HAL
open science

Caractérisations thermodynamique et structurale de mélanges multiparaffiniques synthétiques et réels : aspects de leur cristallisation

Anne-Julie Briard

▶ To cite this version:

Anne-Julie Briard. Caractérisations thermodynamique et structurale de mélanges multiparaffiniques synthétiques et réels : aspects de leur cristallisation. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2002. Français. NNT : 2002INPL098N . tel-01749827

HAL Id: tel-01749827
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749827

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

13609 02INPL098N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques
Laboratoire de Thermodynamique des Milieux Polyphasés

[M] 2002 BRIARD, A-J.

THESE

présentée par

Service Commun de la Documentation INPL Nancy-Brabois

Anne-Julie BRIARD

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

Spécialité « Génie des Procédés »

CARACTERISATIONS THERMODYNAMIQUE ET STRUCTURALE DE MELANGES MULTIPARAFFINIQUES SYNTHETIQUES ET REELS ASPECTS DE LEUR CRISTALLISATION

Soutenue le 16 décembre 2002

Membres du Jury

J. DELLACHERIE	Professeur Emérite – ENSIC, Nancy	*Président*
J.L. DARIDON	Professeur – Université de Pau et des Pays de l'Adour	*Rapporteur*
J.P. GROLIER	Professeur – Université B. Pascal de Clermont-Ferrand	*Rapporteur*
E. BEHAR	Ingénieur, Docteur-ès-Sciences – Institut Français du Pétrole	
D. BALESDENT	Professeur Emérite – ENSIC, Nancy	
M. DIRAND	Professeur, Directeur de l'ENSIC, Nancy	
M. BOUROUKBA	Maître de Conférences – ENSIC, Nancy	

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques
Laboratoire de Thermodynamique des Milieux Polyphasés

THESE

présentée par

Anne-Julie BRIARD

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

Spécialité « Génie des Procédés »

CARACTERISATIONS THERMODYNAMIQUE ET STRUCTURALE DE MELANGES MULTIPARAFFINIQUES SYNTHETIQUES ET REELS ASPECTS DE LEUR CRISTALLISATION

Soutenue le 16 décembre 2002

Membres du Jury

J. DELLACHERIE	Professeur Emérite – ENSIC, Nancy	*Président*
J.L. DARIDON	Professeur – Université de Pau et des Pays de l'Adour	*Rapporteur*
J.P. GROLIER	Professeur – Université B. Pascal de Clermont-Ferrand	*Rapporteur*
E. BEHAR	Ingénieur, Docteur-ès-Sciences – Institut Français du Pétrole	
D. BALESDENT	Professeur Emérite – ENSIC, Nancy	
M. DIRAND	Professeur, Directeur de l'ENSIC, Nancy	
M. BOUROUKBA	Maître de Conférences – ENSIC, Nancy	

TABLE DES MATIERES

LISTE DES SYMBOLES, NOTATIONS ET UNITES UTILISES **15**

INTRODUCTION **19**

CHAPITRE I : Revue bibliographique sur les n-alcanes purs, leurs mélanges synthétiques modèles et les systèmes n-paraffiniques réels

I. GENERALITES SUR LES N-ALCANES **25**

II. CONFIGURATION DE LA CHAINE CARBONEE **26**

1. Propriétés structurales et géométriques 26
2. Propriétés physiques et chimiques 28

III. STRUCTURES CRISTALLINES DES N-ALCANES **29**

1. Propriétés générales relatives à l'assemblage des n-alcanes 29
2. Forces intermoléculaires gouvernant la cohésion du cristal 31
3. Théorie de l'empilement compact et notions de sous-mailles cristallines 31

IV. POLYMORPHISME DES N-ALCANES **34**

1. Structures cristallines ordonnées de basses températures 34
   1.1. Origine des effets d'alternance de structures cristallines 35
      1.1.1. Alternance pair / impair 35
      1.1.2. Alternance pair / pair 36
   1.2. Structures orthorhombiques des n-alcanes impairs ($13 \leq n \leq 69$) : β (Pbcm) 38
   1.3. Structures tricliniques des n-alcanes pairs ($6 \leq n \leq 26$) : γ ($P\bar{1}$) 40
   1.4. Structures monocliniques des n-alcanes pairs ($28 \leq n \leq 36$) : δ ($P2_1/a$) 42
   1.5. Structures orthorhombiques des n-alcanes pairs lourds : β (Pbca), β ($Pca2_1$) 42
      1.5.1. Structures orthorhombiques β (Pbca) ($38 \leq n \leq 44$) 43
      1.5.2. Structures orthorhombiques β ($Pca2_1$) ($46 \leq n \leq 100$) 43
   1.6. Corrélations entre le paramètre c et le nombre d'atome de carbone 43
2. Comportement structural des n-alcanes en fonction de la température 45
   2.1. Définition et classification des transitions solide/solide 45
   2.2. Transitions solide/solide ordre/ordre ou cristal/cristal 45
      2.2.1. Transition δ : β (Pbcm) → β (Pbnm) 46
      2.2.2. Transition γ : β (Pbnm) → δ (Aa) ou B (Aa) 47
      2.2.3. Transition β : δ (Aa) → δ (A2) ou C(A2) 48

2.3. Caractérisation des défauts structuraux rencontrés dans les phases de hautes températures....50
2.4. Transitions solide/solide ordre/désordre ou cristal/rotator....51
2.4.1. Etats rotators β-RI de structure orthorhombique β(Fmmm)....51
2.4.2. Etats rotators α-RII de structure rhomboédrique α(R $\bar{3}$ m)....52
2.4.3. Etats rotators γ-RIII et δ-RIV de structures triclinique et monoclinique....53
2.5. Transitions solide/solide désordre/désordre ou rotator/rotator....53
2.5.1. Transition β(Fmmm) ⇒ β-RI(Fmmm)....54
2.5.2. Transition β-RI(Fmmm) ⇒ α-RII(R $\bar{3}$ m)....54
2.5.3. Transition γ-RIII ⇒ δ-RIV....55
2.5.4. Transition α-RII ⇒ δ-RIV....55
2.6. Evolution des températures de transition avec le nombre d'atomes de carbone n, récapitulatif du polymorphisme des n-alcanes en température....55
3. Comportement des n-alcanes à très longues chaînes (n > 102 atomes de carbone)....58

V. SYSTEMES MODELES SYNTHETIQUES DE N-ALCANES SOLIDES (n >19)....59

1. Systèmes binaires de n-alcanes consécutifs avec Δn = 1 ou 2....59
1.1. Historique....59
1.2. Règles gouvernant l'élaboration des diagrammes de phases....60
1.2.1. Règle de Gibbs....60
1.2.2. Règle de symétrie et critère de taille....60
1.2.3. Règle de Palatnik et Landau....61
1.3. Comportement aux basses températures ($\Delta n_c \leq 2$, 19 < n < 27)....61
1.4. Comportement avec la température ($\Delta n_c \leq 2$, 19 < n < 27)....66
2. Systèmes binaires de n-alcanes avec Δn > 2....68
2.1. Solution isomorphe homogène....68
2.2. Séparation eutectique ou péritectique....68
3. Systèmes ternaires, quaternaires, n-aires synthétiques....69
4. Défauts conformationnels et répartition du désordre moléculaire dans les solutions solides de n-alcanes....71
4.1. Comportement aux basses températures....71
4.2. Comportement aux hautes températures....72
4.3. Modèle d'arrangement compact des molécules dans les solutions solides de n-alcanes....73

VI. MELANGES N-PARAFFINIQUES REELS....75

1. Classification des différents mélanges n-paraffiniques réels....75
1.1. Origine des cires....75
1.2. Composition des cires....76
2. Structures des cires macrocristallines dérivées du pétrole et des cires Fischer-Tropsch...76
2.1. Comportement structural à température ambiante....76
2.2. Comportement structural en température....77
3. Comparaison entre les cires paraffiniques macrocristallines et les autres cires (microcristallines, minérales, végétales, animales ou de polyoléfines)....78
3.1. Au niveau thermodynamique et structural....78
3.2. Au niveau de la forme des cristallites....79
3.3. Notion de cristallinité....80

VII. CONCLUSION.....80

CHAPITRE II : Caractérisations thermodynamique et structurale de la cristallisation de mélanges multiparaffiniques synthétiques présentant une distribution exponentielle décroissante des longueurs de chaîne en n-alcanes

I. INTRODUCTION.....85

II. INFLUENCE DE LA FORME DE LA DISTRIBUTION DES CONCENTRATIONS EN N-ALCANES - RECAPITULATIF DES RESULTATS ANTERIEURS.....87

1. Mélanges paraffiniques à distribution « normale »....87
   - ⇨ Systèmes réels....87
   - ⇨ Systèmes synthétiques....88
2. Mélanges synthétiques à distribution « exponentielle décroissante »....88

III. CARACTERISATIONS THERMODYNAMIQUE ET STRUCTURALE DE MELANGES N-AIRES SYNTHETIQUES A DISTRIBUTION EXPONENTIELLE DECROISSANTE ALLANT DU C_{22}-C_{36} AU C_{14}-C_{36}.....89

1. Synthèses et composition des échantillons étudiés....89
2. Techniques expérimentales de caractérisation, exploitation des mesures....91
3. Etude structurale à température ambiante des mélanges allant du C_{22}-C_{36} au C_{14}-C_{36}....92
   - 3.1. Etude des échantillons sous forme de pastilles au diffractomètre à compteur....92
     - 3.1.1. Mode opératoire pour la préparation des pastilles de paraffine....92
     - 3.1.2. Obtention et exploitation des diffractogrammes, conditions opératoires....92
     - 3.1.3. Présentation des résultats expérimentaux de l'étude structurale à température ambiante des mélanges allant du C_{22}-C_{36} au C_{14}-C_{36}....94
     - 3.1.4. Conclusion....101
   - 3.2. Etude des échantillons en poudre en chambre photographique....101
   - 3.3. Influence du mode de préparation des échantillons....103
   - 3.4. Influence du vieillissement sur l'état structural final des mélanges....106
4. Etude des mécanismes de la cristallisation et de la fusion en fonction de la température....107
   - 4.1. Suivi par calorimétrie différentielle à balayage....107
   - 4.2. Suivi par diffraction des rayons X en fonction de la température....111
     - 4.2.1. Etude structurale en fonction de la température du mélange biphasé C_{22}-C_{36}....111
     - 4.2.2. Etude structurale en fonction de la température des mélanges triphasés allant du C_{19}-C_{36} au C_{15}-C_{36}....115
     - 4.2.3. Etude structurale en fonction de la température du mélange tétraphasé C_{14}-C_{36}....118
     - 4.2.4 Etude structurale en fonction de la température du mélange biphasé C_{20}-C_{36}....120

4.3. Bilan du suivi structural et calorimétrique de la cristallisation de nos mélanges synthétiques en fonction de la température.....122
4.3.1. Interprétation des mécanismes caractéristiques de la cristallisation.....122
4.3.2. Exploitation des thermogrammes et suivi thermodynamique de la cristallisation.....126

IV. INFLUENCE DU NOMBRE DE N-ALCANES SUR L'ETAT STRUCTURAL DES MELANGES PRESENTANT UNE DISTRIBUTION EXPONENTIELLE DECROISSANTE DES LONGUEURS DE CHAINE.....127

V. INFLUENCE DE LA COMPOSITION SUR L'ETAT STRUCTURAL DES MELANGES PRESENTANT UNE DISTRIBUTION EXPONENTIELLE DECROISSANTE DES LONGUEURS DE CHAINE.....131

VI. CONCLUSION.....135

CHAPITRE III : Caractérisation thermodynamique des n-alcanes et de leurs mélanges complexes synthétiques et réels

I. INTRODUCTION.....139

II. CARACTERISATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES N-ALCANES PURS : REVUE DES DONNEES DE LA LITTERATURE.....141

1. Températures de transition solide/solide et de fusion.....142
2. Enthalpies de changement de phase.....144
2.1. Enthalpies de transition ordre/désordre.....145
2.2. Enthalpies totales et de fusion.....146
3. Variations des capacités calorifiques en fonction de la température.....149
3.1. Capacités calorifiques en phase solide ordonnée : application d'une expression dérivée du modèle d'Einstein.....149
3.2. Capacités calorifiques en phase liquide : application du modèle de Benson issu de la méthode de contribution de groupes.....154

III. CARACTERISATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES N-ALCANES PURS : PRESENTATION DE NOS RESULTATS EXPERIMENTAUX.....155

1. Obtention des résultats expérimentaux par calorimétrie différentielle à balayage en programmation discontinue de la température en fonction du temps.....156
1.1. Protocole opératoire d'expérimentations.....156
1.2. Présentation des résultats expérimentaux.....157
2. Températures de fusion.....158
3. Enthalpies de changement de phase.....158
3.1. Enthalpies totales.....159

3.2. Enthalpies de fusion.....161
3.3. Enthalpies de transition ordre/désordre et ordre/ordre.....162
4. Variations des capacités caloriques en fonction de la température 162
4.1. Capacités calorifiques en phase solide ordonnée : application d'une expression dérivée du modèle d'Einstein.....162
4.2. Capacités calorifiques en phase liquide : application du modèle de Benson issu de la méthode de contribution de groupes.....163

IV. CARACTERISATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES MELANGES SYNTHETIQUES ET REELS DE N-ALCANES.....164

1. Mélanges synthétiques n-aires à distribution exponentiellement décroissante des longueurs de chaîne.....164
1.1. Températures de changement de phase.....165
1.2. Enthalpies de changement de phase.....167
1.3. Variations des capacités caloriques en fonction de la température.....169
1.3.1. Capacités calorifiques de la phase solide ordonnée.....169
1.3.2. Capacités calorifiques de la phase liquide.....171
2. Mélanges synthétiques n-aires à distribution gaussienne et mélanges commerciaux réels à distribution de type normal des longueurs de chaîne.....172
2.1. Températures et enthalpies de changement de phase 172
2.2. Variations des capacités caloriques en fonction de la température 174
2.2.1. Capacités calorifiques de la phase solide ordonnée.....174
2.2.2. Capacités calorifiques de la phase liquide.....175

V. CONCLUSION.....177

CHAPITRE IV : Enthalpies de formation des phases solides multiparaffiniques

I. INTRODUCTION.....181

II. RAPPELS DES RESULTATS DE LA LITTERATURE SUR LA SOLUBILITE DES N-ALCANES ET DE LEUR MELANGE N-AIRES.....182

1. Solubilité des n-alcanes dans des solvants polaires ou apolaires.....182
2. Solubilité des mélanges binaires dans des solvants polaires ou apolaires.....184
3. Solubilité des mélanges complexes.....184

III. ENTHALPIES DE FORMATION DES PHASES SOLIDES DE MELANGES COMPLEXES DE N-ALCANES.....185

1. Principe de mesures des enthalpies de formation des phases solides.....185
2. Protocole d'expérimentations.....186
3. Mesures de enthalpies de dissolution des n-alcanes dans l'heptane.....187
4. Mesures des enthalpies de dissolution et estimation des enthalpies de formation des mélanges complexes.....190

4.1. Mélanges synthétiques n-aires à distribution exponentiellement décroissante des longueurs de chaîne.....190
4.2. Mélanges synthétiques à distribution gaussienne et cires commerciales à distribution normale des longueurs de chaîne.....192

IV. MODELISATION DES ENTHALPIES DE FORMATION DES PHASES SOLIDES.....193

1. Présentation générale et choix du modèle de l'enthalpie libre d'excès utilisé.....193
2. Extrapolation aux systèmes multiconstituants.....195
   - ⇨ Fraction surfacique θ_i et paramètre structural de surface q_i.....195
   - ⇨ Energie d'interaction λ_{ii} entre deux molécules identiques.....196
   - ⇨ Energie d'interaction λ_{ij} entre deux molécules i et j différentes.....196
3. Comparaison entre les enthalpies de formation expérimentales et calculées.....197

V. CONCLUSION.....199

CONCLUSIONS.....201

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....205

ANNEXES.....225

Annexe 1.....227
Annexe 2.....228
Annexe 3.....231
Annexe 4.....236
Annexe 5.....239
Annexe 6.....241
Annexe 7.....242
Annexe 8.....245
Annexe 9.....247
Annexe 10.....249

ANNEXES TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....251

Annexe T.E.1 : Diffraction des rayons X.....253
Annexe T.E.2 : Calorimétrie.....261
Annexe T.E.3 : Calorimétrie de mélange.....279

LISTE DES SYMBOLES, NOTATIONS ET UNITES UTILISES

Choix des unités :

Bien que l'unité de longueur du système international soit le mètre, l'Angström (Å) (1Å = 10^{-10}m) a été couramment utilisé dans ce travail, car il correspond à la dimension atomique (exemple : la liaison C-C a une longueur de 1,54 Å). En outre, cette unité continue à être préférentiellement employée dans la littérature en cristallographie.

Les températures sont données en degré Celsius (°C), lors du suivi de la cristallisation des mélanges n-aires synthétiques en fonction de la température, et en Kelvin (K), lors de l'étape de modélisation des propriétés thermodynamiques.

Les enthalpies peuvent être en $J.mol^{-1}$ ou en $J.g^{-1}$, et les capacités calorifiques en $J.K^{-1}.mol^{-1}$ ou en $J.K^{-1}.g^{-1}$.

Liste des symboles et notations :

Généralités

C_n	n-alcane comportant n atomes de carbone (C_nH_{2n+2})
n, (resp. n') ou n_c	nombre d'atomes de carbone de l'alcane C_n (respectivement $C_{n'}$)
Δn	écart entre les nombres d'atomes de carbone de deux n-alcanes
M	masse molaire d'un n-alcane ($g.mol^{-1}$)
R_c, R_H	rayons de Van der Waals, respectivement de l'atome de carbone et de l'atome d'hydrogène (Å)
τ	facteur de taille défini par Kravchenko
λ	longueur d'onde des rayons X (Å)
θ	position angulaire des raies de diffraction des rayons X (°)
$-gt_m-$	défaut conformationnel de type liaison gauche, g désignant la liaison gauche et t_m, le reste de la molécule en configuration trans
l	longueur du repli dans les n-alcanes à très longue chaîne carbonée

Cristallographie

a, b, c	paramètres linéaires de la maille cristallographique élémentaire (Å)
α, β, γ	paramètres angulaires de la maille cristallographique élémentaire (°)

$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$	vecteurs directeurs de la maille cristallographique élémentaire
Z	nombre de motifs (molécules) par maille élémentaire
(hkl)	famille de plans d'indices de Miller h, k et l *Remarque* : la raie de diffraction des rayons X sur la famille de plans (hkl) est désignée par la même notation (hkl)
d(hkl) ou d_{hkl}	distance interréticulaire entre les plans de la famille (hkl) (Å)
P	périodicité d'empilement des plans cristallographiques (002) dans les structures à maille orthorhombique (Å) ($P = 2.\ d_{002} = c$)
ϕ	angle d'inclinaison de l'axe des chaînes par rapport à la normale aux plans des méthyles terminaux (°)
E(n)	épaisseur d'une couche moléculaire (espace compris entre deux plans de méthyles terminaux passant respectivement par chacun des deux groupes méthyles d'une même molécule) (Å)
gap	épaisseur de l'espace interlamellaire (espace compris entre deux plans de méthyles terminaux passant respectivement par l'extrémité d'une molécule, et l'origine d'une autre molécule située dans la couche immédiatement supérieure) (Å)
$m_{\perp}$, $m_{//}$	éléments de symétrie correspondant à un miroir, respectivement perpendiculaire et parallèle au plan du squelette carboné de la chaîne
$\bar{1}$	élément de symétrie correspondant à un centre d'inversion

Nomenclature des phases cristallines

γ	phase triclinique
δ	phase monoclinique
β	phase orthorhombique
α	phase rhomboédrique

Mélanges multiparaffiniques à l'état solide ou en solution dans l'heptane

n_{min}	nombre d'atomes de carbone du n-alcane le plus court de la distribution
n_{max}	nombre d'atomes de carbone du n-alcane le plus long de la distribution
x_n	fraction molaire du n-alcane de nombre d'atomes de carbone n
m_n	masse du n-alcane de nombre d'atomes de carbone n (g)
m_0	masse totale du mélange préparé (g)
$\bar{n}_c$	nombre d'atomes de carbone moyen par chaîne des solutions solides cristallines d'un mélange n-aire, déterminé par cristallographie
$\bar{n}$	nombre d'atomes de carbone moyen théorique par chaîne d'un mélange n-aire, déterminé à partir de leur distribution (titres molaires)
$\bar{M}$	masse molaire moyenne théorique d'un mélange n-aire, déterminée à partir de leur distribution (titres molaires) ($g.mol^{-1}$)

Δn	écart entre $\overline{n}$ et $\overline{n}_c$
α	décrément logarithmique de la loi de distribution exponentielle décroissante
xC_n	fraction molaire en soluté paraffinique du système binaire mélange n-aire/heptane

Températures, enthalpies et capacités calorifiques

T	température d'analyse (°C ou K)
$T_{début}$, T_{fin}	température de début et de fin de transformation (°C ou K)
$T_{transf.}$	température de changement de phase (transition solide/solide et fusion) (°C ou K)
T.C.C.	température de cristallisation commençante (°C ou K)
$\Delta H_{transf.}$	enthalpie de changement de phase (transition solide/solide, fusion, vaporisation, sublimation) ($J.mol^{-1}$ ou $J.g^{-1}$)
$\Delta H_{diss.}$	enthalpie de dissolution ($J.mol^{-1}$ ou $J.g^{-1}$)
$\Delta H_{form.}$	enthalpie de formation de la ou des solutions solides cristallines ($J.mol^{-1}$ ou $J.g^{-1}$)
ΔH_{liq}^{exc}	enthalpie de mélange des n-alcanes en phase liquide ($J.mol^{-1}$ ou $J.g^{-1}$)
$\Delta H^{O/L}$	variation d'enthalpie des phases solides ordonnées de basses températures à la température de transition ordre/désordre T_{o-d} au liquide à la température de fusion T_{fus} ($J.mol^{-1}$ ou $J.g^{-1}$)
δ	somme de l'enthalpie de transition ordre/désordre ΔH_{o-d} et de la consommation d'enthalpie dans les phases solides désordonnées Rotators, de la température de transition ordre/désordre T_{o-d} à la fusion ($J.mol^{-1}$ ou $J.g^{-1}$)
H(T) ou $H_{T_0}^{T}$	variation d'enthalpie de la température de référence T_0 à la température T ($J.mol^{-1}$ ou $J.g^{-1}$)
Cp (T)	capacité calorifique à pression constante ($J.K^{-1}.mol^{-1}$ ou $J.K^{-1}.g^{-1}$)

Modélisation des propriétés thermodynamiques (températures, enthalpies, capacités calorifiques)

a, b	paramètres d'optimisation
T_0	température de fusion d'un n-alcane de longueur de chaîne infinie (K) $(T_0(K) = \lim_{n_c \to \infty} T_{fus}(n_c))$
θ	température d'Einstein, caractéristique de la fréquence d'oscillation (K)
N	nombre d'oscillateurs par molécule
R	constante des gaz parfaits ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)

Modélisation des enthalpies de formation des phases solides

$g^{E,R}$	enthalpie libre de Gibbs d'excès résiduelle ($J.mol^{-1}$)
H^E	enthalpie d'excès ($J.mol^{-1}$)
$\Delta H_{form.}$	enthalpie de formation des phases solides, calculée par différence entre l'enthalpie de dissolution d'un mélange au comportement idéal et l'enthalpie de dissolution expérimentale ($J.mol^{-1}$ ou $J.g^{-1}$)
$\Delta H_{excès}$	enthalpie d'excès calculée par le modèle Uniquac ($J.mol^{-1}$ ou $J.g^{-1}$)
x_i	fraction molaire vraie du n-alcane i dans le mélange
x_{ij}	fraction molaire locale du n-alcane i entouré de molécules du n-alcane j
g_{ij}, u_{ij}, λ_{ij}	énergies d'interaction entre deux n-alcanes i et j (identiques ou non) ($J.mol^{-1}$)
τ_{ij}, Λ_{ij}	paramètre d'interaction binaire, défini à partir des énergies d'interaction
q_i	paramètre structural relatif à la surface occupée par la molécule du n-alcane i
θ_i	fraction surfacique du n-alcane i au sein du mélange

Techniques expérimentales

ATD	Analyse Thermique Différentielle
DSC	Calorimétrie Différentielle à Balayage

Indices, exposants

calc.	propriété calculée
exp.	propriété obtenue par l'expérience
E	propriété d'excès
l ou liq.	propriété en phase liquide
s ou sol.	propriété en phase solide
i	propriété du n-alcane i
j	propriété du n-alcane j

Introduction

Dans le domaine pétrochimique, les n-alcanes lourds (hydrocarbures linéaires saturés) sont des composés importants du pétrole car leur présence modifie, sous certaines conditions de température et de pression, les propriétés physiques et rhéologiques des bruts pétroliers et de leurs dérivés, et oblige donc une adaptation permanente des conditions d'exploitation.

