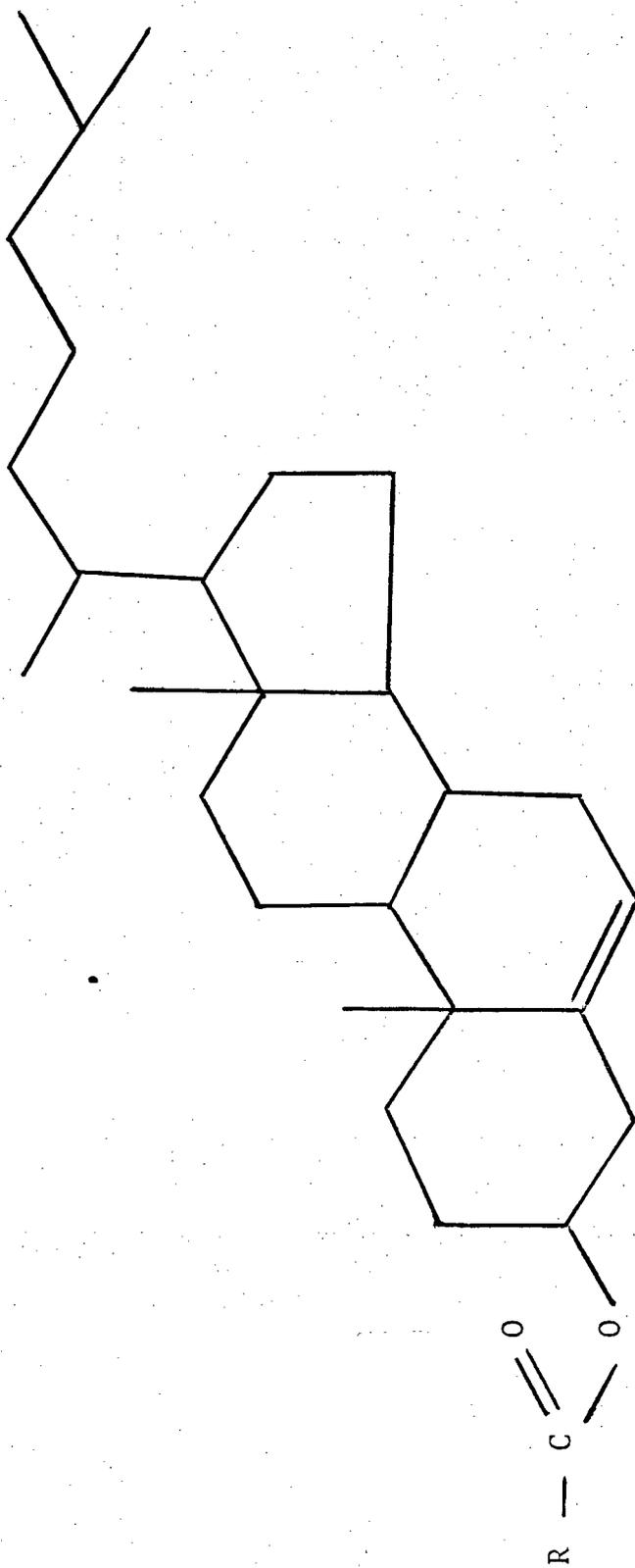
Os compostos derivados do colesterol que apresentam propriedades colestéricas são: haletos e ésteres de colessterila que se encontram subdivididos em: n-alcanoatos, w-fenil alcnoatos, o-alkuil carbonatos de colessterila e α , w-polimetileno carbonato di-colessterila.

Neste trabalho foram utilizados cinco compostos da série homologa dos n-alcanoatos de colessterila: caproato, heptanoato nonanotato, miristato e palmitato de colessterila, os quais apresentam as mesofases esmética A e colestérica, exceto o caproato e heptanoato que apresentam apenas a mesofase colestérica, sendo enantiotrópica e monotrópica respectivamente. No miristato verifica-se enantiotropia nas mesofases enquanto que no nonanoato e palmitato, observa-se enantiotropia na mesofase colestérica e monotropia na esmética A.

FIGURA 2: Representação da formula estrutural química da série homóloga dos ésteres alifáticos de colesterol substituídos em n-alcanoatos.

R (RADICAL)	NOMENCLATURA (COMPOSTOS UTILIZADOS)
C_5H_{11} -----	caproato de colessterila
C_6H_{13} -----	heptanoato de colessterila
C_8H_{17} -----	nonanoato de colessterila
$C_{13}H_{27}$ -----	miristato de colessterila
$C_{15}H_{31}$ -----	palmitato de colessterila

FIGURA 2



CAPÍTULO II

TEORIA MOLECULAR SIMPLES DE MACMILLAN

2.1. - PARÂMETRO DE ORDEM DA MESOFASE NEMÁTICA

A identificação do parâmetro de ordem apropriado para os cristais líquidos nemáticos⁵, é auxiliada por uma consideração da estrutura observada e simetria da mesofase. Vimos anteriormente que a mesofase nemática é "mais ordenada" do que o líquido isotrópico, no sentido que esta apresenta uma orientação média dos eixos longos das moléculas segundo uma direção preferencial \hat{n} .

Faz-se necessário definir um parâmetro de ordem que seja diferente de zero na mesofase nemática e que seja zero por razões de simetria no líquido isotrópico. Considerando a orientação de uma única molécula em relação ao diretor \hat{n} e supondo que esta seja rígida e de forma cilíndrica, esta simetria sugere-nos um único parâmetro de ordem para descrever a estrutura desta mesofase. Um sistema retangular de coordenadas é fixo, com o diretor \hat{n} ao longo do eixo Z. A orientação da molécula pode ser descrita usando os ângulos de Euler. Devido à simetria cilíndrica nenhuma ordem nos ângulos ψ (rotação em torno do eixo molecular) ou ϕ (rotação na direção azimutal) é permitida.

Por analogia com o ferromagnetismo poder-se-ia esperar que a projeção das moléculas ao longo do diretor ($\cos \theta$) deveria ser um parâmetro de ordem natural. Isto não é perfeitamente correto visto que no ferromagnetismo tem uma polaridade definida, o que não ocorre na mesofase nemática pois experiências tem demonstrado que as "cabeças" ou "caudas" das moléculas não são distinguíveis na estrutura nemática.

O parâmetro de ordem natural para descrever a ordem orientacional dos nemáticos foi introduzido por Tsvetkov⁶.

Este parâmetro é $\eta = \langle P_2(\cos \theta) \rangle_f$ onde $P_2 = 1/2(3 \cos^2 \theta - 1)$ é o polinômio de Legendre de segunda ordem, θ é o ângulo entre o eixo longo da molécula e o diretor n O símbolo $\langle \rangle_f$ representa uma média estatística feita sobre uma função distribuição orientacional $f(\theta)$ das moléculas.

Os valores de η entre 0 e 1 descrevem os graus de ordem intermediária entre o líquido isotrópico e o completamente ordenado. Portanto, para a mesofase nemática $0 < \eta < 1$.

2.2 - TRANSIÇÕES DE FASE DE PRIMEIRA E SEGUNDA ORDEM⁷

As transições de fase que podem ocorrer (primeira e segunda ordem) em sistemas são classificadas fazendo uso de uma função termodinâmica de estado do sistema que é a função energia livre de Helmholtz, definida como $F = U - TS$, onde U é a energia interna do sistema, T é a temperatura e S é a entropia.

Para uma transição de fase de primeira ordem a função F é contínua na temperatura de transição, mas a sua primeira derivada em relação à temperatura à volume constante é descontínua na referida temperatura, ou seja $(\partial F / \partial T)_V = -S$. Nesta transição o parâmetro de ordem¹ apresenta uma descontinuidade na temperatura de transição (T_C) indicada na figura 3. Na unidade 2.5. verificar-se-á o comportamento dos parâmetros de ordem da mesofase esmética A como uma função da temperatura.

Numa transição de fase de segunda ordem a função F e $(\partial F / \partial T)_V$ são contínuas na temperatura de transição, mas sua segunda derivada em relação à temperatura à volume constante, que é proporcional ao calor específico do material é descontínua na referida temperatura.

O parâmetro de ordem¹, neste tipo de transição diminui continuamente até zero quando se aproxima da temperatura de transição (T_C) como mostra a figura 4.

FIGURA 3: Comportamento do parâmetro de ordem com a temperatura. A descontinuidade do parâmetro de ordem na temperatura de transição (T_c) caracteriza a transição de primeira ordem. Como exemplo pode-se citar, além das transições de fase em cristais líquidos, a fusão de qualquer substância.

FIGURA 4: Comportamento do parâmetro de ordem com a temperatura. A continuidade do parâmetro de ordem na temperatura de transição (T_c) revela ser a transição de segunda ordem. Um exemplo é a variação da magnetização espontânea M de um material ferromagnético com a temperatura.

FIGURA 3

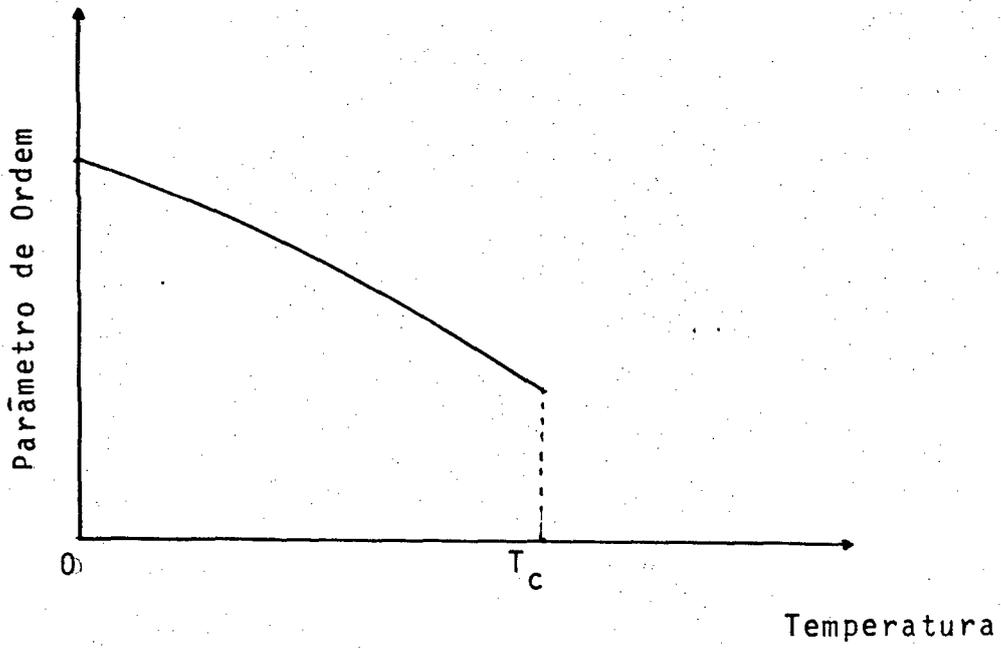
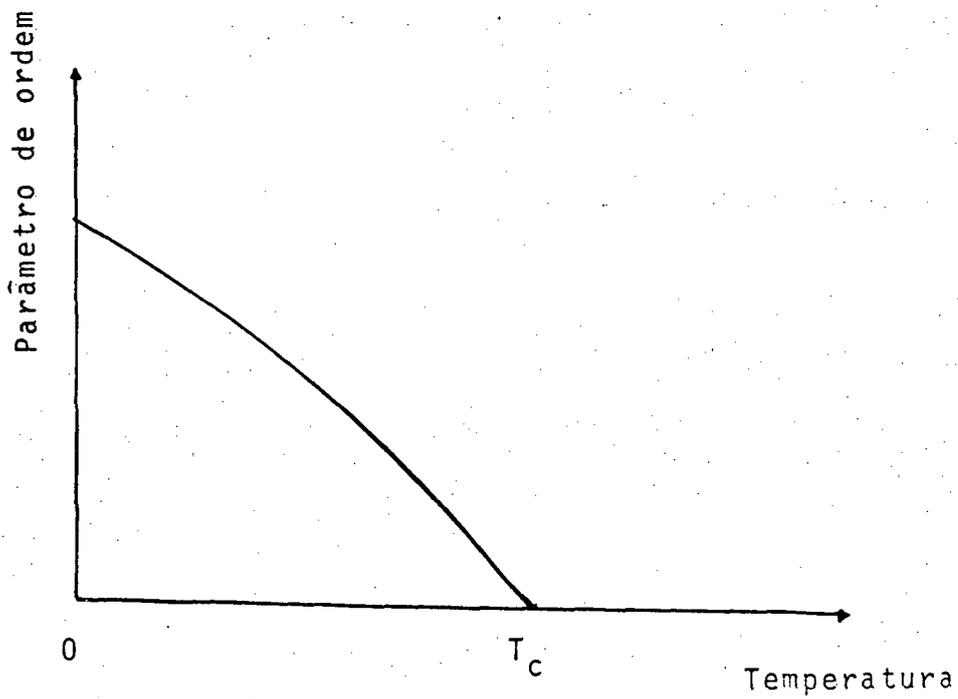


FIGURA 4



2.3. PARÂMETRO DE ORDEM DA MESOFASE ESMÉTICA A

Um exame das propriedades óticas e de difração de raios X da mesofase esmética A, como vimos na unidade 1.4.1., mostra que ela tem simetria uniaxial e uma periodicidade translacional unidimensional. Consideramos as moléculas orientadas preferencialmente na direção Z e seus centros de massa localizados sobre planos paralelos ao plano XY interceptando Z nos pontos 0, $\pm d$, $\pm 2d$, etc...