En effet, la présence de ces n-alcanes, à l'état naturel dans les effluents pétroliers, pose problème pour l'industrie pétrolière, car en cristallisant, lors d'un abaissement de température et/ou de pression, ils forment des dépôts solides paraffiniques (composés majoritairement de n-alcanes, d'isoalcanes et de naphtènes). L'apparition de ces dépôts solides perturbe l'écoulement des fluides qui perdent leur caractère newtonien. Les incidences sont alors nombreuses sur l'exploitation, le transport, le raffinage du brut, ou même lors de l'utilisation par les particuliers (carburants, fuels domestiques), et engendrent inévitablement des surcoûts d'exploitation, voire des arrêts de production et des risques de détérioration des équipements. Pour éviter l'apparition et l'accumulation de ces dépôts solides paraffiniques, plusieurs remèdes sont disponibles :

- soit en intervenant de manière curative, en éliminant les dépôts solides une fois ceux-ci formés, par traitement mécanique (raclage des oléoducs), chimique ou thermique
- soit en intervenant de manière préventive, par calorifugeage des oléoducs ou ajouts d'additifs aux fluides pétroliers.

Pouvoir estimer la température d'apparition de ces dépôts, ainsi que leur quantité, devient donc crucial pour évaluer les risques et adapter les conditions d'exploitation, ce qui nécessite l'élaboration d'un modèle thermodynamique prédictif fiable. La modélisation thermodynamique de la formation des dépôts solides repose sur l'écriture des conditions d'équilibre entre phases et la performance prédictive du modèle dépend de la bonne représentation des caractéristiques de chaque phase en présence. Pour espérer représenter au mieux les équilibres solide/liquide, il est donc indispensable de connaître, avec certitude, les propriétés structurales et thermodynamiques de ces dépôts paraffiniques. Or, jusqu'à présent, la majorité des modèles prévisionnels reposait sur des hypothèses de travail souvent non vérifiées. Afin de remédier à ces lacunes, ce travail vise à caractériser un grand nombre de mélanges synthétiques et réels, de distribution identique à celle des fractions paraffiniques rencontrées, soit dans les bruts pétroliers et les gazoles, soit dans les cires pétrolières et les paraffines.

L'étude du comportement des mélanges multiparaffiniques complexes passe inévitablement par la compréhension et la connaissance des propriétés thermodynamiques et structurales des n-alcanes purs et de leurs mélanges synthétiques modèles (binaires, ternaires, ...). L'ensemble de ces résultats fait ainsi l'objet de la revue bibliographique du chapitre I.

Le chapitre II est consacré à la caractérisation thermodynamique et structurale de la cristallisation de mélanges synthétiques n-aires polyphasés, de distribution exponentielle décroissante, de même type que celle rencontrée dans les bruts pétroliers paraffiniques.

Le chapitre III s'articule autour de la caractérisation et de la prévision des propriétés thermodynamiques (températures et enthalpies de changement de phase, capacités calorifiques des phases solide et liquide) des n-alcanes purs et de leurs mélanges synthétiques et réels complexes.

Le chapitre IV traite des mesures des enthalpies de formation des phases solides (par dissolution dans l'heptane) de mélanges n-aires synthétiques et réels et teste les aptitudes

prédictives du modèle Uniquac, adapté aux phases solides complexes, dans la restitution des grandeurs d'excès.

En résumé, nous avons essayer dans ce mémoire, afin d'orienter la construction d'un modèle thermodynamique prédictif, de corréler les propriétés thermodynamiques et structurales observées avec les paramètres caractéristiques des distributions paraffiniques complexes.

Chapitre I

Revue bibliographique sur les n-alcanes purs, leurs mélanges synthétiques modèles et les systèmes n-paraffiniques réels

I. GENERALITES SUR LES N-ALCANES

Les n-alcanes, du fait de leur structure moléculaire élémentaire constituée de chaînes d'hydrocarbures aliphatiques saturés, sont des composés largement répandus dans la nature et leurs origines peuvent être aussi diverses que le milieu animal, végétal, minéral ou industriel notamment au niveau pétrochimique. On peut ainsi rencontrer les n-alcanes comme constituants de systèmes macromoléculaires tels que des cristaux liquides, des lipides, des surfactants, des sécrétions animales ou végétales (cires d'abeille, huile de Jojoba), des bitumes, des charbons...

Dans le domaine pétrochimique, les n-alcanes, à l'état naturel dans le pétrole brut, se retrouvent à de nombreux stades du processus de raffinage, que ce soit au niveau du gisement ou de la raffinerie. Ils représentent alors les composants principaux soit d'un sous-produit à éliminer dans les cas des dépôts solides apparaissant aux basses températures lors de l'exploitation, du transport ou du raffinage du pétrole brut, soit d'un sous-produit à revaloriser après les divers traitements imposés aux coupes de distillation. Les n-alcanes sont ainsi présents dans de nombreuses fractions de distillation du pétrole (gazoles, fuels, huiles, cires) et ces composés, en proportion importante dans les cires issues du processus de déparaffinage du pétrole brut, deviennent majoritaires dans le cas des cires de bas poids moléculaire plus connues sous le nom d'usage de « paraffines ».

Bien que très représentés dans le milieu naturel, les n-alcanes peuvent être également obtenus de manière synthétique par voie organique (synthèse Fischer-Tropsch, polymérisation radicalaire sous haute pression, réduction d'une cétone par réaction de Wolff-Kischner, etc ...).

Compte tenu de leur structure moléculaire spécifique et de cette implication industrielle, l'étude des n-alcanes a suscité et suscite toujours un vif intérêt depuis près de 80 ans, les travaux de recherche n'ayant cessé d'évoluer et de couvrir des domaines de plus en plus vastes.

Ainsi les motivations de l'étude de la structure et des propriétés des n-alcanes sont multiples :

- La structure moléculaire élémentaire des n-alcanes et le polymorphisme très riche en température en font un élément de choix pour l'étude des structures cristallographiques des molécules organiques.
- Les n-alcanes, pouvant être considérés comme des polymères de bas poids moléculaire, constituent alors un modèle de représentation simple pour la compréhension de systèmes plus complexes et la connaissance des principales propriétés physiques et thermodynamiques des n-alcanes aboutit, par extrapolation, à celles de polymères tels que le polyéthylène.
- Leur structure simplifiée est également utilisée comme unité élémentaire au niveau des techniques de simulation moléculaire, simulation appliquée à la détermination des structures et de la dynamique moléculaire des polymères.
- Les n-alcanes sont des composés importants du pétrole et de ses dérivés car leur présence influence fortement certaines propriétés physiques ou rhéologiques de ces produits. La prévision du comportement de ces n-alcanes exige une caractérisation complète de leur propriétés tant au niveau physique, mécanique, thermodynamique que structurale ce qui explique les nombreuses thématiques de recherche développées par l'industrie pétrolière.

Par définition, les n-alcanes ou alcanes normaux sont des hydrocarbures aliphatiques saturés de formule brute C_nH_{2n+2}, n étant le nombre d'atomes de carbone constituant la molécule. L'état physique des n-alcanes dépend, comme tout corps pur, des conditions thermodynamiques de pression et de température mais également du nombre n d'atomes de carbone. Ainsi, à

température ambiante et sous pression atmosphérique, ils se trouvent, en fonction de n, sous la forme :

- $n \leq 5$: gazeuse
- $6 \leq n \leq 15$: liquide
- $n \geq 16$: solide.

Bien que bénéficiant d'une structure moléculaire assez simple au premier abord, les n-alcanes présentent un polymorphisme très riche et de nombreuses transformations allotropiques, qui sont gouvernées principalement par la température, le nombre d'atomes de carbone n, facteur de la répétition périodique du même motif chimique au sein de la molécule, et, dans une moindre mesure, la pression. Les principales caractéristiques physiques, structurales et thermodynamiques des n-alcanes découlent directement des considérations énergétiques spécifiques à la chaîne carbonée et des variations de forces intermoléculaires imposant la nature de l'empilement et la symétrie moléculaire dans les cristaux.

La compréhension du comportement des n-alcanes et de leurs mélanges passe donc inévitablement par un description détaillée de la structure de la chaîne carbonée et de l'arrangement moléculaire, description qui sera abordée dans les premiers paragraphes de cette étude.

Remarques : Les n-alcanes seront souvent désignés, dans la suite de ce travail, par la dénomination réduite C_n qui indique le normal alcane avec n atomes de carbone. D'autre part, le terme « n-alcane » sera réservé exclusivement, pour éviter toute ambiguïté dans le texte, aux composés purs, par opposition aux termes « paraffines » ou « cires », caractéristiques de mélanges de n-alcanes avec d'autres constituants ou de dérivés des n-alcanes.

II. CONFIGURATION DE LA CHAINE CARBONEE

1. Propriétés structurales et géométriques

Les normal alcanes sont constitués uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène dans des proportions définies par la formule chimique $\mathbf{C_nH_{2n+2}}$. Du fait de la structure non ramifiée de la chaîne carbonée, ces atomes se répartissent exclusivement en deux motifs chimiques caractéristiques :

- deux groupements **méthyles CH_3** à chaque extrémité de la molécule de n-alcane
- (n-2) groupements **méthylènes CH_2** constituant le squelette carboné.

La configuration géométrique d'une molécule de n-alcane est représentée sur la figure 1 suivante. Chaque atome de carbone dispose de quatre orbitales électroniques notées 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, engagées dans les liaisons sous forme de quatre orbitales moléculaires identiques d'hybridation $\mathbf{sp^3}$. Les atomes de carbone du squelette carboné sont donc entourés de quatre liaisons simples homopolaires équivalentes de type σ et ces quatre paires d'électrons vont se positionner, du fait de la répulsion électronique, à des distances aussi éloignées que possible. Cette disposition d'énergie minimale est réalisée avec la configuration tétraédrique où l'atome de carbone est disposé au centre et ces quatre voisins directs aux sommets du tétraèdre, l'angle entre une liaison et toute autre liaison voisine étant de 109,5° dans le cas d'un tétraèdre idéal. Dans la chaîne aliphatique, les angles entre les liaisons moléculaires sont la conséquence directe des interactions réciproques existant entre l'atome de carbone central et les quatre voisins qui lui sont liés. Ainsi, la valeur de l'angle de liaison C-C-C est estimée à **112°** (Bunn (1939), Shearer (1956), Teare (1959), Norman (1961a, 1961b)), valeur légèrement plus élevée que celle

rencontrée dans le cas d'un tétraèdre idéal, le diamant par exemple. Ceci s'explique facilement par le fait que l'atome de carbone est plus gros que l'atome d'hydrogène (R_C = 1,8 Å et R_H = 1,2 Å), d'où une répulsion plus importante. L'angle des liaisons H-C-H est approximativement de **108-109°** (Boistelle (1976)).

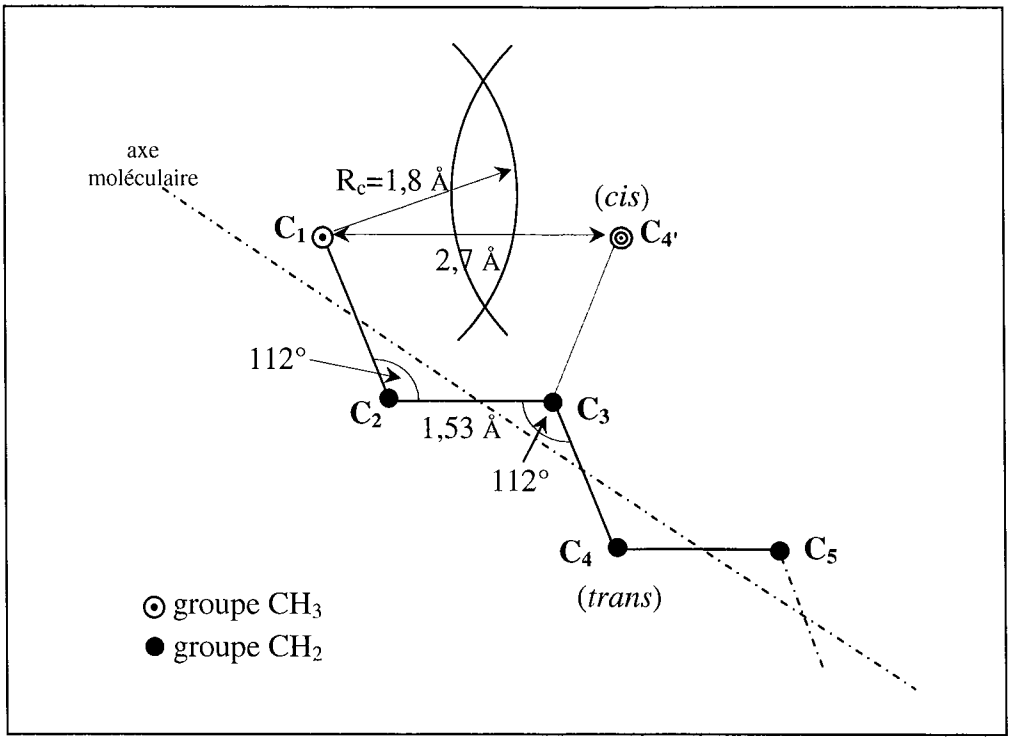


Figure 1 : Configuration géométrique de la chaîne aliphatique

La distance carbone-carbone est de **1,53** Å (Bunn (1939), Shearer (1956), Teare (1959), Norman (1961a, 1961b), Boistelle (1976)), valeur très proche de celle observée dans le diamant qui est de 1,54 Å. La distance carbone-hydrogène est voisine de **1,07** Å (Teare (1959)).

D'après Daniel (1953), l'énergie de dissociation élevée des liaisons carbonées, de l'ordre de 50 à 100 kcal/mol à température ambiante, couplée aux mesures spectroscopiques des fréquences de vibration (flexion et étirement) des liaisons, caractérisant la résistance qu'oppose la liaison à une légère déformation, laissent supposer que les longueurs de liaison, de même que les angles de liaison, sont maintenus par des forces très importantes. Ces forces assurent donc une très bonne cohésion du squelette carboné et une résistance à la déformation dans la direction de la chaîne.

Néanmoins, une rotation libre autour de la liaison simple C-C reste possible si celle-ci n'engage aucune modification des angles ou des longueurs de liaison : la barrière énergétique, résultant d'interactions faibles entre atomes non liés par covalence, peut alors être aisément franchie. Après rotation, les groupements méthylènes de la chaîne prennent alors plusieurs conformations possibles (Daniel (1953)), cependant, une seule disposition des atomes de carbone assure une énergie potentielle minimale : la configuration « **trans** » (Figure 1). Ce conformère, le plus stable énergétiquement, est alors le résultat de deux types de forces antagonistes : la tendance des angles de liaison vers la valeur idéale de 109,5° et la distance d'équilibre nécessaire entre deux atomes non engagés dans des liaisons de covalence, qui est par définition la somme des rayons de Van Der Waals des atomes (Kitaigorodskii (1960)).

Ces interactions moléculaires entre des atomes non liés par covalence imposent alors la forme plane spécifique en « **zig-zag** » du squelette carboné où chaque atome de carbone est exclusivement en position trans. En effet, il apparaît évident, au vu des rayons des atomes évoqués précédemment, que la configuration cis n'est pas la disposition d'énergie minimale puisqu'elle aboutit à une distance C-C de 2,7 Å, valeur nettement plus faible que celle autorisée par les interactions de Van Der Waals qui est de 3,6 Å (= $2R_C$) (Mnyukh (1960)) (Figure 1).

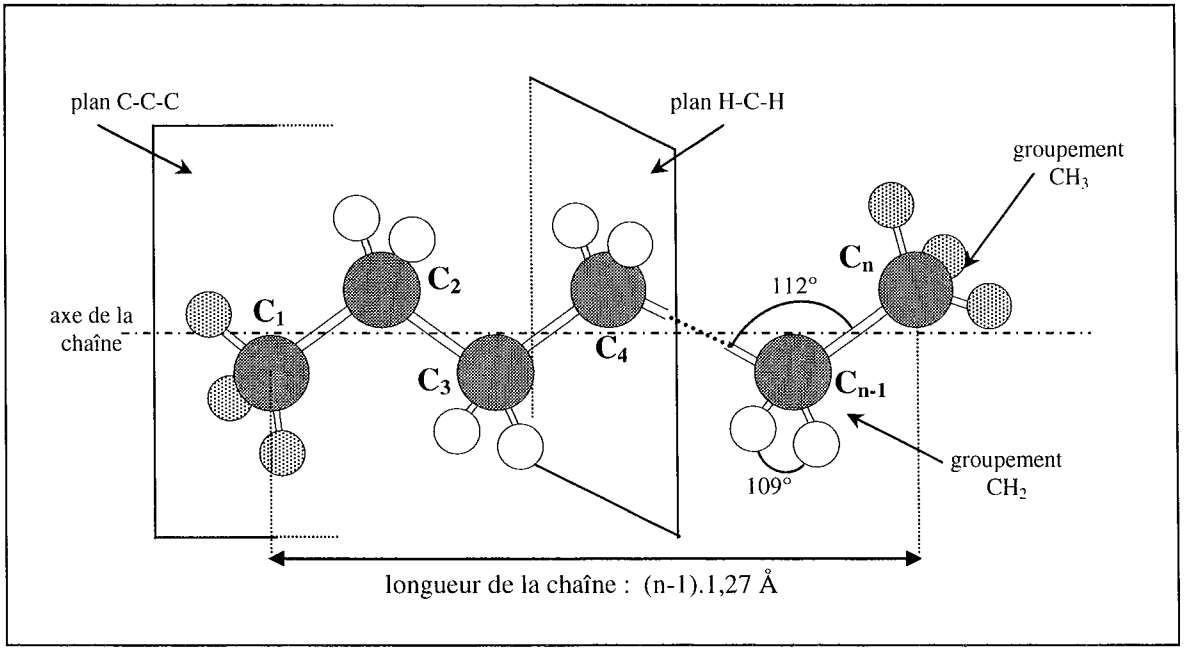


Figure 2 : Représentation développée en « zig-zag » de la chaîne aliphatique

Toutes les molécules de n-alcanes adoptent ainsi la forme couramment appelée en « zig-zag », disposition historiquement découverte, en cristallographie, par Müller (1925) et Hengstenberg (1928), avec les caractéristiques géométriques suivantes (Figure 2):

- l'axe de la chaîne carbonée passe par le milieu des liaisons C-C
- tous les atomes de carbone, en configuration trans, appartiennent à un même plan parallèle à l'axe moléculaire
- tous les atomes d'hydrogène des groupements méthylènes sont localisés dans des plans passant par l'atome de carbone central, parallèles entre eux et perpendiculaires à l'axe de la chaîne et au plan des atomes de carbone.

2. Propriétés physiques et chimiques

Certaines propriétés caractéristiques des n-alcanes découlent directement de la structure de la chaîne carbonée. Ainsi, les n-alcanes sont des composés à liaisons fortes et apolaires et en tant que tels, ils présentent une faible constante diélectrique, une très faible conductivité électrique et sont insolubles dans l'eau. Ils sont également très peu réactifs chimiquement et les seules grandes réactions chimiques dans lesquelles ils trouvent leur utilité sont des réactions de combustion ce qui explique leur application essentielle en tant que carburants.

D'ailleurs la dénomination « paraffine », souvent appliquée aux n-alcanes, découle directement de cette faible affinité chimique puisque ce terme provient du latin « parum affinis » qui signifie faible affinité.

III. STRUCTURES CRISTALLINES DES N-ALCANES

1. Propriétés générales relatives à l'assemblage des n-alcanes

Historiquement, Müller fut, dès 1925, le précurseur des recherches sur la structure cristalline des n-alcanes. Il apporta ainsi nombre de réponses pertinentes sur le comportement spécifique des n-alcanes, notamment au niveau de l'arrangement structural des molécules, de la détermination complète des groupes d'espace, du polymorphisme en température et des effets d'alternance en fonction de la parité du nombre d'atomes de carbone (Müller (1925), (1928), (1930)).

Les chaînes carbonées des molécules de n-alcane conservent leur forme caractéristique en « zig-zag » quelle que soit la structure cristalline. Toutes les chaînes de groupements CH_2 sont parallèles entre elles et s'arrangent périodiquement de manière à ce que tous les groupements CH_3 terminaux se retrouvent dans un même plan : ces plans, appelés plans des méthyles terminaux, sont parallèles entre eux et la distance entre deux plans consécutifs détermine la périodicité de l'empilement des couches moléculaires (Müller (1928))

Les axes des chaînes sont perpendiculaires aux plans des méthyles terminaux dans le cas des mailles rectangulaires (structures orthorhombiques et hexagonales, cas a)) (Müller (1928) et Smith (1953)) et sont inclinés d'un angle ϕ, angle entre la normale aux plans et les chaînes, dans le cas des mailles obliques (structures monocliniques et tricliniques, cas b)) (Müller (1948), Shearer (1956)). Ces particularités de la structure des n-alcanes sont schématisées sur la figure 3.

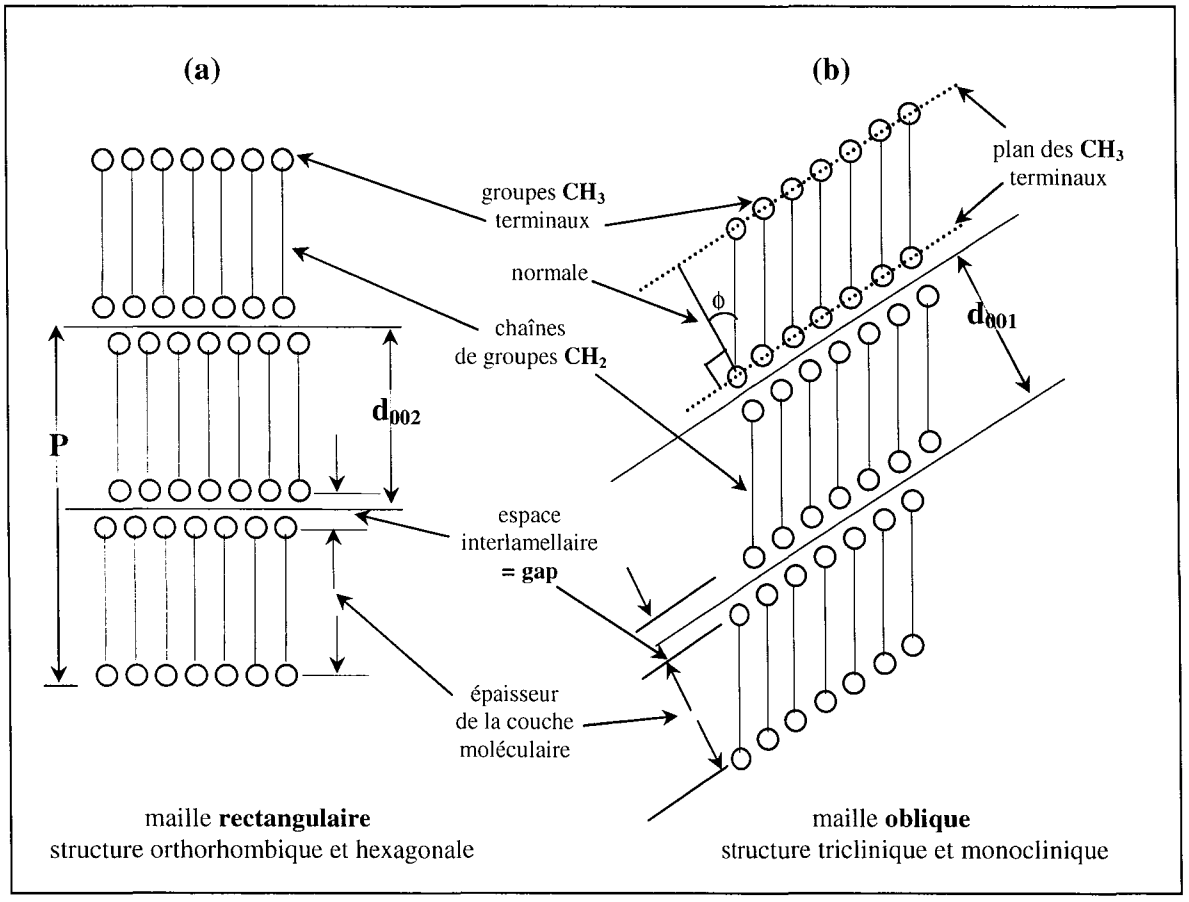


Figure 3 : Représentation schématique de l'arrangement intermoléculaire dans les couches et de l'empilement des molécules de n-alcanes

L'épaisseur d'une couche moléculaire est alors fonction de la longueur du squelette carboné, directement liée au nombre d'atomes de carbone n de la chaîne, et de l'angle d'inclinaison. Elle s'écrit alors sous la forme:

$$E\ (Å) = (n-1).1{,}27.\ \cos\phi$$

avec : n : nombre d'atomes de carbone
ϕ : angle entre la normale aux plans des méthyles et les axes des chaînes
1,27 Å : distance C-C projetée sur l'axe de la chaîne (Hengstenberg (1928), Bunn (1939), Smith (1953), Shearer (1956), Teare (1959), Mnyukh (1963), Nyburg (1973)).