Na mesofase nemática a função de distribuição orientacional das moléculas segundo Priestley⁸ pode ser expandida em uma série de polinômios de Legendre de ordem par por:

$$f(\cos \theta) = \sum_{L(\text{par})} \frac{2L+1}{2} \langle P_L(\cos \theta) \rangle P_L(\cos \theta) \quad (1)$$

O parâmetro de ordem tradicional da mesofase nemática, aparece no primeiro termo não trivial da expansão, Os termos sucessivos $P_L(\cos \theta)$ contêm valores médios dos polinômios de Legendre de maior ordem e podem ser considerados, como parâmetros de grau mais elevado. Wojtowicz⁹ apresenta este tratamento formal para a mesofase esmética A. A função de distribuição molecular deve, portanto descrever ambas as tendências das moléculas para se orientarem ao longo do diretor \hat{n} (direção Z) e forma camadas perpendiculares a \hat{n} , visto que a mesofase esmética A possui ordem orientacional e translacional. A solução de muitos problemas da física-matemática pode ser representado através do desenvolvimento em série de funções ortogonais, sendo mais conhecidas aquelas que envolvem seno e cosseno. A escolha particular de tais funções depende geralmente da simetria do problema. Desta forma a simetria considerada para a mesofase esmética A, sugere paridade na função distribuição, que pode ser expandida em uma dupla série de cossenos:

$$f(\cos \theta, Z) = \sum_{L=0} \sum_{n=0} \substack{A_{Ln} \\ (\text{par})} P_L(\cos \theta) \cos(2nz/d) \quad (2)$$

onde d é a distância entre as camadas que é aproximadamente da ordem do comprimento molecular. A função de z descreve a tendência do centro de massa das moléculas para formar camadas

perpendiculares ao eixo Z. A função distribuição deve evidentemente satisfazer a chamada condição de normalização:

$$\int_{-1}^1 \int_0^d f(\cos\theta, z) dz d(\cos\theta) = 1 \quad (3)$$

Os coeficientes A_{Ln} são obtidos multiplicando ambos os lados da equação (2) por $P_L(\cos\theta) \cos(\frac{2\pi n z}{d})$, integrando e considerando a ortogonalidade dos polinômios de Legendre temos:

$$A_{Ln} = \frac{2L+1}{2d} \int_{-1}^1 \int_0^d P_L(\cos\theta) \cos(\frac{2\pi n z}{d}) f(\cos\theta, z) dz d(\cos\theta) .$$

Reconhecendo na integral a definição do valor médio de uma função em relação a uma certa função distribuição temos então:

$$A_{Ln} = \frac{2L+1}{2d} \langle P_L(\cos\theta) \cos(\frac{2\pi n z}{d}) \rangle = (L, n \neq 0) \quad (4)$$

Os resultados são:

$$A_{00} = \frac{1}{2d}$$

$$A_{0n} = \frac{1}{d} \langle \cos(\frac{2\pi n z}{d}) \rangle \quad (n \neq 0)$$

$$A_{L0} = \frac{2L+1}{2d} \langle P_L(\cos\theta) \rangle \quad (L \neq 0) \quad (5)$$

$$A_{Ln} = \frac{2L+1}{2d} \langle P_L(\cos\theta) \cos(\frac{2\pi n z}{d}) \rangle \quad (L, n \neq 0)$$

Identificou-se na equação (5) como parâmetros de ordem orientacionais $\langle P_L(\cos\theta) \rangle$ e os translacionais $\langle \cos(\frac{2\pi n z}{d}) \rangle$, além dos parâmetros de ordem mistos $\langle P_L(\cos\theta) \cos(\frac{2\pi n z}{d}) \rangle$ que descrevem a correlação ou acoplamento entre os graus d de ordem orientacionais e translacionais.

Os três parâmetros de ordem de menor grau nas equações (5) aparecem em todas as teorias publicadas da mesofase esmética-A, os quais receberam símbolos especiais:

$$\eta = \langle P_2(\cos \theta) \rangle$$

$$\tau = \langle \cos \left(\frac{2\pi n z}{d} \right) \rangle \quad (6)$$

$$\sigma = \langle P_2(\cos \theta) \cos \left(\frac{2\pi n z}{d} \right) \rangle$$

No líquido isotrópico teríamos $\eta = \tau = \sigma = 0$. Na mesofase nemática $\eta \neq 0$, $\tau = \sigma = 0$. Na mesofase esmética A $\eta \neq 0$, $\tau \neq 0$ e $\sigma \neq 0$. Para uma ordem perfeita todos tendem à unidade. O interesse maior das teorias moleculares é no sentido de relacionar tais parâmetros com a temperatura, em particular estes parâmetros serão discutidos na próxima unidade (2.4) em termos do modelo molecular proposto por Macmillan.

2.4 - MODELO TEÓRICO DE MACMILLAN

A estabilidade da estrutura esmética A é uma consequência direta das interações entre as moléculas constituintes e, mesmo não se conhecendo em detalhes a natureza precisa da referida interação sabe-se que deve existir uma dependência na orientação e distância no potencial de interação entre duas moléculas desta mesofase, Kobayashi¹⁰ sugeriu uma forma simples para o potencial de interação intermolecular.

$$V_{12} = U(r_{12}) + W(r_{12}) P_2(\cos \theta_{12}) \quad (7)$$

onde r_{12} é a distância entre os centros de massa das moléculas e θ_{12} é o ângulo entre os eixos longos das duas moléculas. A dependência funcional de U e W em r_{12} não está especificada; $U(r_{12})$ representa o potencial do curto alcance (forças centrais), enquanto $W(r_{12})$ é o potencial associado às forças de orientação das moléculas, devidas às forças de dispersão anisotrópicas, forças do tipo quadrupolo, etc...

Uma teoria estatística exata dos esméticos baseada no potencial intermolecular (equação (7)) é extremamente difícil para realizar. Entretanto empregando a aproximação do campo mē-

dio, é possível determinar o potencial de uma molécula, calculando a média de V_{12} sobre todas as orientações e posições das outras moléculas fazendo uso da função distribuição característica da mesofase esmética A $f(\cos\theta, z)$.

Inicialmente fez-se a expansão do potencial V_{12} em uma série de harmônicos esféricos. Os termos em ϕ (ângulo azimutal) desaparecem no processamento da média, sob a hipótese que a mesofase esmética A apresenta simetria cilíndrica. A equação (7) toma então a forma:

$$V_{12} = U(r_{12}) + \frac{4}{5} \pi W(r_{12}) Y_2^0(\theta_1) Y_2^{0*}(\theta_2) \quad (8)$$

onde $Y_2^0(\theta_1)$ e $Y_2^{0*}(\theta_2)$ são os harmônicos esféricos, definidos por:

$$Y_L^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2L+1}{4} \frac{(L-m)!}{(L+m)!}} P_L^m(\cos\theta) e^{im\phi}, \quad \text{con-}$$

siderados na equação (8) $L=2$ e $m=0$ (independência de ϕ).

Para obter o potencial de uma única molécula V_1 na aproximação do campo médio é necessário calcular a média sobre todas as orientações e posições da molécula 2, ou seja:

$$V_1(\cos\theta, z) = \langle V_{12} \rangle = \langle U(r_{12}) \rangle + \frac{4}{5} \pi \langle W(r_{12}) Y_2^{0*}(\theta_2) \rangle Y_2^0(\theta_1) \quad (9)$$

O valor médio ao segundo membro da equação acima é dado por:

$$\langle W(r_{12}) Y_2^{0*}(\theta_2) \rangle = \left(\frac{5}{4\pi}\right)^{1/2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} W(r_{12}) P_2(\cos\theta_2) f(\cos\theta_2, z_2) \cdot \sin\theta_2 d\theta_2 dz_2 \quad (10)$$

onde $f(\cos\theta_2, z_2)$ é a função de distribuição molecular orientacional e translacional da molécula 2. Reconhecendo a definição de valor médio na equação (10) temos:

$$\langle W(r_{12}) Y_2^{0*}(\theta_2) \rangle = \left(\frac{5}{4\pi}\right)^{1/2} \langle W(r_{12}) P_2(\cos\theta_2) \rangle \quad (11)$$

Substituindo essa expressão e também a definição de harmônicos esféricos na equação (9), obtem-se então o potencial de uma molécula:

$$V_1(\cos\theta, z) = \langle U(r_{12}) \rangle + \langle W(r_{12}) P_2(\cos\theta) \rangle P_2(\cos\theta) \quad (12)$$

onde as médias $\langle U(r_{12}) \rangle$ e $\langle W(r_{12}) P_2(\cos\theta) \rangle$ são funções de z , a posição do centro de massa da molécula, considerada com relação à camada e θ é o ângulo entre o eixo desta molécula e o diretor \hat{n} .

Calculando a média de $\langle W(r_{12}) P_2(\cos\theta) \rangle$ sobre todas as posições da molécula 2 temos por definição:

$$\langle W(r_{12}) P_2(\cos\theta) \rangle = \int_{-1}^1 \int_0^\infty W(r_{12}) P_2(\cos\theta) f(\cos\theta_2, z_2) dz_2 d(\cos\theta_2) \quad (13)$$

onde $f(\cos\theta_2, z_2)$ é a função de distribuição da molécula 2 que satisfaz a condição de normalização

$$\int_{-1}^1 \int_0^\infty f(\cos\theta_2, z_2) dz_2 d(\cos\theta_2) = 1$$

A representação da função $W(r_{12})$ em integral de Fourier é dado por⁸:

$$W(r_{12}) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \bar{W}_c(x_{12}, y_{12}, s) \cos(sz_{12}) ds \quad (14)$$

onde \bar{W}_c é a transformada do cosseno de Fourier da função W . Substituindo a expressão (14) em (13) obtem-se:

$$\langle W(r_{12}) P_2(\cos\theta) \rangle = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty ds \int_{-1}^1 \int_0^\infty \bar{W}_c(s) \cos(sz_{12}) P_2(\cos\theta_2) f(\cos\theta_2, z_2) dz_2 d(\cos\theta_2) \quad (15)$$

Desenvolvendo $\cos(sz_{12}) = \cos(s(z_2 - z_1))$ e reconhecendo a definição de valor médio na equação (15) temos:

$$\langle W(r_{12}) P_2(\cos\theta) \rangle = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \bar{W}_c(s) \langle \cos(sz_2) P_2(\cos\theta_2) \rangle \cos(sz_1) ds + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \bar{W}_c(s) \langle \sin(sz_2) P_2(\cos\theta_2) \rangle \sin(sz_1) ds \quad (16)$$

Os valores médios:

$\langle \cos(sz_2)P_2(\cos\theta_2) \rangle$ e $\langle \sin(sz_2)P_2(\cos\theta_2) \rangle$ são calculados fazendo-se uso da expansão da função $f(\cos\theta_2, z_2)$ em série como na unidade 2.3., equação (2).

$$f(\cos\theta_2, z_2) = \sum_L \sum_n A_{Ln} P_L(\cos\theta_2) \cos\left(\frac{2\pi n z_2}{d}\right),$$

onde os coeficientes A_{Ln} , segundo a equação (5) da unidade 2.3. são dados por:

$$A_{Ln} = \frac{2L+1}{2d} \langle P_L(\cos\theta) \cos\left(\frac{2\pi n z_2}{d}\right) \rangle (L, n \neq 0),$$

portanto o valor médio $\langle \cos(sz_2)P_2(\cos\theta_2) \rangle$ tem a forma:

$$\langle \cos(sz_2)P_2(\cos\theta_2) \rangle = \int_0^\infty \int_{-1}^1 \cos(sz_2)P_2(\cos\theta_2) f(\cos\theta_2, z_2) dz_2 d(\cos\theta_2) \quad (17)$$

Substituindo nesta expressão os coeficientes A_{Ln} , $f(\cos\theta_2, z_2)$ e considerando a ortogonalidade dos polinômios de Legendre temos:

$$\langle \cos(sz_2)P_2(\cos\theta_2) \rangle = \int_0^\infty dz_2 \cos(sz_2) \sum_n \frac{1}{d} \langle P_2(\cos\theta_2) \cos\left(\frac{2\pi n z_2}{d}\right) \rangle \cdot \cos\left(\frac{2\pi n z_2}{d}\right) \quad \text{ou}$$

$$\langle \cos(sz_2)P_2(\cos\theta_2) \rangle = \sum_n \langle P_2(\cos\theta_2) \cos\left(\frac{2\pi n z_2}{d}\right) \rangle \delta\left(s - \frac{2\pi n}{d}\right) \quad (18)$$

onde δ é a função delta de Dirac. Procedendo de maneira analoga pode-se verificar que $\langle \sin(sz_2)P_2(\cos\theta_2) \rangle = 0$. Fazendo a substituição da expressão (18) em (16) e aplicando a definição da função delta temos:

$$\langle w(r_{12})P_2(\cos\theta_2) \rangle = \frac{2}{\pi} \sum_n \langle P_2(\cos\theta) \cos\left(\frac{2\pi n z}{d}\right) \rangle \cos\left(\frac{2\pi n z}{d}\right) \overline{w}_c\left(\frac{2\pi n}{d}\right)$$

$$\langle w(r_{12})P_2(\cos\theta) \rangle = \sum_n W_n \langle P_2(\cos\theta) \cos\left(\frac{2\pi n z}{d}\right) \rangle \cos\left(\frac{2\pi n z}{d}\right) \quad (19)$$

$$\text{onde } W_n = \frac{2}{\pi} \overline{w}_c\left(\frac{2\pi n}{d}\right)$$

As mesmas considerações e cálculos acima são aplicadas a função $U(r_{12})$ para calcular $\langle U(r_{12}) \rangle$. Temos portanto:

$$U(r_{12}) = \sum_n U_n \langle \cos(2\pi n z / d) \rangle \cos(2\pi n z / d) \quad (20)$$

onde, como antes, $U_n = 2/\pi \bar{U}_c(2\pi n/d)$. Substituindo os valores dados pelas equações (19) e (20) na equação (12) e de acordo com Macmillan¹ considerando apenas os primeiros termos do desenvolvimento em série bem como os parâmetros de ordem da mesofase esmética A, identificados na equação (6) da unidade 2.3., temos:

$$V_1(\cos\theta, z) = U_0 + U_1 \tau \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) + \dots + (W_0 \eta + W_1 \sigma \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) + \dots) P_2(\cos\theta) \quad (21)$$

onde os coeficientes U_0 , U_1 , W_0 e W_1 são as transformadas de Fourier em cossenos das funções U e W , respectivamente, e η , τ e σ são os parâmetros de ordem orientacional, translacional e misto. U_0 é uma constante e pode ser desprezada. O termo em U_1 mostra a influência da ordem translacional (τ) em forçar as moléculas a se ordenarem em camadas. O termo em W_0 mostra a influência da ordem orientacional (η) em forçar as moléculas a se alinharem na direção \hat{n} , enquanto que o termo em W_1 mostra como o grau de ordem translacional pode influenciar a ordem orientacional e vice-versa, através da ação do parâmetro misto (σ).

Macmillan^{1,11}, em seu modelo teórico, adotou formas específicas para as funções $U(r_{12})$ e $W(r_{12})$ dadas por:

$$U(r_{12}) = \delta W(r_{12})$$

$$W(r_{12}) = - \frac{V_0}{r_0^3 \pi^{3/2}} \exp(-(r_{12}/r_0)^2) \quad (22)$$

onde r_{12} é a distância entre os centros de massas de duas moléculas, r_0 é da ordem do comprimento da secção rígida central da molécula e determina o alcance da interação.

V_0 e δ são constantes que caracterizam as intensidades das duas partes da interação. Calculando os coeficientes U_1 , W_0 e W_1 que aparecem na expansão em série da equação (21) temos:

$$V_1(\cos\theta, z) = -V_0 \left(\delta\alpha\tau \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) + (\eta + \alpha\sigma \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right)) P_2(\cos\theta) \right) \quad (23)$$

onde $\alpha = 2 \exp(\pi r_0/d)^2$. A equação (23) representa o potencial médio de cada molécula obtido por Macmillan na aproximação do campo médio. Conhecida a função potencial de uma única molécula na aproximação do campo médio (equação(23)), pode-se, então, calcular as propriedades termodinâmicas do modelo. De acordo com as regras da mecânica estatística clássica¹² a função distribuição molecular correspondente à função potencial (equação(23)) é dada pela seguinte equação:

$$f_1(\cos\theta, z) = Z^{-1} \exp(-\beta V_1(\cos\theta, z)) \quad (25)$$

Onde

$$Z = \int_0^1 \int_0^d \exp(-\beta V_1(\cos\theta, z)) dz d(\cos\theta) \text{ é a função de}$$

partição molecular e $\beta = \frac{1}{kT}$, sendo k a constante de Boltzmann e T a temperatura. As integrações podem ser restritas a $0 \leq \cos\theta \leq 1$ e $0 \leq z \leq d$ pois V_1 é par em $\cos\theta$ e periódico em z.

O potencial V_1 (equação (23)) contém os parâmetros de ordem η , τ e σ indeterminados. A determinação auto-consistente dos parâmetros de ordem e suas dependências com a temperatura pode ser realizada combinando a equação (6) com a equação (25). Isto é:

$$\begin{aligned} \eta &= \int_0^1 \int_0^d P_2(\cos\theta) f_1(\cos\theta, z) dz d(\cos\theta) \\ \tau &= \int_0^1 \int_0^d \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) f_1(\cos\theta, z) dz d(\cos\theta) \\ \sigma &= \int_0^1 \int_0^d P_2(\cos\theta) \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) f_1(\cos\theta, z) dz d(\cos\theta) \end{aligned} \quad (26)$$

Cada uma das equações (26) contem um parâmetro de ordem no seu lado esquerdo e todos os três parâmetros de ordem nas integrais do lado direito. As equações auto-consistentes (26) admitem diversas soluções simultâneas, dentre as quais pode-se citar três, a saber:

(i) $\eta = \tau = \sigma = 0$, nenhuma ordem, característica do líquido isotrópico.

(ii) $\eta \neq 0, \tau = \sigma = 0$, apenas ordem orientacional, reduz-se à teoria de Maier-Saupe para a mesofase nemática.

(iii) $\eta \neq 0, \tau \neq 0$ e $\sigma \neq 0$, ordens orientacional e translacional, características da mesofase esmética-A.

Para se obter informações físicas sobre o sistema necessita-se calcular a energia livre que, segundo a definição na unidade 2.2., temos:

$$F = U - TS \quad (27)$$

onde U é a energia interna do sistema definida pela expressão:

$$U = \frac{1}{2} N \langle V_1 \rangle \quad (28)$$

Sendo N o número de moléculas. A energia interna é obtida calculando o valor médio de V_1 dado pela equação (23).

$$U = - \frac{1}{2} NV_0 \langle \delta\alpha\tau \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) + (\eta + \alpha\sigma \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right)) P_2(\cos\theta) \rangle \quad \text{ou}$$

$$U = - \frac{1}{2} NV_0 \left(\delta\alpha\tau \langle \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) \rangle + \eta \langle P_2(\cos\theta) \rangle + \alpha\sigma \langle P_2(\cos\theta) \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) \rangle \right).$$

Os valores médios no segundo membro da equação acima são de acordo com a definição (equação (6) de unidade 2.3.) os parâmetros de ordem translacional, orientacional e misto, respectivamente. Portanto,

$$U = - \frac{1}{2} NV_0 (\eta^2 + \alpha\delta^2 + \alpha\sigma^2) \quad (29)$$

A entropia é obtida através da expressão:

$$S = - NK \ln \langle f_1 \rangle \quad (30)$$

Onde k é a constante de Boltzmann e f_1 é a função de distribuição molecular. Substituindo a equação (25) na equação (30) e calculando o valor médio temos para a entropia:

$$S = -Nk \langle \ln Z^{-1} \exp(V_0/kT) \delta\alpha\tau \cos(\frac{2\pi z}{d}) + (\eta + \alpha\sigma \cos(\frac{2\pi z}{d})) P_2(\cos\theta) \rangle.$$

Aplicando as propriedades dos logarítmos e processando a média, temos:

$$S = Nk(\ln Z - V_0/kT(\delta\alpha\tau \cos(\frac{2\pi z}{d}) + \eta \langle P_2(\cos\theta) \rangle + \alpha\sigma \langle P_2(\cos\theta) \cos(\frac{2\pi z}{d}) \rangle)),$$

onde novamente identifica-se os valores médios da equação acima como os parâmetros de ordem translacional, orientacional e misto respectivamente. Finalmente obtemos:

$$S = NK \ln Z - \frac{NV_0}{T} (\eta^2 + \alpha\delta\tau^2 + \alpha\sigma^2) \quad (31)$$

Fazendo a substituição dos valores dados pelas equações (29) e (31) na equação (27) temos a energia livre do sistema:

$$F = -NkT \ln Z + \frac{1}{2} NV_0 (\eta^2 + \alpha\delta\tau^2 + \alpha\sigma^2) \quad (32)$$

A equação acima contém, além do termo usualmente esperado $\ln Z$, o termo adicional que surge da aproximação do potencial de um par de moléculas V_{12} pelo potencial médio V_1 de uma única molécula, calculado empregando a aproximação do campo médio. Os parâmetros de ordem na equação (26) podem ser encontrados simplesmente minimizando a energia livre (equação (32)) com relação aos referidos parâmetros. Tomando o parâmetro de ordem orientacional como exemplo e calculando $(\partial F/\partial \eta)_T = 0$, temos:

$$(\partial/\partial \eta [1/2NV_0 (\eta^2 + \alpha\delta\tau^2 + \alpha\sigma^2) - NkT \ln Z])_T = 0$$

$\eta = kT/V_0 (\partial \ln Z/\partial \eta)_T$. Efetuando a derivada e considerando o valor da função de partição (equação (25)) obtemos exatamente o parâmetro de ordem orientacional como definido pela equação (26). Procedendo de maneira análoga obtem-se os outros dois parâmetros de ordem.

2.5. RESULTADOS NUMÉRICOS DE MACMILLAN

Em seu primeiro trabalho Macmillan considerou apenas a parte anisotrópica do potencial intermolecular proposto por Kobayashi (equação (7)). Portanto com $\delta = 0$, o termo em τ (parâmetro de ordem translacional) desaparece do potencial (equação (23)), e a teoria, agora, envolve somente os parâmetros de ordem orientacional e misto. No capítulo IV citaremos a introdução do parâmetro δ por Macmillan.

Dois parâmetros físicos entram na teoria: V_0 e α . V_0 determina a temperatura de transição nemático-isotrópico e fixa a escala de temperatura do modelo, obtida numericamente por Maier e Saure¹³ como sendo:

$T_{NI} = (0.2202V_0/K)$. O parâmetro α dado pela equação (24) pode variar entre 0 e 2 e determina a temperatura de transição esmético A-nemático. Segundo Macmillan a distância entre as camadas d é determinada pelo comprimento da molécula na mesofase esmética A, enquanto que r_0 é determinado pelo comprimento da secção central rígida da molécula. Desta forma α cresce com o crescimento do comprimento das moléculas d . Numa série homóloga o comprimento da molécula é determinado pela cadeia alquil ligada à mesma, enquanto que o comprimento da secção rígida central da molécula r_0 na série homóloga geralmente não se altera. As equações (26) foram resolvidas numericamente por Macmillan para obter os parâmetros da ordem orientacional (η) e misto (σ), e a entropia como uma função da temperatura para diversos valores de α . As temperaturas de transição como função do parâmetro α calculadas pelo modelo teórico são mostradas no diagrama de fase na figura 5. A temperatura de transição esmético A-nemático (ou colestérico) é uma função crescente de α e a curva T_{SN} (temperatura de transição esmético A-nemático) tende à curva T_{NI} em $\alpha = 0.98$. A transição de fase esmético A-nemático é de segunda ordem para $\alpha < 0.70$ e de primeira ordem para $0.70 < \alpha < 0.98$. A figura 6 mostra a representação dos parâmetros de ordem orientacional e misto em função da temperatura para três valores de α . Para $\alpha = 1.1$ (comprimento longo da cadeia), η e σ mudam descontinuamente na mesma temperatura, desaparecendo simultaneamente as ordens orientacional e translacional. Há, então, uma mudança de fase de primeira ordem da mesofase esmética A diretamente

para o líquido isotrópico. Para $\alpha = 0.85$ os parâmetros de ordem orientacional e misto apresentam uma descontinuidade na temperatura de transição esmético A-nemático (T_{SN}) mas somente σ desaparece. η desaparece descontinuamente numa alta temperatura de transição nemático-isotrópico (T_{NI}). O sistema apresenta uma transição de primeira ordem esmético A-nemático, seguida por outra transição de primeira ordem nemático-isotrópico. Para $\alpha = 0.6$ (pequeno comprimento da cadeia) σ desaparece continuamente em uma temperatura esmético A-nemático (T_{SN}). O parâmetro de ordem orientacional (η) mostra uma descontinuidade em inclinação nesta temperatura e em seguida desaparece descontinuamente em uma temperatura maior T_{NI} . Há, então, uma transição de fase de segunda ordem esmético A-nemático, seguida pela transição de fase de primeira ordem nemático-isotrópico.

O modelo teórico prediz, também, uma transição de fase de segunda ordem esmético A-nemático para a razão $T_{SN}/T_{NI} \leq 0.87$, com entropia de transição esmético A-nemático (ΔS_{SN}) igual a zero, conforme indicado na figura 5, e uma transição de primeira ordem com aumento da entropia de transição para valores maiores que T_{SN}/T_{NI} .

Vários trabalhos^{14, 15 e 16} tem sido publicados medindo os diferentes parâmetros do modelo para diversas séries homólogas. Neste, especificamente, determinamos o calor de transição esmético A-colestérico para as misturas binárias dos compostos da série homóloga dos n-alcanoatos referidos na unidade 1.6., onde, segundo Alben¹⁷, a concentração das misturas binárias é uma relevante variável termodinâmica no estudo do comportamento da transição de fase acima citada.

O calor e a entropia de transição podem estar relacionados pela equação:

$\Delta H = T\Delta S$, onde ΔH é o calor de transição, T é a temperatura de transição e ΔS é a entropia de transição.

FIGURA 5: Temperaturas de transição em unidades de $0.2202V_0/K$ em função do parâmetro α e também a entropia de transição ΔS em unidades de $R_0 = 1.986 \text{ cal/k mol}$ em função de α , onde R_0 é a constante dos gases ideais. T_{NI} , T_{SN} e T_{SI} são as temperaturas de transição nemático-isotrópico, esmético A-nemático e esmético A-isotrópico, respectivamente.

ΔS_{NI} , ΔS_{SN} e ΔS_{SI} são as entropias de transição nemático-isotrópico, esmético A-nemático e esmético A-isotrópico, sendo que ΔS_{SN} se anula para $\alpha=0.7$.