Les plans des CH_3 terminaux sont des surfaces lamellaires parallèles purement imaginaires, passant par le centre des atomes de carbone, car les méthyles ont une dimension finie. La distance séparant deux plans consécutifs, résultante du volume occupé par les méthyles et de l'interaction intermoléculaire existant entre deux groupements non liés par covalence, s'appelle **l'espace interlamellaire** ou **gap** en anglais. Sa dimension est fonction de la symétrie cristalline (Kobayashi (1983)) mais est indépendante du nombre d'atomes de carbone de la chaîne (Mac Gann (1998)).

La périodicité d'empilement des couches moléculaires ou paramètre c est alors fonction de :
- l'épaisseur de la couche moléculaire
- l'espace interlamellaire ou gap
- la symétrie des molécules.

La distance interplanaire ou distance entre deux plans d'empilement consécutifs s'exprime par la relation suivante :

$$d_{00l}\ (Å) = E + gap = 1{,}27.(n-1).\cos\phi + gap$$

avec : l = 1 pour les structures à maille oblique
l = 2 pour les structures à maille rectangulaire.

Dans la cas des structures à maille rectangulaire où le paramètre c est parallèle à l'axe des chaînes, la périodicité d'empilement peut s'écrire :

$$P(Å) = 2.(1{,}27.(n-1) + gap)) = c(Å)$$

Cette relation est donnée ici à titre indicatif pour une visualisation simple de l'influence des principaux paramètres mais une version plus détaillée, englobant l'ensemble des résultats pertinents de la littérature, sera évoquée dans le paragraphe IV.1.6. (Chevallier (1999c)).

La maille élémentaire contient une seule couche de molécules dans le cas des structures monocliniques et tricliniques (distances interplanaires d_{001}) et deux dans les structures orthorhombiques (distances interplanaires d_{002}, les réflexions sur les plans (00l) avec l impair étant éteintes).

L'assemblage tridimensionnel des molécules de n-alcane en cristaux va ainsi être la combinaison de l'organisation bidimensionnelle des groupements CH_2 en couches moléculaires et de l'empilement des plans des CH_3 terminaux. Il en découle alors deux types de forces intermoléculaires responsables de la cohésion du cristal et cette dualité va directement influencer la stabilité des structures cristallines et le polymorphisme des n-alcanes. Une étude détaillée de la nature de ces interactions s'avère donc nécessaire.

2. Forces intermoléculaires gouvernant la cohésion du cristal

L'énergie du cristal ou énergie de réseau se décompose en deux parties (Clydesdale (1991)) :

- **l'énergie de formation d'une couche** d'épaisseur finie E. La cohésion d'une couche est assurée principalement par les interactions latérales entre les groupements CH_2 des molécules, interactions de type Van Der Waals de faible énergie (Vand (1947), Ohlberg (1959))
- **l'énergie de fixation d'une couche** à la matrice cristalline. Elle dépend des interactions entre les groupements CH_3 terminaux, interactions de type liaison de coordination de très faible énergie, plus faibles que les forces latérales précédentes (Gorin (1939)).

Ces deux types de force différent à la fois par leur nature, leur énergie et également leurs directions dans le cristal : les premières s'exercent dans le plan (a,b) des couches alors que les secondes agissent dans la direction de l'axe moléculaire. La cohésion d'un cristal de normal alcane est alors assurée essentiellement par les liaisons latérales de type Van Der Waals (Clydesdale (1991)), plus énergétiques et additives, c'est-à-dire résultantes de la sommation des interactions des groupements CH_2 d'une molécule avec l'ensemble des molécules avoisinantes. Il en résulte alors des propriétés mécaniques anisotropes comme la facilité de clivage dans la direction des plans des couches, maintenues entre elles par des forces très faibles.

Néanmoins, la valeur relative de ces deux types de force, fonction de la longueur de la chaîne carbonée, est à l'origine de variations de stabilité des structures cristallines et de certains polymorphismes caractéristiques des n-alcanes. En effet, l'augmentation du nombre d'atomes de carbone et implicitement du nombre de groupes CH_2 privilégie la contribution de ces derniers à l'énergie du cristal mais l'additivité des forces de Van Der Waals n'a pas les mêmes corollaires suivant la symétrie de la maille élémentaire : elle provoque une diminution de la surface d'occupation d'une molécule dans le cas des mailles rectangulaires (Vand (1947)), et de l'angle d'inclinaison des chaînes pour les mailles obliques (Ohlberg (1959)). Ces variations de forces intermoléculaires influencent l'organisation des molécules dans l'espace et par conséquence, la symétrie du cristal. Néanmoins, les molécules s'agencent toujours, selon les conditions d'interactions intramoléculaires et intermoléculaires, dans l'empilement le plus compact de manière à obtenir la structure cristalline énergétiquement la plus stable.

D'après Mnyukh (1960, 1963), la minimisation de l'énergie libre du cristal est la combinaison de deux tendances ambivalentes : la tendance des molécules à s'organiser dans l'empilement le plus compact et leur tendance à adopter la plus haute symétrie moléculaire dans le cristal.

Ainsi, les propriétés géométriques des molécules de n-alcane telles que leur forme, leur symétrie ou leur longueur sont les paramètres fondamentaux de l'organisation des molécules en cristaux. En effet, Kitaigorodskii (1957, 1958), sur la base de postulats géométriques liés à la théorie classique de l'**empilement compact** et à la forme des molécules, a déduit l'ensemble des informations relatives aux structures des n-alcanes et ses résultats prédictifs ont tous été confirmés par des mesures expérimentales.

3. Théorie de l'empilement compact et notions de sous-mailles cristallines

Kitaigorodskii (1957, 1958, 1960) a appliqué avec succès la théorie classique de l'empaquetage compact des molécules à la déduction géométrique de tous les modes de disposition possibles des molécules de n-alcane et ainsi de toutes les structures cristallines

permises dans ces cristaux. Sa théorie prédictive repose essentiellement sur deux postulats géométriques :

- les molécules s'orientent de manière à obtenir la compacité maximale dans une couche moléculaire
- la structure résulte toujours de l'assemblage en couches moléculaires de chaînes carbonées, en configuration plane de type « zig-zag » et parallèles entre elles.

De façon similaire à l'analyse des forces intermoléculaires, l'étude de l'empilement compact doit être divisée en deux parties : l'assemblage des molécules en couches et l'empilement des couches. L'analyse de l'assemblage des molécules en couches est réalisée en supposant des chaînes aliphatiques infiniment longues de manière à éliminer les effets relatifs aux groupements terminaux. La surface d'occupation d'une molécule et ses dimensions sont déterminées sur la base des rayons intermoléculaires de Van Der Waals. Selon Kitaigorodskii, l'empaquetage compact de deux molécules de n-alcanes infinies adjacentes apparaît seulement lorsque l'atome d'hydrogène d'une molécule se place dans l'espace laissé libre par les trois autres hydrogènes de la molécule voisine, appartenant à trois carbones différents.

Cette considération géométrique aboutit à trois arrangements différents des molécules et donc à trois mailles élémentaires pour les chaînes infinies : **orthorhombique, monoclinique et triclinique**. L'empilement compact est ainsi réalisé par une translation des chaînes le long de l'axe moléculaire pour les mailles tricliniques et monocliniques et par une rotation des plans des squelettes carbonés dans le cas de la maille orthorhombique.

Une maille **hexagonale** peut également apparaître lorsque les molécules prennent des directions aléatoires dans le plan (a,b) des couches (rotation libre) : l'empilement compact est alors assuré par un pavage bidimensionnel de cylindres réguliers dont découle la symétrie hexagonale.

Ces mailles élémentaires définissent alors l'arrangement des groupements méthylènes dans une couche moléculaire pour des chaînes infinies. Le paramètre c est toujours dirigé le long de l'axe moléculaire et sa longueur est de 2,54 Å pour les 4 mailles précédemment définies (Bunn (1939), Shearer (1956), Mnyukh (1960), Heyding (1990)). Cette valeur particulière correspond à deux distances C-C projetées sur l'axe moléculaire, plus simplement à la dimension d'un «zig-zag » ou d'une unité $-CH_2-$.

Historiquement, Bunn (1939) fut le premier à mesurer les paramètres d'une maille élémentaire orthorhombique dans un cristal de n-alcane à chaînes infiniment longues, en l'occurrence le polyéthylène. Ses paramètres sont : a = 7,40 Å, b = 4,93 Å et c = 2,54 Å.

Il convient ensuite de considérer l'influence de la disposition géométrique des groupements terminaux sur la structure cristalline finale. L'étude de l'empilement des couches moléculaires impose maintenant de travailler avec des molécules de longueurs finies mais les mailles élémentaires définies précédemment pour des chaînes infinies n'ont plus de réel sens physique dans les cristaux de n-alcanes et prennent alors la dénomination de **« sous-mailles »**. Ces sous-mailles définissent alors la périodicité bidimensionnelle des groupements CH_2 dans les couches pour les différentes structures cristallines. Le cristal peut donc être considéré comme un réseau périodique unidimensionnel de couches moléculaires bidimensionnelles et en tant que tel, la maille élémentaire sera la combinaison d'un sous-maille et d'un vecteur translatoire, tous deux associés à une figure de diffraction caractéristique.

La superposition de couches avec des sous-mailles tricliniques ou monocliniques aboutit exclusivement à une structure triclinique alors que la superposition de couches à sous-maille orthorhombique conduit à des structures orthorhombiques, tricliniques ou monocliniques. Ces

trois types de structure se différencient par les mouvements translatoires des molécules les unes par rapport aux autres le long de l'axe moléculaire dans une même couche, comme le schématise la figure 4. Ces mouvements translatoires des molécules, spécifiques à chaque structure cristalline, imposent alors la disposition des plans des méthyles terminaux et leur inclinaison par rapport à l'axe moléculaire.

La maille élémentaire d'un cristal de n-alcane est alors dépendante de deux paramètres :

- des couches la **sous-maille**, relative à l'organisation bidimensionnelle des groupements CH_2 et des molécules dans une couche
- l'**angle d'inclinaison** entre l'axe moléculaire et la normale aux plans des méthyles terminaux, caractéristique de l'empilement tridimensionnel.