FIGURA 5

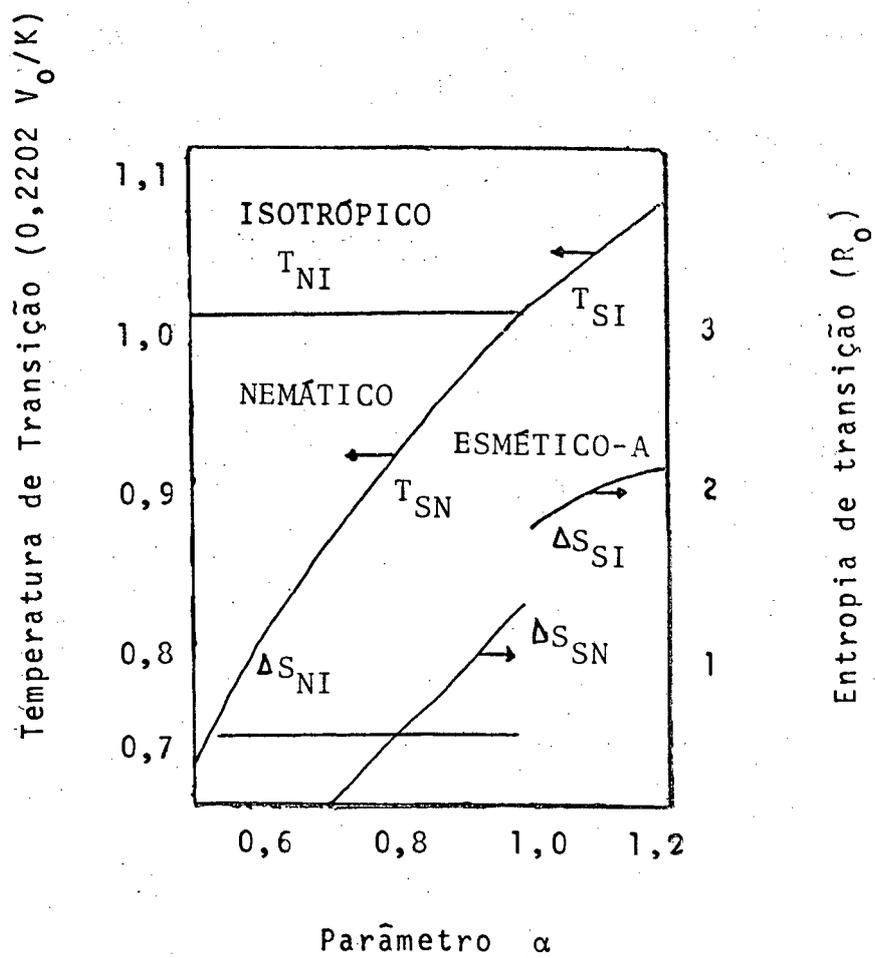
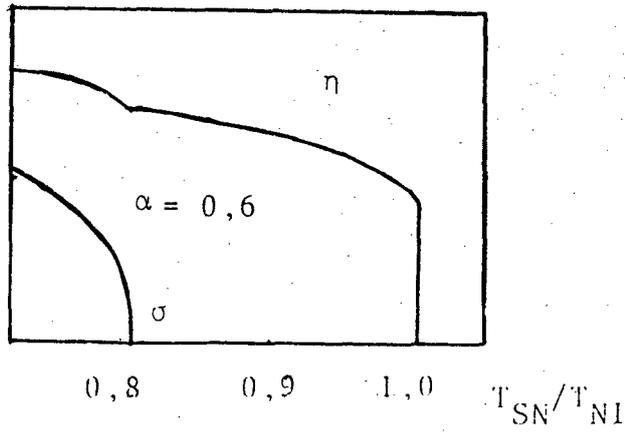
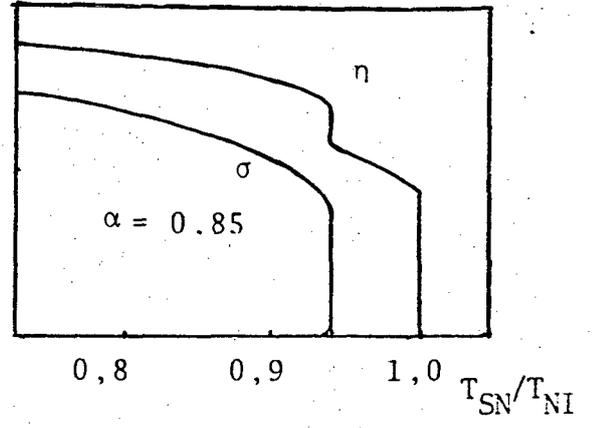
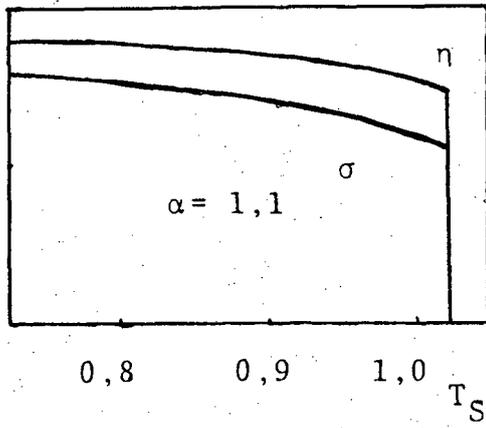


FIGURA 6: Variação dos parâmetros de ordem orientacional (η) e misto (σ) com a temperatura reduzida $KT/0,2202V_0 = T/T_{NI}$ para três valores de α do modelo teórico de Macmillan.

FIGURA 6

Parametros de Ordem Orientacional e Misto



CAPÍTULO III

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - PROCESSO DE PURIFICAÇÃO

O método de recristalização¹⁸ tem sido muito empregado na purificação dos cristais líquidos colestéricos. Coloca-se o solvente em um recipiente, em seguida introduz-se o cristal até saturar a solução, que deverá sofrer um leve aquecimento, ser filtrada e exposta para a recristalização. Num segundo momento a amostra recristalizada é filtrada a vacuo, colocada em um sistema a vacuo contendo substancias tais como: sílica gel, cloreto de cálcio, etc ... cuja finalidade é reter a umidade da amostra. A avaliação do processo de purificação é feita através da estabilidade nas medidas das temperaturas de transição.

3.2 - PURIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS: CAPROATO, HEPTANOATO, MIRISTATO, PALMITATO E NONANOATO DE COLESTERILA.

Com o objetivo de escolher o solvente mais adequado na purificação dos compostos colestéricos acima referidos, fez-se uma testagem de vários solventes disponíveis no laboratório com cada composto. Os solventes testados foram: etanol, metanol, butanol-2, ácido acético, acetato de etila, n-pentanol, éter etílico e acetona, em seguida recristalizou-se uma pequena amostra teste de cada composto com os respectivos solventes. As temperaturas de transição das amostras dos compostos, foram observadas através do microscópio universal equipado com um controlador de temperatura METTLER FP5 e uma camara de aquecimento METTLER FP 52. Finalmente optou-se pelos solventes que apresentaram tempe-

raturas de transição mais elevadas, tendo em vista que as impurezas agem no sentido de diminuir estas temperaturas. Os compostos: caproato, heptanoato, miristato e palmitato foram obtidos do laboratório ALDRICH, sendo que o primeiro foi recristalizado duas vezes com acetato de etila, o segundo duas vezes com ácido acético e uma vez com acetato de etila, o miristato foi recristalizado cinco vezes com acetato de etila e o palmitato duas vezes com etanol respectivamente. O nonanoato foi obtido dos laboratórios: SIGMA, recristalizado duas vezes com uma mistura de ácido acético e acetato de etila na proporção de 1:1. Uma vez com ácido acético e outra com acetato de etila isoladamente, e ALDRICH recristalizado três vezes com acetato de etila.

3.3 - MISTURAS BINÁRIAS UTILIZADAS

Foram utilizados quatro misturas binárias: palmitato-miristato, miristato-nonanoato, nonanoato-heptanoato e nonanoato-caproato de colesterila. A primeira com uma amostra padrão de 0,95 gramas equivalente a 100%, a segunda com 0,35 gramas, a terceira e última com 0,40 gramas consideradas como amostra padrão correspondente a 100% respectivamente. Os componentes das misturas foram pesados em uma balança METTLER H51 nas proporções desejadas. A homogeneidade das misturas foi procedida, imprimindo um leve aquecimento com elevação da temperatura até o líquido isotrópico e posteriormente a diminuição da temperatura seguido por uma lenta agitação em círculos.

3.4 - CALIBRAÇÃO DO CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC-2)

A calibração do DSC-2¹⁹ em graus Kelvin (°K) foi verificada após ter sido otimizada a linha base, medindo a temperatura de transição do índium e do chumbo com uma velocidade de aquecimento de 10°/min. Tanto na medida da temperatura de transição do índium como no chumbo, registrou-se um desvio da ordem de 0,20°K na temperatura em relação aos valores da literatura. O procedimento na determinação da temperatura de transição tem início com a preparação da amostra, que é pesada (aproximadamente 5 mg) e encapsulada, sendo em seguida levada ao forno F conforme indicado na figura 8.

FIGURA 7

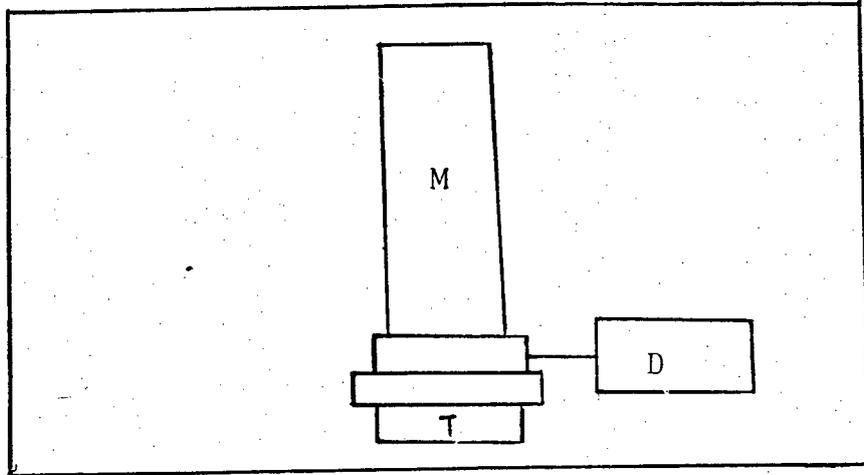
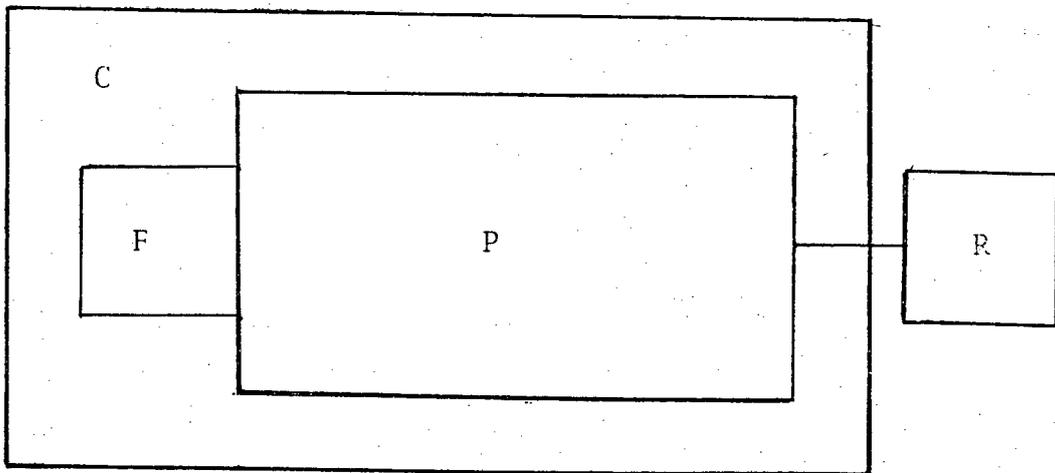


FIGURA 8



Anexado ao DSC-2 encontra-se o registrador R, cuja finalidade é registrar o termograma e a temperatura no decorrer da experiência. Acionado os controles no painel P concomitantemente com o registrador R, determina-se temperatura de transição de acordo com a figura 9.

Experimentalmente pode ser observada uma ligeira dependência na calibração de temperatura com a velocidade de aquecimento ou esfriamento. Alternativamente esta dependência pode ser determinada e corrigida matematicamente, através de uma equação da forma¹⁹:

$$T_v = T_o + C \frac{dT}{dt} + D \text{ onde:}$$

T_v = temperatura verdadeira

T_o = temperatura observada

dT/dt = velocidade de aquecimento ou esfriamento em $^{\circ}/\text{min}$
 C, D são constantes com C tipicamente igual a 0,085. Se a calibração for realizada em $10^{\circ}/\text{min}$. $T_v = T_o$ em $10^{\circ}/\text{min}$., o que corresponde a: $D = C \frac{dT}{dt} = 0,085 \times 10 = 0,85$. Portanto, para qualquer outras velocidades temos a equação de correção:

$$T_v = T_o + 0,085 \frac{dT}{dt} + 0,85 \quad (33)$$

CONSTANTE DE CALIBRAÇÃO DO INSTRUMENTO

A medida do calor de transição na prática envolve uma equação da forma¹⁹:

$$\Delta H = \frac{k \times R \times A}{W \times S} \quad \text{onde:} \quad (34)$$

ΔH = calor de transição em calorias por grama

k = constante de calibração do instrumento

R = sensibilidade em milicalorias por segundo

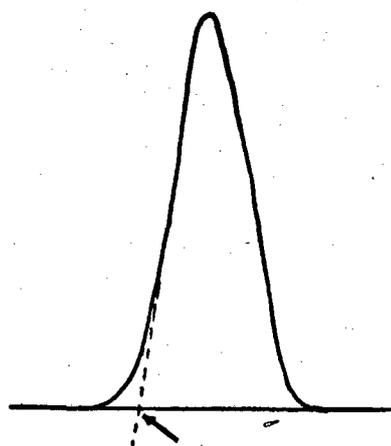
A = area sob o pico em unidades arbitrarias

W = massa da amostra em miligramas

S = velocidade do papel no registrador em milímetros por minuto (mm/min). O procedimento na determinação da constante de calibração é análogo ao descrito quando da determinação da temperatura de transição do índium e do chumbo, diferindo apenas no cuidado das medidas de alguns parâmetros tais como: área, massa da mostra, etc... A sensibilidade e velocidade do papel foram normatizados para se obter um pico abrangente, viabilizando a medida da área sob o pico. As medidas das áreas foram extraídas com o auxílio de um planímetro, considerando-se como o valor mais provável a média de uma série de medidas entre 5 e 10. Os dados experimentais obtidos com o índium encontram-se na tabela I. Substituindo estes valores na equação (34), obtem-se $k = 2.534,93$ (constante de calibração do instrumento). A confiabilidade da constante de calibração, pode ser verificada, calculando o calor de transição do chumbo, cujos dados estão na tabela I. Substituindo os valores obtidos para o chumbo na equação (34), considerando o valor da constante de calibração temos: $\Delta H = 5,53$ cal/g, calor de transição do chumbo. A literatura registra 5.50 cal/g, proporcionando um desvio porcentual absoluto de aproximadamente de 0,5%. Portanto, a equação (34) poderá então ser utilizada para determinar os calores de transição dos compostos e das misturas binárias dos cristais líquidos colestéricos.

FIGURA 9

Procedimento gráfico para determinação da temperatura de transição.



Temperatura de transição

TABELA I

	V_a (°/min)	A	W(mg)	S(mm/min)	R(mcal/s)	ΔH_L (cal/g)
indium	2,5	0,186	4,34	160	10,0	6,79
chumbo	5,0	0,389	5,57	160	5,0	5,50

V_a = velocidade de aquecimento

A = area em unidade arbitraria

W = massa da amostra

S = velocidade do papel no registrador

R = sensibilidade

ΔH_L = calor de transiçãõ registrado na literatura

Através dos dados acima referidos, calculou-se inicialmente a constante da calibração do instrumento com o auxílio da equação (34) referida na unidade 3.4. ., utilizando o indium temos:

$$k = \frac{\Delta H \times W \times S}{A \times R} = \frac{6,79 \times 4,34 \times 160}{0,186 \times 10} = 2.534,93$$

e posteriormente o calor de transiçãõ do chumbo:

$$\Delta H = \frac{k \times A \times R}{W \times S} = \frac{2.534,93 \times 0,389 \times 5,0}{5,57 \times 160} = 5,53 \text{ cal/g}$$

3.5 - MEDIDAS DAS TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO

Inicialmente mediu-se as temperaturas de transição sólido-líquido dos compostos colestéricos (exceto o caproato e heptanoato que foram observadas microscopicamente), com uma velocidade de aquecimento igual a usada na calibração da temperatura. As temperaturas de transição: colestérico - isotrópico e esmético A - colestérico foram medidas no esfriamento pois somente o miristato apresenta ambas as mesofases esmética A e colestérica no aquecimento. As temperaturas de transição do palmitato, miristato e da mistura binária palmitato - miristato, foram medidas pelo DSC-2, com uma velocidade de esfriamento de 0,625 °/min, sendo que estas temperaturas foram corrigidas conforme a (equação 33) referida na unidade 3.4. Optou-se por esta velocidade afim de se obter uma maior segurança nas medidas, em consequência do melhor equilíbrio térmico certamente alcançado, enquanto que as temperaturas de transição dos compostos: caproato, heptanoato, nonanoato e das misturas: miristato - nonanoato, nonanoato - heptanoato e nonanoato - caproato foram observadas através do microscópio universal. Os dois instrumentos; DSC-2 e microscópio foram utilizados para um mesmo fim, objetivando-se maior confiabilidade nos resultados das referidas misturas e dos compostos. Os dados obtidos das temperaturas de transição estão na tabela II.

3.6 - MEDIDAS DOS CALORES DE TRANSIÇÃO ESMÉTICO A-COLESTÉRICO

Seguindo o mesmo procedimento descrito na obtenção do calor de transição do chumbo, é que foram feitas medidas dos calores de transição dos compostos e misturas binárias. Embora a velocidade de esfriamento não entra com uma variável significativa no cálculo do calor de transição segundo a equação (34), referida na unidade 3.4. , ela tem influenciado ligeiramente na extrapolação da linha base, para a medida da área sob o pico. Por este motivo, realizou-se uma série de medidas testes com diversas velocidades de esfriamento para os compostos e misturas binárias, com a finalidade de selecionar uma velocidade e juntamente com os demais parâmetros; sensibilidade, massa da amostra e velocidade do papel, que proporcionassem a melhor concordância possível na extrapolação da linha base.

TABELA II

	T_F (°K)	T_{CI} (°K)	T_{SC} (°K)
PT	349,3	353,7	349,2
80% PT + 20% MT	- - -	353,8	348,8
60% PT + 40% MT	- - -	354,4	349,1
40% PT + 60% MT	- - -	354,9	349,5
20% PT + 80% MT	- - -	355,1	349,6
MT	343,4	356,1	350,5
80% MT + 20% NT*	- - -	356,5	347,7
60% MT + 40% NT*	- - -	358,0	345,0
40% MT + 60% NT*	- - -	359,0	343,6
20% MT + 80% NT*	- - -	360,8	344,6
NT*	350,3	364,0	347,0
NT**	349,0	362,8	345,5
80% NT** + 20% HT	- - -	362,3	341,4
60% NT** + 40% HT	- - -	363,5	339,6
HT	385,0	365-7	- - -
CT	370,4	371,9	- - -
80% NT** + 20% CT	- - -	363,0	338,3
70% NT** + 30% CT	- - -	364,7	336,0
65% NT** + 35% CT	- - -	365,0	334,6
60% NT** + 40% CT	- - -	365,6	332,5

onde: T_F = temperatura de transição sólido-cristal líquido

T_{CI} = temperatura de transição colestérico-isotrópico

T_{SC} = temperatura de transição esmético A-colestérico

PT = palmitato, MT miristato, NT nonanoato, HT heptanoato e CT coproato de colesterila respectivamente

(*) = laboratório Sigma

(**) = laboratório Aldrich

Os dados experimentais obtidos e as velocidades de esfriamento empregadas encontram-se na tabela III e a seguir apresentamos termogramas dos compostos; palmitato, miristato e da mistura binária nonanoato-caproato de colesterila, bem como os diagramas de fase das referidas misturas binárias.

TABELA III

	$\Delta H(\text{cal/g})$	T_{SC}/T_{CI}	$W(\text{mg})$	$R(\text{mcal/s})$	$s(\text{mm/min})$	$v_e(\text{°/min})$	A
PT	0,6861	0,9873	5,08	1,0	80	2,5	0,110
80% PT + 20% MT	0,6708	0,9858	4,96	1,0	80	2,5	0,105
60% PT + 40% MT	0,6570	0,9850	4,22	0,5	80	2,5	0,175
40% PT + 60% MT	0,6359	0,9847	4,21	0,5	80	2,5	0,169
20% PT + 80% MT	0,6074	0,9845	6,06	0,5	80	2,5	0,194
MT	0,5982	0,9842	4,82	1,0	80	1,25	0,091
80% MT + 20% NT*	0,3985	0,9753	4,93	0,5	80	2,5	0,124
60% MT + 40% NT*	0,2558	0,9637	5,45	0,5	80	2,5	0,088
40% MT + 60% NT*	0,1868	0,9571	4,07	0,5	80	2,5	0,048
20% MT + 80% NT*	0,1721	0,9551	5,34	0,5	80	2,5	0,058
NT*	0,1537	0,9533	4,02	0,5	80	1,25	0,039
NT**	0,1273	0,9523	5,61	0,5	80	2,5	0,045
80%NT**+ 20% HT	0,0981	0,9423	4,52	1,0	80	10,0	0,014
60%NT**+ 40% HT	0,0724	0,9342	5,69	1,0	80	10,0	0,013
80%NT**+ 20% CT	0,0603	0,9319	12,34	0,5	80	5,0	0,047
70%NT**+ 30% CT	0,0211	0,9213	9,98	0,5	80	5,0	0,013
65%NT**+ 35% CT	0	0,9167	10,01	0,5	80	5,0	0
60%NT**+ 40% CT	0	0,9095	10,05	0,5	80	5,0	0

(*) laboratório Sigma, (**) Aldrich

FIGURA 10: TERMOGRAMA CARACTERISTICO DO PALMITATO DE COLESTERILA.
PARA O NONANOATO O TERMOGRAMA É ANÁLOGO.

FIGURA 10

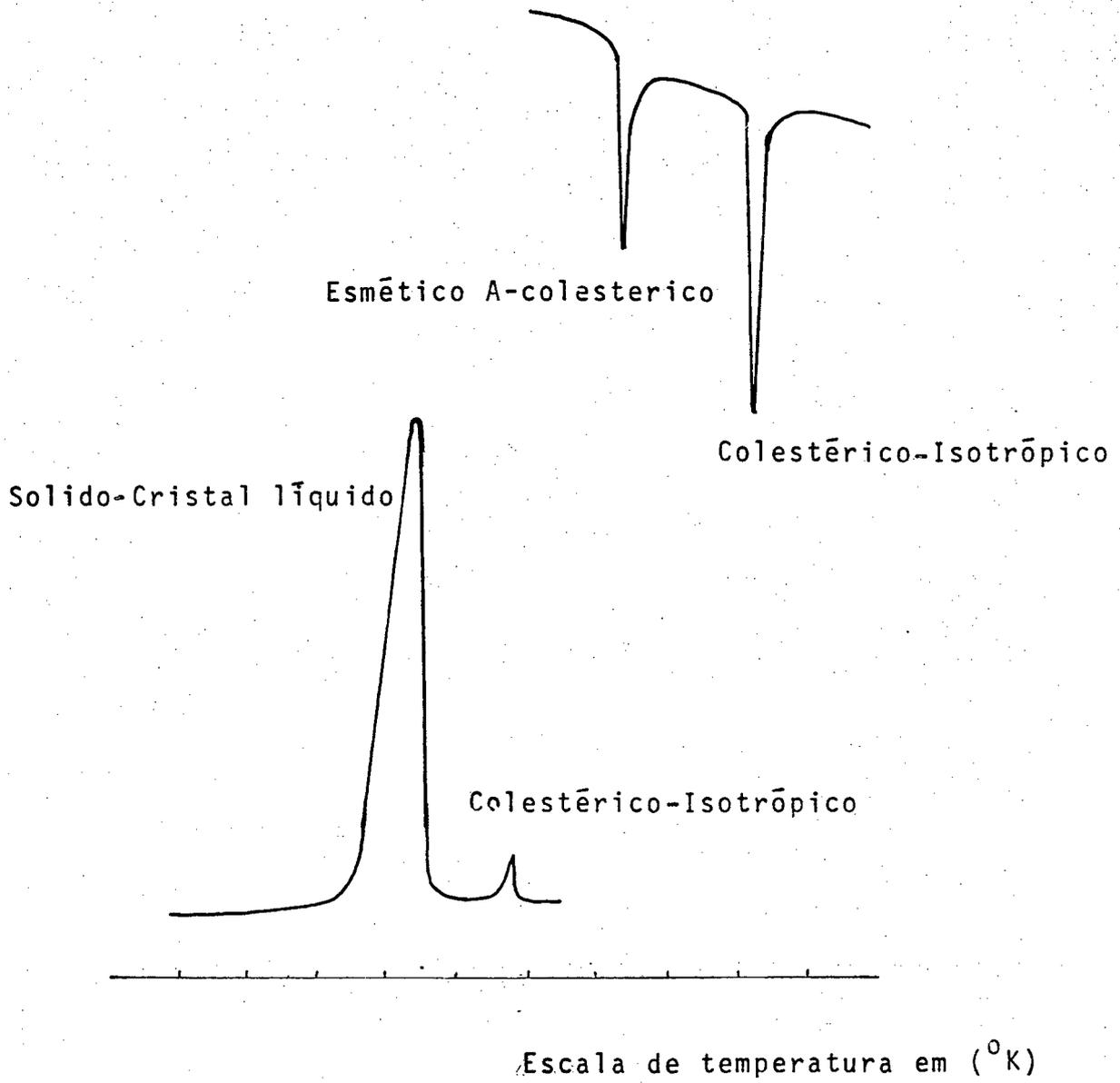


FIGURA 11: TERMOGRAMA CARACTERÍSTICO DO MIRISTATO DE COLESTERILA.