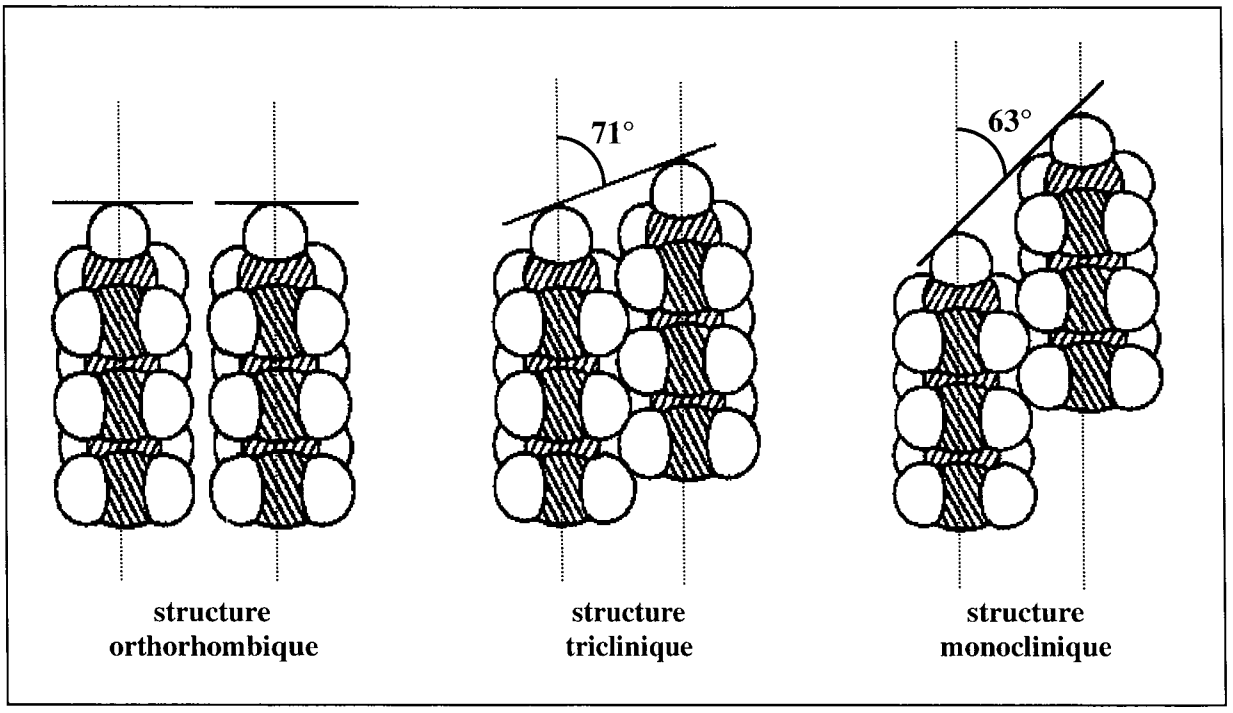


Figure 4 : Déplacements latéraux des molécules et configuration des plans des méthyles terminaux dans les différentes structures cristallines

L'angle d'inclinaison ne peut prendre que trois valeurs possibles car le vecteur de translation est nécessairement un multiple entier, 0,1,2 ou 4, de 2,54 Å (dimension d'une unité $-CH_2-$) afin de conserver un empilement compact et un assemblage des groupements CH_2 en accord avec les sous-mailles définies précédemment. Il peut être fini pour les mailles obliques monocliniques ou tricliniques et nul pour les mailles rectangulaires orthorhombiques.

Les cristaux de n-alcanes peuvent ainsi former 3 structures cristallines possibles dont les caractéristiques sont les suivantes :

- structure **orthorhombique** : sous-maille orthorhombique, maille rectangulaire, angle d'inclinaison de 0°, déplacement latéral des molécules nul, 4 groupes CH_2 par maille élémentaire, axe c parallèle à l'axe moléculaire

- structure **monoclinique** : sous-maille orthorhombique, maille oblique, angle d'inclinaison de 27°, déplacement latéral des molécules de 2 ou 4 unités $-CH_2-$, 4 groupes CH_2 par maille élémentaire, axe c non parallèle à l'axe moléculaire

- structure **triclinique** : sous-maille triclinique, maille oblique, angle d'inclinaison de 19°, déplacement latéral des molécules de 1 unité $-CH_2-$, 1 groupe CH_2 par maille élémentaire, axe c non parallèle à l'axe moléculaire.

Une autre structure, spécifique de certains états rotatoires des phases de hautes températures des n-alcanes, apparaît également : la structure **rhomboédrique** avec une sous-maille hexagonale et une maille rectangulaire (position verticale des molécules).

L'arrangement des molécules de n-alcanes dans une couche moléculaire est schématisé sur la figure 5 pour les trois types de sous-maille, à savoir orthorhombique, triclinique et rhomboédrique (hexagonale), rencontrés dans les différentes structures cristallines. Finalement, à l'exception des structures tricliniques, la sous-maille élémentaire orthorhombique proposée par Bunn (1939) pour le polyéthylène est commune à tous les cristaux de n-alcanes aux basses températures.

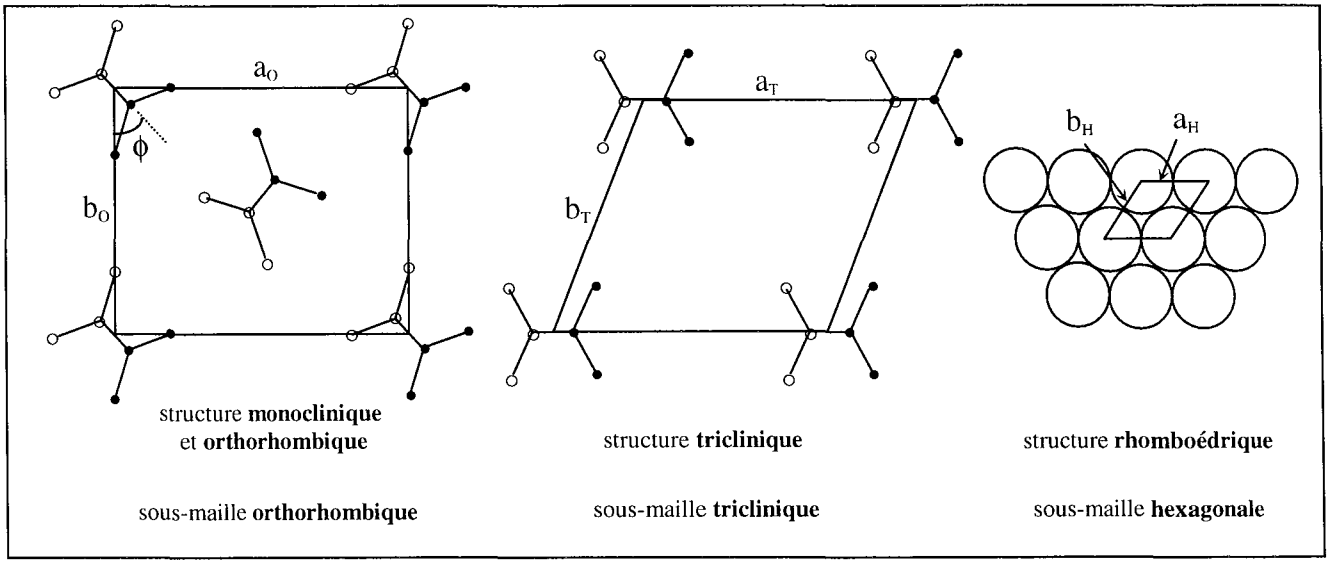


Figure 5 : Arrangement moléculaire dans les sous-mailles des 4 structures cristallines

IV. POLYMORPHISME DES N-ALCANES

De nombreux n-alcanes sont polymorphes et existent sous plus d'une forme cristalline, la complexité de leur comportement structural étant fonction de plusieurs paramètres : la température, le nombre d'atomes de carbone des chaînes aliphatiques et la parité de ce dernier, directement reliée à la symétrie des molécules. Par la suite, on appelle structure ordonnée de basses températures l'unique phase stable précédant les structures polymorphes en température.

1. Structures cristallines ordonnées de basses températures

Le polymorphisme aux basses températures est induit par une variation du nombre n d'atomes de carbone ou de sa parité. Les deux tableaux ci-dessous résument l'ensemble des structures cristallines, caractérisées par leur groupe d'espace et la valeur de Z (nombre de molécules par maille élémentaire), rencontrées pour les n-alcanes pairs et impairs en fonction de la longueur de chaîne :

- **n-alcanes impairs C_{2p+1}**

Domaine	Structure	Groupe d'espace	Z
$5 \leq n \leq 11$	triclinique	$P\bar{1}$	2
$13 \leq n \leq 69$	orthorhombique	Pbcm	4

- **n-alcanes pairs C_{2p}**

Domaine	Structure	Groupe d'espace	Z
$6 \leq n \leq 26$	triclinique	$P\bar{1}$	1
$28 \leq n \leq 36$	monoclinique	$P2_1/a$	2
$38 \leq n \leq 44$	orthorhombique	Pbca	4
$46 \leq n \leq 100$	orthorhombique	$Pca2_1$	4

Ces deux tableaux sont ainsi proposés dans un souci de simplification et de clarté mais il est bien entendu que chaque structure de basses températures sera plus détaillée au cours des paragraphes suivants, chacune d'entre elle ayant fait l'objet d'un très grand nombre de travaux. Aucun cristal de n-alcane n'a pu être synthétisé, à l'heure actuelle, au delà du C_{69} (Takamizawa (1982)) pour les n-alcanes impairs et au delà du C_{100} (Broadhurst (1962)) pour les n-alcanes pairs. On remarque que les n-alcanes impairs se retrouvent essentiellement dans une structure orthorhombique alors que les n-alcanes pairs coexistent dans les trois types de structure cristalline, avec une symétrie croissante en fonction de n.

Ces effets d'alternance de structure cristalline aux basses températures sont liés à des différences dans l'empilement des plans des méthyles terminaux induites par :

- la **densité moléculaire** et l'empilement compact pour l'alternance pair / pair
- les règles de **symétrie moléculaire** pour l'alternance pair / impair.

1.1. Origine des effets d'alternance de structures cristallines

1.1.1. Alternance pair / impair

La différence de comportement structural entre les n-alcanes pairs et impairs réside exclusivement dans leur dissymétrie moléculaire : en effet, d'après les représentations schématiques de la figure 6, la symétrie d'une molécule de n-alcane pair est **2/m** alors que celle d'une molécule de n-alcane impair est **m.m**. Par transposition dans les cristaux, les n-alcanes pairs conservent, comme principal élément de symétrie, leur centre d'inversion et les n-alcanes impairs, un miroir perpendiculaire au plan du squelette carboné de la chaîne ($m_\perp$).

La rétention du centre d'inversion dans les cristaux de n-alcanes pairs est ainsi compatible avec des mailles rectangulaires et obliques d'où les trois types de structure possibles : triclinique, monoclinique, orthorhombique. Par contre, la présence du miroir $m_\perp$ dans les cristaux de n-alcanes impairs impose nécessairement une maille rectangulaire et donc une structure orthorhombique, la seule à conserver cet élément de symétrie dans la couche moléculaire (Mnyukh (1963)) (Figure 3).

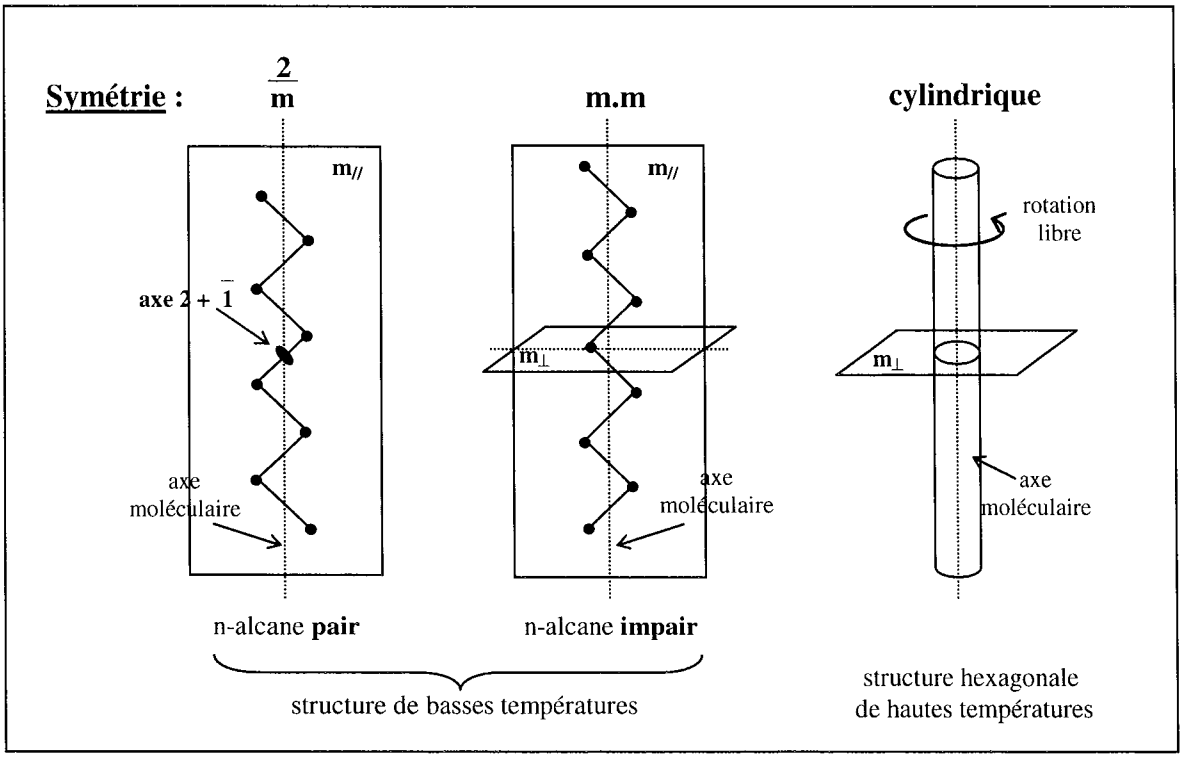


Figure 6 : Principaux éléments de symétrie rencontrés dans les molécules de n-alcanes

1.1.2. Alternance pair / pair

D'après les concepts de la théorie de l'empilement compact précédemment développée, l'assemblage moléculaire le plus dense assure l'énergie du cristal minimale. Au niveau de la densité moléculaire des cristaux de n-alcanes, il y a compétition entre deux phénomènes antagonistes relatifs à l'organisation particulière des groupements CH_2 et CH_3 :

- **groupements CH_2** : les sous-mailles orthorhombiques sont plus denses que les sous-mailles tricliniques, la surface d'occupation d'une molécule (en projection dan le plan perpendiculaire aux chaînes) étant plus élevée dans ces dernières (Mnyukh (1960))

- **groupements CH_3** : la compacité de l'empilement des couches moléculaires varie inversement avec la symétrie du cristal et diminue de la structure triclinique à la structure monoclinique puis à la structure orthorhombique (Mnyukh (1963)).