FIGURA 11

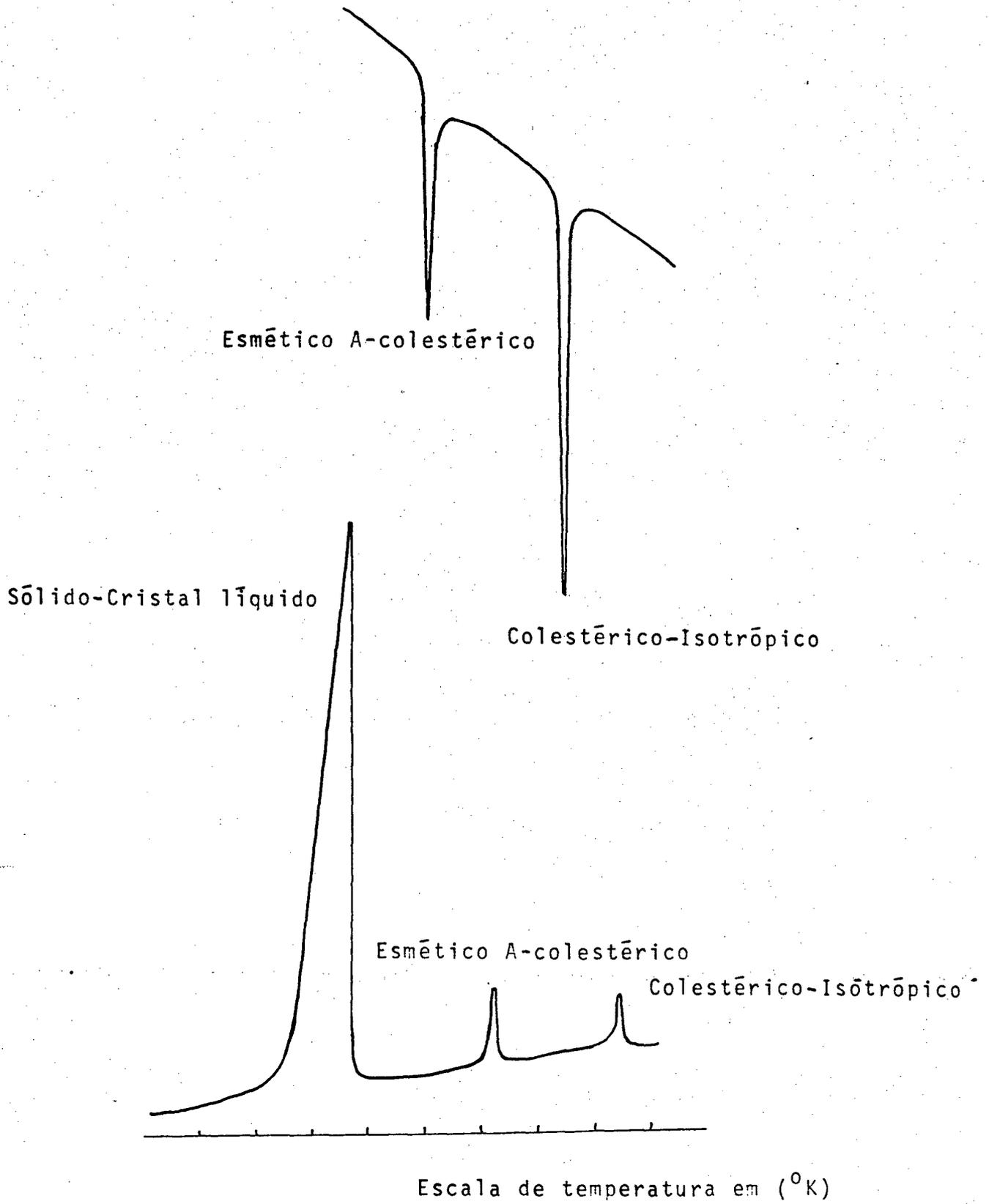


FIGURA 12: TERMOGRAMA DA TRANSIÇÃO DE FASE ESMÉTICO A-COLESTÉ-
RICO, REFERENTE A MISTURA BINÁRIA NONANOATO-CAPROA-
TO DE COLESTERILA

(a) 80% NT + 20% CT

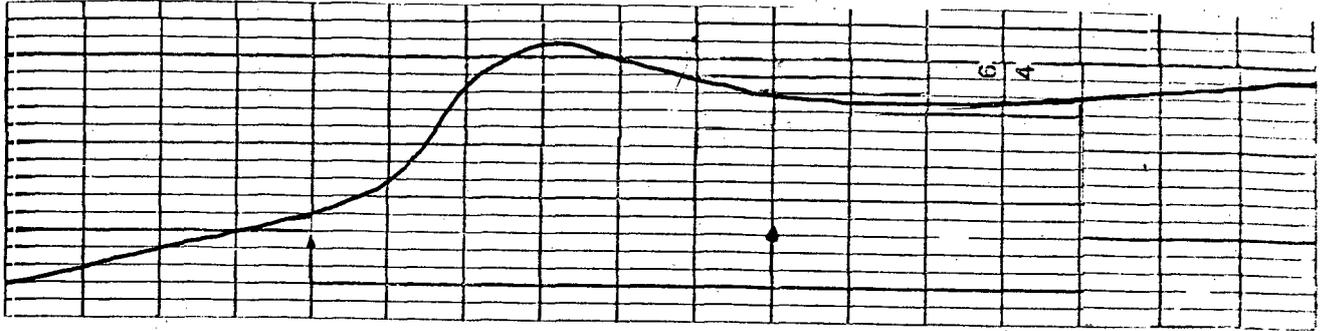
(b) 70% NT + 30% CT

(c) 65% NT + 35% CT

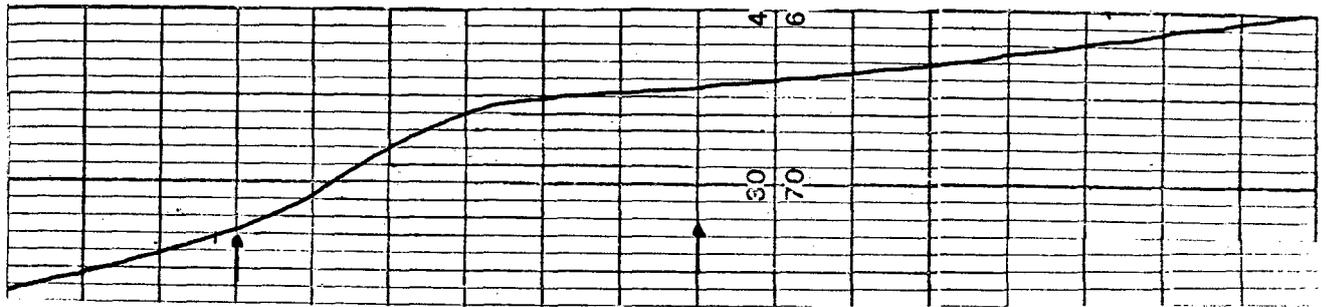
(d) 60% NT + 40% CT

↑ ↑ Região de transição de fase esmético A-colesté-
rico por observações ótica.

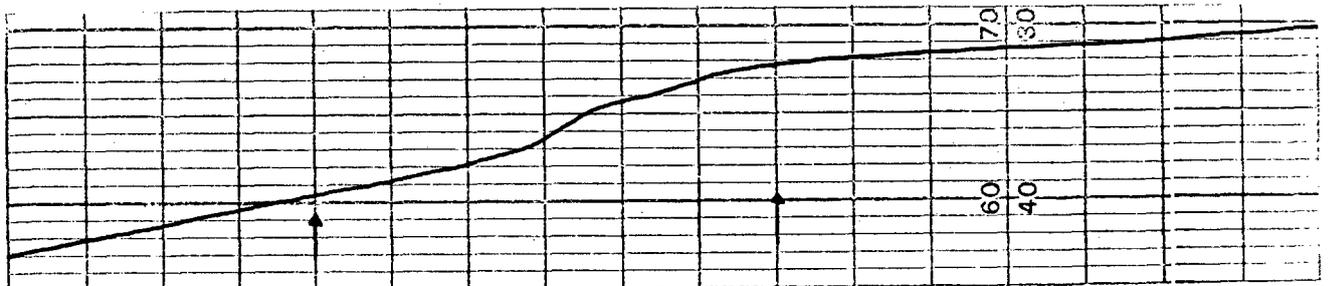
FIGURA 12



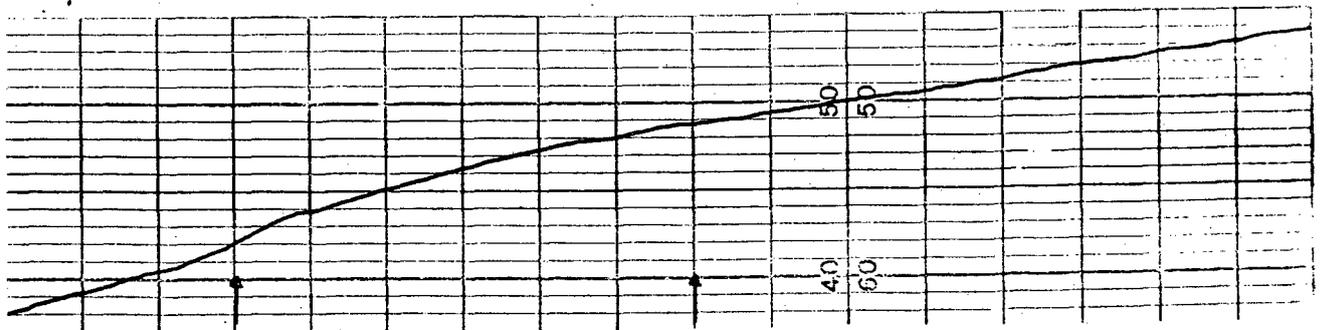
(a)



(b)



(c)



(a)

FIGURA 13: DIAGRAMA DE FASE DA MISTURA BINÁRIA PALMITATO-MIRISTATO DE COLESTERILA.

FIGURA 13

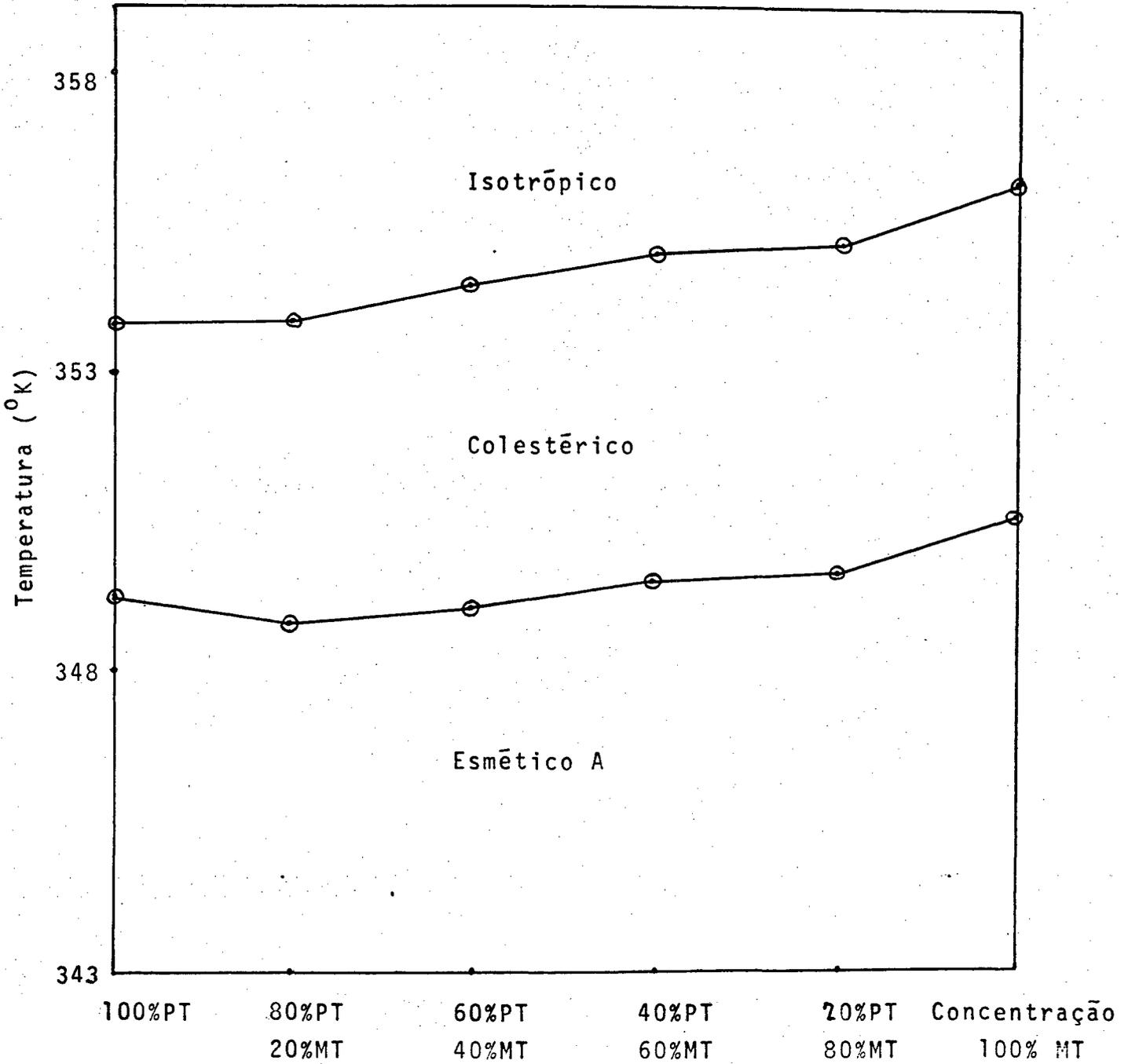


FIGURA 14: DIAGRAMA DE FASE DA MISTURA BINÁRIA MIRISTATO-NONANOATO DE COLESTERILA.

FIGURA 14

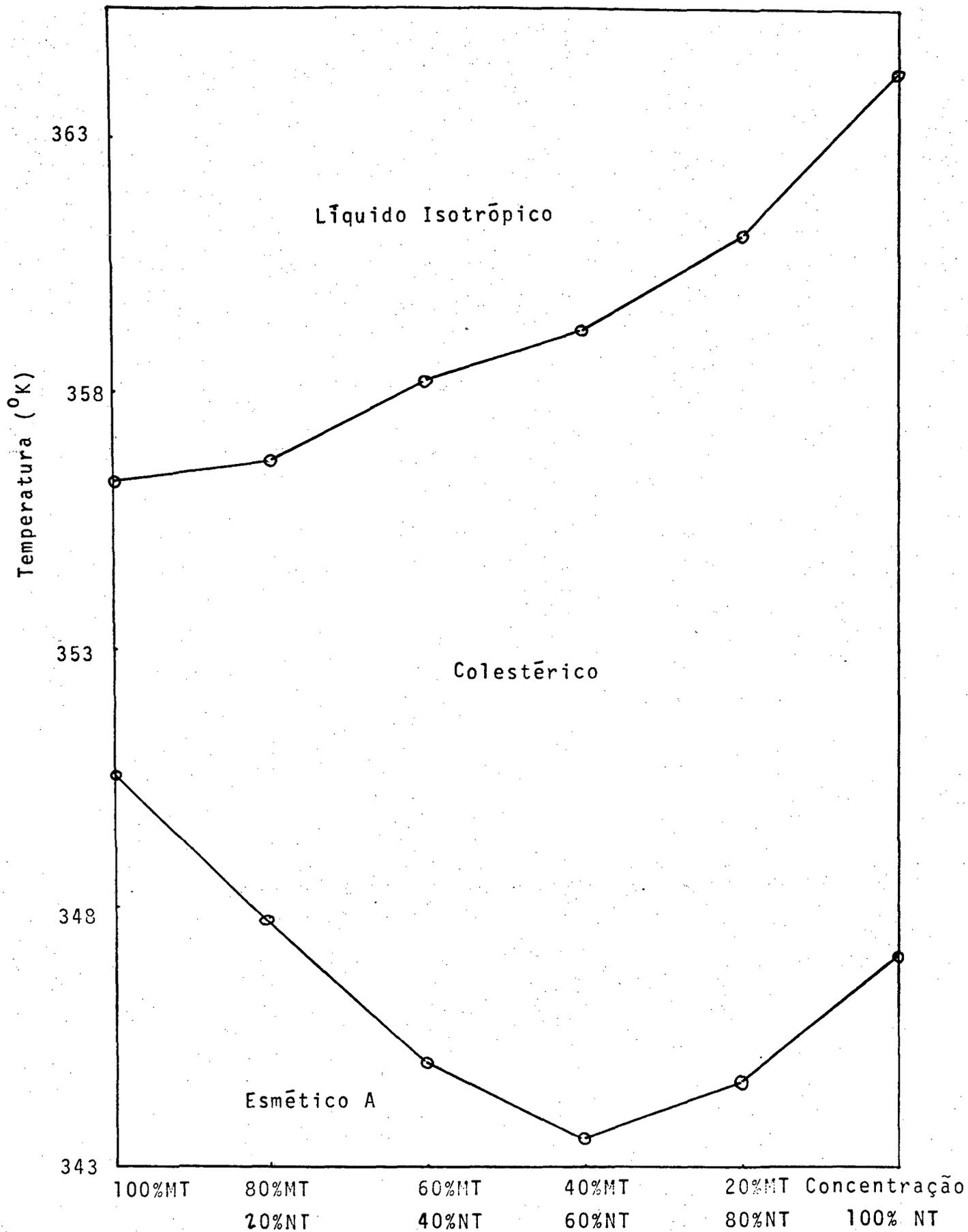
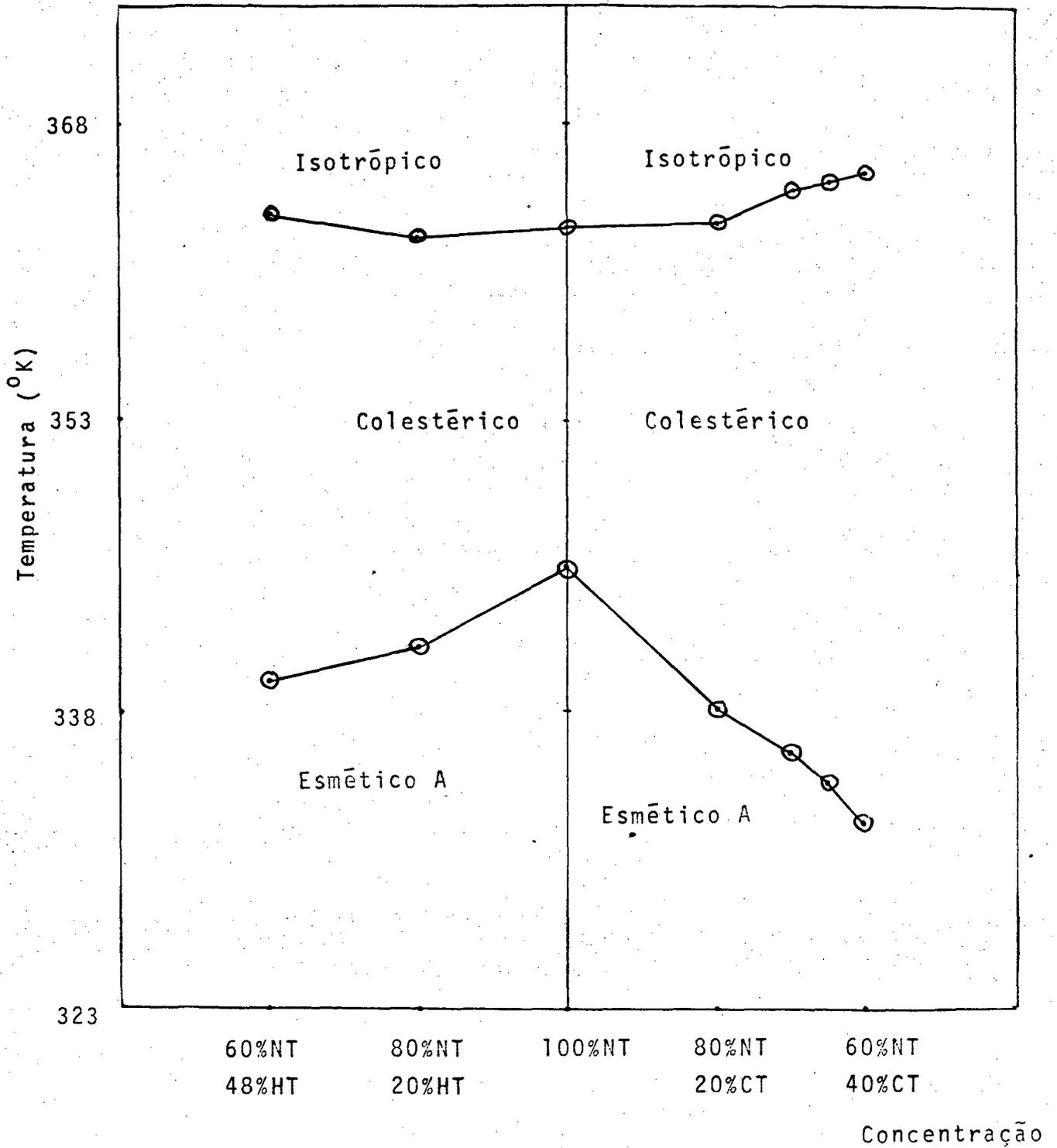


FIGURA 15: DIAGRAMA DE FASE DAS MISTURAS BINÁRIAS: NONANOATO-HEPTANOATO E NONANOATO-CAPROATO DE COLESTERILA

FIGURA 15



CAPÍTULO IV

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 - ANÁLISE DOS RESULTADOS

O diagrama de fase da mistura binária: palmitato miristato de coleslerila apresentado na figura 13, mostra uma ligeira diminuição na temperatura de transição esmético-A-colestérico, quando da variação da concentração entre (100% PT + 20% MT) aumentando a partir daí até atingir o valor máximo em 100% MT, enquanto que a temperatura de transição colestérico-isotrópico apresenta um aumento contínuo não linear com a variação da concentração das misturas. Comportamento semelhante mostra a figura 14 no diagrama de fase da mistura miristato-nonanoato de coleslerila, embora mais intenso pois esta apresenta uma faixa de temperatura das mesofases superior a mistura palmitato-miristato. Nota-se no diagrama de fase das misturas binárias: nonanoato-heptanoato e nonanoato-caproato, indicado na figura 15 uma diminuição contínua na temperatura de transição esmético A-colestérico observada microscópicamente para as referidas misturas. Observa-se também que a temperatura de transição colestérico-isotrópico evolue identicamente às misturas já mencionadas, visto que os componentes das mesmas apresentam em comum apenas a mesofase colestérica. Aumentamos a concentração do composto puro na primeira mistura para (60% HT + 40% NT), entretanto o DSC-2 não registrou a mesofase esmética A e sim a presença da fase cristalina, que foi confirmada microscópicamente. A última mistura binária apresenta resultados interessantes em termos do calor de transição, conforme figura 12, será discutido na próxima unidade 4.2..

O comportamento das temperaturas de transição nos referidos diagramas de fase, fundamenta-se na participação dos componentes da mistura, que em determinadas situações um destes componentes pode ser considerado como se fosse impureza, agindo sobre o outro e vice-versa, fazendo com que estas transições apareçam diferenciadas ao longo da mistura, visto que experiências demonstram que as impurezas afetam as temperaturas de transição deslocando-se ou ainda dependendo do grau de impureza deixam de existir. Particularmente nos compostos estudados observou-se um aumento significativo nos pontos de transição em relação aos compostos impuros, sendo que os resultados foram considerados satisfatórios, quando comparados a outros trabalhos^{20,11}.

4.2 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E O MODELO DE MACMILLAN

Com a finalidade de comparar e discutir as possíveis concordâncias e divergências entre os resultados experimentais que obtivemos e os teóricos obtidos por Macmillan indicados na figura 5 da unidade 2.5., é preciso determinar a entropia de transição. Para isto calculamos inicialmente o peso molecular médio das misturas utilizadas, que é dado por:

$P_a = (X_A P_A + X_B P_B) / 100$, onde os índices A e B refere-se aos dois componentes da mistura, X_A e X_B são as suas respectivas concentração em mol por cento (mol %), definidas pela expressão:

Concentração de A = $\frac{\text{numero de moles de A}}{\text{numero de moles (A + B)}}$ e P_A e P_B são

os respectivos pesos moleculares dos compostos que participam da mistura binária. A entropia de transição esmético A-colestérico em unidades de calorías por e graus Kelvin(cal/mol.°k), pode ser obtida através da equação $\Delta S_{SC} = \Delta H_{SC} / T_{SC}$, definida na unidade 2.5, sendo ΔH_{SC} e T_{SC} o calor e a temperatura da referida transição de fase. Os parametros mencionados nesta unidade estão indicados na tabela IV.

A comparação entre as entropias de transição experimental e teórica é mostrada na figura 16. A curva (a) representa os resultados obtidos por Macmillan, extraída da figura 5 da unidade 2.5. do seu modelo. A (b) refere-se aos dados experimentais que obtivemos para as referidas misturas binárias. Nota-se que as