Ainsi, pour de faibles valeurs de n, l'empilement des plans des méthyles terminaux impose la structure triclinique des n-alcanes pairs de faible poids moléculaire. Pour des valeurs de n plus élevées, le nombre de groupements CH_2 augmente alors que parallèlement le nombre de distances interplanaires et de plans terminaux diminue. L'effet des groupements CH_2 est maintenant prépondérant et la sous-maille devient orthorhombique, la contribution des groupements terminaux s'amoindrissant avec n, on s'oriente alors vers une structure de plus en plus symétrique : monoclinique bimoléculaire puis orthorhombique tétramoléculaire pour les n-alcanes pairs de haut poids moléculaire. Le polymorphisme aux basses températures des n-alcanes pairs est donc guidé principalement par la minimisation de la densité moléculaire du cristal.

Dans le cas des n-alcanes impairs, ce polymorphisme est, d'une part, incompatible avec les règles de symétrie moléculaire et, d'autre part, instable d'un point de vue énergétique. En effet,

Broadhurst (1962) démontre, par des représentations schématiques simplifiées (figure 7), que la symétrie des n-alcanes pairs autorise les mailles rectangulaires et obliques mais celle des n-alcanes impairs exclut toute maille oblique. Ainsi, dans les cristaux de n-alcanes, l'empilement des couches s'effectue de telle sorte que la liaison terminale C-C d'une molécule de la couche supérieure soit dans le prolongement de celle d'une molécule voisine de la couche immédiatement inférieure. Cette condition assure des positions identiques et de même énergie pour tous les plans des méthyles terminaux.

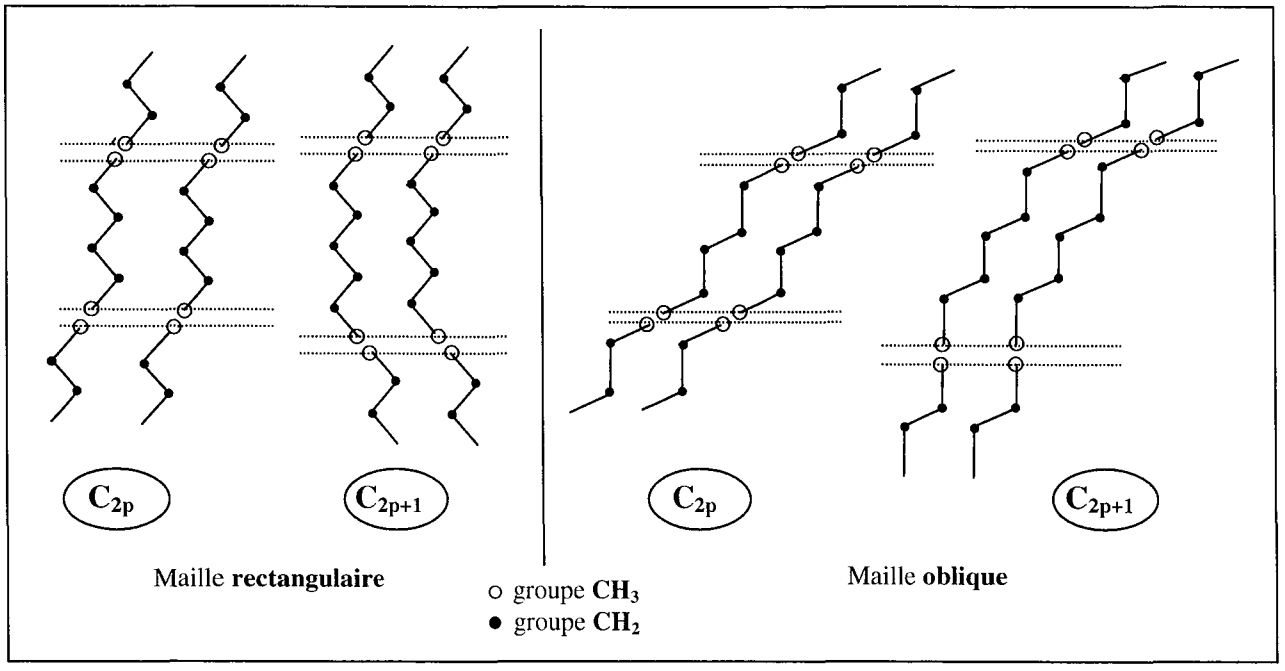


Figure 7 : Représentation de l'empilement moléculaire pour les n-alcanes pairs et impairs dans les différentes structures cristallines

Pour les n-alcanes pairs, cette condition est vérifiée dans les trois types de structure cristalline et leur symétrie permet un assemblage identique de tous les groupements terminaux, aboutissant ainsi à des structures énergétiquement stables. Dans le cas des n-alcanes impairs, cette condition sur les liaisons terminales est remplie uniquement pour les structures orthorhombiques. En effet, lorsque les molécules se retrouvent inclinées, une extrémité de la molécule est dans une position de basse énergie mais l'autre est nécessairement, du fait de la rigidité du squelette carboné, dans une position de haute énergie aboutissant à une contrainte sur les liaisons terminales de la molécule (figure 7). Cette position inclinée n'est donc pas énergétiquement viable pour les n-alcanes impairs.

On remarque également, par cette figure, que les n-alcanes pairs de bas poids moléculaire sont plus denses que les n-alcanes impairs et que la symétrie $\bar{1}$ est plus favorable à un empilement compact que la symétrie m car elle autorise plus de liberté rotationnelle.

Remarques : Dans un but comparatif, nous avons représenté, sur la figure 6, les éléments de symétrie rencontrés dans les phases rotatoires hexagonales de hautes températures. Les molécules, en libre rotation autour de leur axe moléculaire, présentent une symétrie cylindrique et admettent comme élément de symétrie spécifique, le miroir $m_{\perp}$. De ce fait, par transposition dans le cristal, seule la maille rectangulaire est autorisée dans ce type de phase et il n'y a aucun effet d'alternance entre les n-alcanes pairs et impairs. La rotation des molécules entraîne une densité moléculaire plus faible dans le cristal mais la stabilité énergétique de ce type de structure est néanmoins assurée par le gain entropique résultant des mouvements rotationnels.

1.2. Structures orthorhombiques des n-alcanes impairs ($13 \leq n \leq 69$) : β (Pbcm)

De nombreux auteurs ont étudié les caractéristiques de la structure orthorhombique de basses températures des n-alcanes impairs. L'initiateur des recherches fut Müller en 1928 dont les travaux portèrent sur un monocristal de C_{29}, avec la détermination complète de sa structure cristalline. Il mit en évidence la nature de l'empilement des molécules, la structure bicouche des n-alcanes impairs, les valeurs des paramètres de la maille élémentaire orthorhombique et le groupe d'espace, défini comme étant Pnam. Néanmoins, ce groupe d'espace était alors incompatible avec les éléments de symétrie des n-alcanes impairs et les travaux de Smith (1953), sur un monocristal de C_{23}, aboutirent à l'ensemble des coordonnées atomiques et à la déduction d'un groupe d'espace plus cohérent : **Pbcm**.

Nyburg et Potworowski (1973) ont utilisé la structure du C_{23}, de groupe d'espace P_{bcm} déterminé par Smith (1953), comme structure « clé » pour prédire les dimensions de la maille élémentaire et les caractéristiques structurales de tous les autres membres de la série des n-alcanes impairs de structure orthorhombique. Leur méthode prédictive repose sur une définition géométrique de l'orientation des molécules de n-alcane par rapport aux axes cristallographiques et permet de prévoir les paramètres de maille et les coordonnées atomiques de l'ensemble des n-alcanes isostructuraux, pourvu qu'une structure « clé » pour chacune des structures cristallines ait été préalablement définie.

Les caractéristiques géométriques de la structure orthorhombique P_{bcm} des n-alcanes impairs, schématisées sur la figure 8, sont :

- sous-maille orthorhombique définie au paragraphe précédent (figures 5 et 8)
- maille **orthorhombique** rectangulaire avec $a \neq b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
- **4 molécules** par maille élémentaire et 4 unités CH_2 par sous-maille
- axes moléculaires // c, angle d'inclinaison et déplacement latéral des molécules nul
- empilement bicouche **ABAB** : périodicité selon l'axe c assurée par 2 couches successives de molécules avec translation des molécules d'une couche à l'autre dans le plan (a,b), pour assurer un empilement compact compatible avec la stabilité du cristal
- éléments de symétrie du cristal : miroirs translatoires b ⊥ axe a et c ⊥ axe b ; 2 miroirs m ⊥ axe c aux côtes ¼ et ¾ (figure 8) passant par le centre des atomes de carbone
- angle $\phi = 48° \pm 5°$ (Smith (1953)), l'angle ϕ étant l'angle d'inclinaison du plan de la chaîne carbonée avec l'axe cristallographique a
- extinctions systématiques des réflexions sur les plans (h0l) avec l = 2n+1 et (0kl) avec k = 2n+1, toutes les réflexions sur les plans (hkl) et (hk0) sont présentes
- pas d'alternance entre les liaisons C-C, la dimension d'un « zig-zag » étant de 2,54 Å
- distance interlamellaire ou gap = 3,15 Å (Smith (1953), Nyburg (1973), Chevallier (1999c)).