TABELA IV

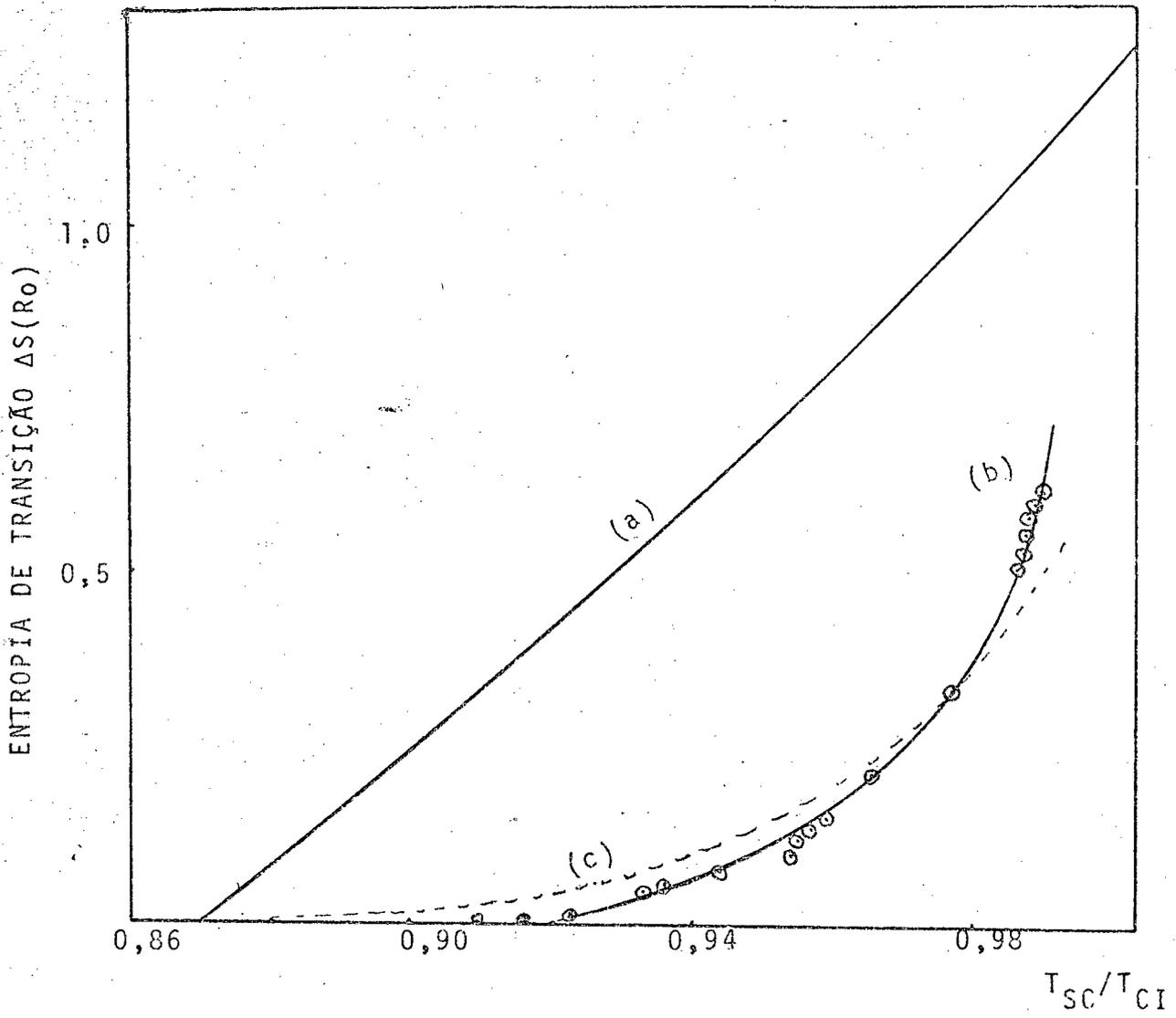
A + B	X _A (mol/%)	X _B (mol/%)	T _{SC} (°K)	ΔS _{SC} (ca1/°K.mol)	ΔS _{SC} (R ₀)
	100,0	0,0	349,2	1,2260	0,6173
	79,2	20,8	348,8	1,1889	0,5986
PT + MT	58,7	41,3	349,1	1,1525	0,5803
	39,1	60,9	349,5	1,1042	0,5560
	19,1	80,9	349,6	1,0447	0,5260
	0,0	100,0	350,5	1,0171	0,5121
NT*+ MT	21,7	78,3	347,7	0,6656	0,3351
	43,5	56,5	345,0	0,4194	0,2112
	63,5	36,5	343,6	0,2999	0,1510
	81,5	18,5	344,6	0,2692	0,1355
	100,0	0,0	347,0	0,2330	0,1173
	100,0	0,0	345,5	0,1938	0,0976
HT + NT**	79,1	20,9	341,4	0,1494	0,0752
	58,7	41,3	339,6	0,1097	0,0552
	78,6	21,4	338,3	0,0921	0,0464
CT + NT**	68,2	31,8	336,0	0,0315	0,0159
	63,1	36,9	334,6	- 0 -	- 0 -
	58,0	42,0	332,5	- 0 -	- 0 -

(*) laboratório Sigma, (**) Aldrich

FIGURA 16: EVOLUÇÃO DA ENTROPIA DE TRANSIÇÃO ESMÉTICO A-COLESTÉRICO VERSUS T_{SC}/T_{CI}

- (a) curva teórica do modelo de Macmillan
- (b) curva experimental que obtivemos para as referidas misturas binárias dos compostos colestéricos
- (c) curva desenhada extraída da teoria de Lee e colaboradores

FIGURA 16



tendências experimentais concordam com as previsões do modelo teórico, entretanto a entropia de transição diminui muito mais rapidamente com o decréscimo T_{SC}/T_{CI} do que a referida teoria, conforme mostra a referida figura, resultando provavelmente em uma mudança para segunda ordem aproximadamente em $T_{SC}/T_{CI} \approx 0,92$. Este é o nosso resultado central. Afim de averiguar o mesmo, nós investigamos com mais detalhes a mistura binária nonanoato-caproato de colesterila, cujo termograma da transição esmético A-colestérico é mostrado na figura 12, onde se observa: (a) uma contribuição efetiva para o calor latente, visto que embora fazendo a correção da linha base para extrair a participação do calor específico, ainda temos uma área quantitativa que nos assegura um calor de transição; (b) uma fraca descontinuidade na linha base, com tendências para uma transição de segunda ordem. Entretanto, com uma considerável margem de erro, computamos uma pequena área que deve ser contribuição do calor de transição; (c) e (d) a confirmação da hipótese levantada acima (b), visto que a pequena descontinuidade ainda existente na linha base do traço do DSC-2 pode ser uma característica de uma transição de segunda ordem (calor latente igual a zero) já que não foi possível obter alguma área que contribuissem para um calor de transição esmético A-colestérico, dentro do limite de sensibilidade do instrumento. Os valores das temperaturas de transição esmético A-colestérico foram confirmadas através de observações microscópicas para a referida mistura.

A extrapolação da curva experimental obtida mostra portanto, que a transição de fase esmético A-colestérico deve tornar-se segunda ordem para $T_{SC}/T_{CI} = 0,92 \pm 0,005$, entretanto este valor é maior do predito na teoria. Desvios mais acentuados têm sido registrado por vários autores, também para misturas binárias por exemplo; Johnson e outros¹⁶ obteve 0,96 para outra série, J.R. Fernandes e S. Venugopalan encontraram 0,94 para a série homóloga dos n-OMCPC. Trabalhos que apresentam boa concordância com a teoria tem sido publicados^{14,22}. Estas diferenças entre diferentes séries homólogas por um lado e entre a teoria e experimento em outro fica para ser explicado satisfatoriamente. Neste aspecto, diferenças entre o tamanho da parte central rígida das moléculas mesogênicas pode ser um fator relevante na de-

terminação do exato comportamento do ponto de transição de segunda ordem observado em cada série¹⁵.

Por outro lado as discrepâncias em termos do comportamento das curvas: experimental que obtivemos para as misturas binárias e a teórica obtida por Macmillan são bem acentuadas, como mostra a figura 16. As limitações e aproximações feitas ao modelo teórico podem ter contribuído para estas diferenças, como por exemplo: (a) apenas a contribuição das forças anisotrópicas para a estabilidade da mesofase esmética A foi considerado; (b) a relação entre o modelo de potencial, equação (22) da unidade 2.4., e a estrutura da molécula não estão esclarecida, no entanto foi suposto que o crescimento da extremidade da molécula (cadeia alquil) não afeta a interação usada no modelo, mas apenas permite um maior espaço entre as camadas d e conseqüentemente um maior valor do parâmetro α ; (c) o potencial intermolecular foi tratado dentro da aproximação do campo médio, que não leva em conta as interações de curto alcance e os efeitos das flutuações do parâmetro de ordem; (d) as moléculas foram consideradas rígidas, o que significa que os movimentos internos das mesmas não afetam a transição de fase.

Como um ponto final nós achamos que a extensão da teoria de Macmillan proposta por Lee e colaboradores²³, que derivaram uma versão modificada da teoria do campo médio, sendo a termodinâmica do problema baseada no princípio variacional para a transição esmético A-nemático, apresenta uma boa aproximação com os dados da figura 16, em termos da evolução das curvas experimental e teórica. Entretanto esta teoria prevê uma transição de segunda ordem abaixo ou em $T_{SC}/T_{CI} = 0,88$, bem próximo do valor obtido por Macmillan (0,87), e conseqüentemente menor do valor por nós encontrado, conforme discussões anteriores. A referida aproximação segundo Wojtowicz⁹, pode ser devido a consideração da constante δ característica da parte do potencial de curto alcance, introduzida primeiramente por Macmillan em seu segundo para desacoplar parcialmente os parâmetros de ordem translacional e orientacional, vale ressaltar que no referido trabalho, as entropias e temperaturas de transição como aquelas mostradas na figura 5 de unidade 2.5., não foram computadas por Macmillan, o que impossibilitou comparações e discussões com o nosso experimento.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

Nós temos apresentado medidas do calor de transição esmético A-colestérico, usando o calorímetro diferencial de varredura (DSC-2), para diversas concentrações das referidas misturas binárias. Os aspectos concordantes e divergentes em relação as teorias ^{1,2,3} moleculares para a mesofase esmética A, foram discutidos especificamente em termos da entropia de transição esmético A-colestérico, obtida a partir do calor de transição e do peso molecular médio das misturas. As tendências e ordem de grandeza das entropias de transição concordam qualitativamente com as previsões teóricas, conforme figura 16 da unidade 4.2..

Os dados experimentais sugerem a possibilidade da referida transição de fase tornar-se de segunda ordem em uma temperatura reduzida de 0,92, visto que as limitações do instrumento impõe restrições quanto a existência real deste ponto de transição, entretanto outros estudos experimentais, podem ser de fundamental interesse para um melhor entendimento da referida transição de fase, bem como uma possível concordância com o nosso experimento, como por exemplo: (a) medidas do calor específico, pode ser um parâmetro físico relevante, visto que uma transição de segunda ordem apresenta uma descontinuidade no referido parâmetro, de acordo com a definição de transição de fase na unidade 2.2.; (b) o parâmetro de ordem translacional¹¹ da mesofase esmética A, pode ser medido diretamente através da intensidade de espalhamento de raios-X, sendo indispensável sua análise em termos de continuidade ou descontinuidade com a tem-

peratura da referida transição de fase; (c) medidas de susceptibilidade diamagnética²⁴, que se relaciona diretamente com o parâmetro de ordem orientacional, pode ter igual importância para a mesma. Concluindo entendemos que com estes elementos poder-se-ia fazer uma avaliação mais segura e quem sabe até confirmar o ponto de transição de segunda ordem aqui sugerido.

BIBLIOGRAFIA

1. MACMILLAN, W.L. . Simple Molecular Model for the Smectic A Phase of Liquid Crystals. Physical Review A, 4(3): 1238-46, 1971
2. KELKER, H. History of Liquid Crystals. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 21 : 1-48, 1973
3. SCAKMANN, H & DEMUS, D. . The Problems of Polymorphism in Liquid Crystals. Molecular Crystals and Liquid Crystals. 21 : 239-73, 1973
4. SAUPE, A. . Recent Results in the Field of Liquid Crystals. Angew, chem. International Edition, 7 (2) : 97-111, 1968
5. WOJTOWICZ, Peter J. . Introduction to Molecular Theory of Nematic Liquid Crystals. RCA Review, Princeton, N.J. 35(1) : 105-17, 1974. Generalized Mean Field Theory of Nematic Liquid Crystals. RCA Review, Princeton, N.J. 35(1) : 118-31, 1974
6. TSVETKOV, V. . Acta Physicochim, 16 : 132, 1942
7. FAVA, Luis Fernando. Um estudo teórico da transição esmético A-nemático nos cristais líquidos. Florianópolis. UFSC. Dissertação de Mestrado em Físico-Química, 1980. p.75
8. PRIESTLEY, E.B. . Nematic Order : The Long Range Orientational Distribution Function. RCA Review, Princeton. N.J. 35(1) : 144-54 1974
9. WOJTOWICZ, Peter J. . Introduction to the Molecular Theory of Smectic A Liquid Crystals. RCA Review, 35 : 388-407, 1974

10. KOBAYASHI, K.K. . Theory of Translational and Orientational Melting With Application to Liquid Crystals. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 13 : 137-47. 1971
11. MACMILLAN, W.L. . X-Ray Scattering from Liquid Crystals. I. Cholesteryl Nonanoate and Myristate. Physical Review A, 6(3) : 936-46, 1972
12. LANDAU, L.D. & LIFSHITZ, E.M. . Fisica Estadística. 2º ed. Editorial Reverte S.A., p. 597, 1969
13. MAIER, W. & SAUPE, A. . A Simple Molecular Statistical Theory of the Nematic Liquid Crystalline Phase. Zeitschrift fur Naturforschune, 14A : 882-9, 1959
14. ACHARD, M.F. et alii. Orientational order and enthalpic measurements on binary mixtures at the N-S transition: comparison with Macmillan's models. The Journal of Chemical Physics, 65(4) : 1387-91, 1976
15. FERNANDES, J.R. & VENUGOPALAN, S. . Orientational order and behavior in the trans-p-n-alkoxy-p'-exanophenil cinnamate (n-OMCPC) series of Liquid Crystals. The Journal of Chemical Physics, 70(1) : 519-24, 1979
16. JOHNSON, D.L. et alii. Evidence for a Smectic A-Nematic Tricritical Point : Binary Mixtures. Physical Review Letters, 34(18), 1143-6, 1975
17. ALBEN, Richard, Nematic-Smectic Transitions in Mixtures - A Liquid Crystal Tricritical Point. Solid State Comunica-tions, 13 : 1783-85 , 1973
18. DAVIS, G. JERRY & PORTER, ROGER S. . Some Solubility characteristics of cholesteryl Esters. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 6 : 377-91, 1970
19. THE PERKIN-ELMER CORPORATION. Model DSC-2. 1978, (manual)
20. GRAY, G.W. . The mesomorphic behavior of the fatty acid esters of cholesterol. J. Chem. Soc . , 3733-9, 1956
21. DAVIS, G. Jerry et alii. Evaluation of Thermal Transitions in Some Cholesteryl Esters of Saturated Aliphatic acids. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 10 : 1-19, 1970

22. KEYES, P.H. et alii. Tricritical Behavior in a Liquid-Crystal System. Physical Review Letters, 31 : 628, 1973
23. LEE, F.T. et alii. Phase Diagram for Liquid Crystals. Physical Review Letters, 31 (18) : 1117-20, 1973
24. HARDOUIN, F. et alii. Study by Calorimetric and Magnetic Measurements of Phase Transitions in Liquid Crystals. Journal de Physique, 36(3) : 127-31, 1975