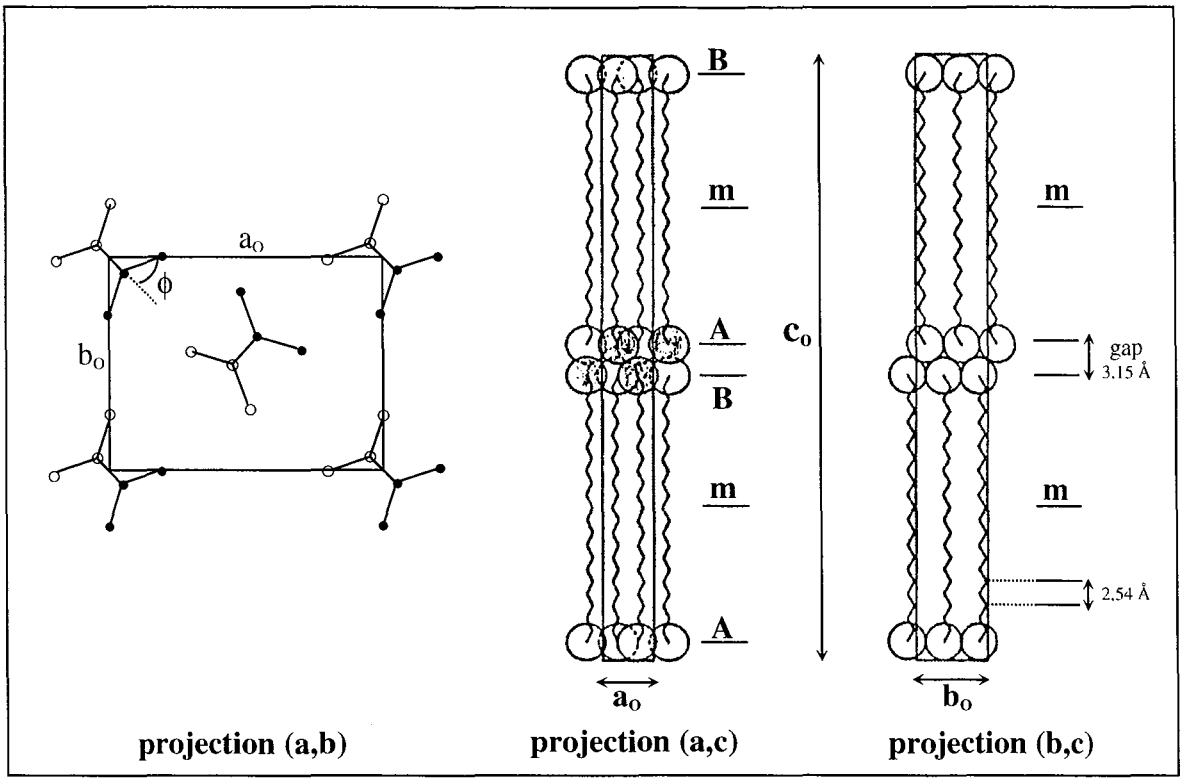


Figure 8 : Arrangement moléculaire des n-alcanes dans la structure orthorhombique Pbcm

Rappels de cristallographie :

Les différents systèmes cristallins rencontrés dans les n-alcanes se distinguent par des conditions métriques et angulaires sur les axes et sur les angles des mailles élémentaires conventionnelles :

- **triclinique γ** : $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
- **orthorhombique β** : $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
- **monoclinique δ** : $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$
- **rhomboédrique α** : $a = b = c$, $\alpha = \gamma = \beta < 120° \neq 90°$

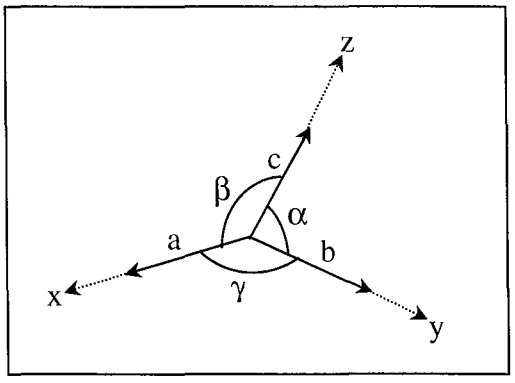


Figure 9 : Conventions métriques et angulaires

Les dénominations des phases cristallines variant souvent d'un auteur à l'autre, on utilisera, dans la suite de ce travail, les notations de Gray (Broadhurst (1962)), qui identifie chaque

système cristallin par une lettre grecque : β pour les structures orthorhombiques, δ pour les structures monocliniques, γ pour les structures tricliniques et α pour les structures rhomboédriques hexagonales. Dans un souci de clarté, ces notations seront généralement suivies du groupe d'espace correspondant. Ainsi, la structure définie précédemment pour les n-alcanes impairs de basses températures sera notée par la suite : β(Pbcm).

La maille élémentaire se caractérise par la combinaison d'une sous-maille et d'un paramètre lié à l'empilement des plans des méthyles terminaux. Par définition, la sous-maille est associée à la disposition des molécules dans la surface lamellaire, donc tributaire des paramètres a et b de la maille élémentaire, alors que la périodicité d'empilement des couches moléculaires, le long de l'axe c, dépend uniquement de la longueur des molécules, donc du nombre d'atomes de carbone n (l'angle d'inclinaison et le gap restant constant pour une structure donnée). Ainsi, pour tous les n-alcanes impairs de même structure orthorhombique, les paramètres de la maille élémentaire se définissent comme suit :

- la sous-maille orthorhombique, définie par Bunn (1939), est identique pour tous les n-alcanes impairs (n >13), a et b sont alors des constantes et ne varient pas avec n
- le paramètre c est une fonction linéaire du nombre d'atomes de carbone n (paragraphe IV.1.6.).

De nombreux auteurs ont mesuré les paramètres de la maille élémentaire de la série des n-alcanes impairs de structure β(Pbcm), entre autres : Müller (1928) et Smith (1953) sur des monocristaux, Retief (1985a, 1985b), Heyding (1990), Gerson (1991b), Espeau (1996), Roblès (1998) et Craig (1994) par la méthode des poudres. Ces paramètres expérimentaux sont en accord avec les prédictions de Nyburg et Potworovski (1973). Il est à noter que les études systématiques d'Heyding et de Craig sont les plus précises et cohérentes car menées sur un très grand nombre de n-alcanes (du C_{19} au C_{33} pour Heyding et du C_{13} au C_{41} pour Craig).

Les études structurales sur les n-alcanes lourds sont rares, néanmoins, Takamizawa (1982) a confirmé la structure β(Pbcm) pour les n-alcanes impairs C_{31}, C_{37}, C_{45}, C_{61}, C_{65}, C_{69}. Aucun n-alcane supérieur à C_{69} n'a été, à notre connaissance, synthétisé et caractérisé structuralement.

Remarques : Nous ne parlerons pas ici de la structure triclinique des n-alcanes impairs de bas poids moléculaire ($n \leq 11$) mais il est bon de préciser que cette structure n'est pas isomorphe à celle rencontrée dans les n-alcanes pairs (groupe d'espace $P\bar{1}$, Z = 1). En effet, d'après les travaux d'Espeau (1996), cette structure triclinique est de même groupe d'espace $P\bar{1}$ mais avec 2 molécules par maille et donc un volume de maille et un paramètre c doublés en comparaison de ceux rencontrés dans les n-alcanes pairs. Le n-alcane C_{11}, dans une position charnière, peut présenter les deux types de structures β(Pbcm) et γ ($P\bar{1}$).

1.3. Structures tricliniques des n-alcanes pairs ($6 \leq n \leq 26$) : γ ($P\bar{1}$)

L'identification de la structure triclinique des n-alcanes pairs, de groupe d'espace $P\bar{1}$, a été initiée par Müller et Lonsdale (1948) sur un monocristal de C_{18}, puis affinée par Nyburg et Lüth (1972) en s'appuyant sur ces mêmes travaux. La structure détaillée par Nyburg est utilisée comme structure clé pour la série des n-alcanes pairs de structure triclinique, dans la théorie prédictive de Nyburg et Potworovski (1973).

Les caractéristiques de cette structure triclinique γ ($P\bar{1}$) sont les suivantes (figure 10) :

- sous-maille et maille élémentaire tricliniques obliques avec $a \neq b \neq c$ et $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ (paramètres quelconques)
- 1 molécule par maille élémentaire et 1 unité CH_2 par sous-maille, tous les plans moléculaires étant parallèles entre eux
- axes moléculaires non // à l'axe c, angle d'inclinaison des molécules avec la normale aux plans = 19° (Nyburg (1972), (1973), (1976)), correspondant à un déplacement latéral des molécules de 1 unité CH_2
- empilement monocouche AA avec déplacement des molécules dans le plan (a,b) afin d'assurer un empilement compact
- seul élément de symétrie : le centre d'inversion, positionné à l'origine de la maille élémentaire et conduisant à l'absence de conditions d'extinction sur les réflexions
- distance interlamellaire ou gap = 2,74 Å (Nyburg (1972),(1973),(1976)).

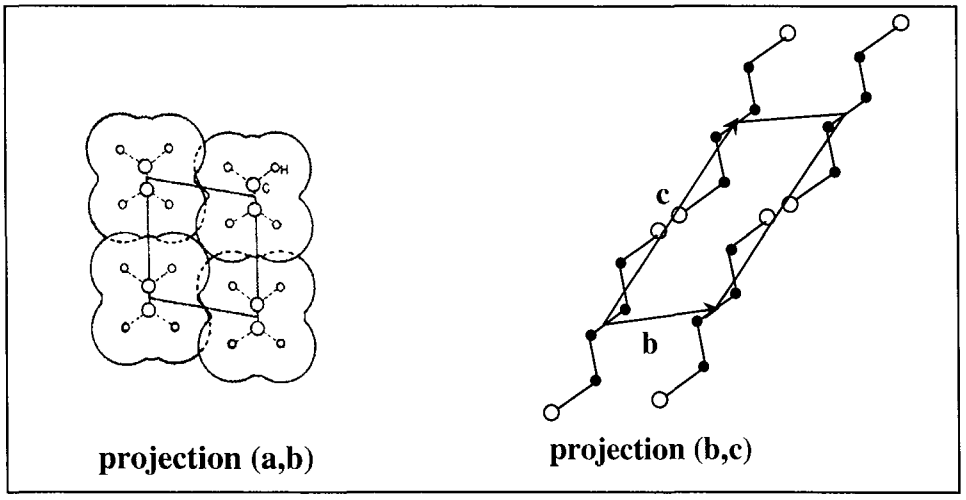


Figure 10 : Arrangement moléculaire des n-alcanes dans la structure triclinique γ ($P\bar{1}$)

D'autres études sur monocristaux ont également été entreprises par Norman (1961a, 1961b) sur des n-alcanes pairs de bas poids moléculaire C_6 et C_8, ces derniers présentant alors la même structure triclinique que celle du C_{18}. Il est bon de savoir que les analyses cristallographiques complètes sur des monocristaux de n-alcanes sont très limitées car il est difficile d'obtenir des monocristaux de taille, de qualité et de pureté suffisantes. En raison de la nature des forces intermoléculaires, la croissance cristalline est prioritairement bidimensionnelle et ces matériaux ont alors tendance à cristalliser sous forme de cristaux plats, très fins, de seulement quelques micromètres d'épaisseur. Néanmoins, les études sur poudre avec détermination des paramètres de maille sont très nombreuses sur les n-alcanes de structure triclinique. On peut citer entre autres : Ohlberg (1959), Nyburg (1976), Denicolo (1983), Gerson (1991a, 1991b), Espeau (1996), Roblès (1998) et les études systématiques d'Heyding (1990) et de Craig (1994).

Le n-alcane C_{26}, du fait de sa position charnière entre la structure triclinique et monoclinique, présente un comportement équivoque. En effet, certains auteurs donnent une phase monoclinique (Broadhurst (1962), Mnyukh (1963)), d'autres concluent à une phase triclinique (Mazee (1948), Ohlberg (1959)) ou à la coexistence des deux phases (Smith (1953), Barbezat-Debreuil (1958), Denicolo (1983), Heyding (1990), Craig (1994), Roblès (1998)). L'origine de la coexistence de ces deux formes cristallines pour le C_{26} a été clairement explicitée par Mnyukh (1960). D'après

les définitions précédentes, l'énergie de Gibbs est la somme de deux termes : l'interaction intracouche entre les molécules voisines dans une même couche, proportionnelle à n, et l'interaction intercouche entre les groupements méthyles terminaux. L'influence relative du second terme, favorable à la structure triclinique, décroît avec n, privilégiant ainsi le premier terme, favorable à la structure monoclinique (Clydesdale (1991)). Pour le C_{24}, la structure triclinique est la plus stable et pour le C_{28}, c'est la structure monoclinique mais pour le C_{26}, les deux formes sont de même énergie et dans ce cas, la stabilité d'une phase ou de l'autre est fonction des facteurs cinétiques de la cristallisation (Mémoire de DEA d'A. Calvez comprenant une étude de l'influence de la vitesse de refroidissement sur l'état structural final du C_{28}, septembre 1996).

1.4. Structures monocliniques des n-alcanes pairs ($28 \leq n \leq 36$) : δ ($P2_1/a$)

La représentation de la structure monoclinique, de groupe d'espace $P2_1/a$, a été réalisée par Shearer et Vand (1956) sur un monocristal de C_{36}.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

- sous-maille orthorhombique similaire à celle des n-alcanes impairs et à celle proposée par Bunn pour le polyéthylène (figure 8)
- maille élémentaire monoclinique oblique avec $a \neq b \neq c$ et $\alpha = \gamma = 90°$, $\beta \approx 120°$
- 2 molécules par maille élémentaire et 4 unités CH_2 par sous-maille
- axes moléculaires non // à l'axe c, angle d'inclinaison des molécules avec la normale aux plans = 27° (Boistelle (1976), Denicolo (1983)), correspondant à un déplacement latéral des molécules de 2 ou 4 unités CH_2
- empilement monocouche AA (figure 10)
- éléments de symétrie du cristal : les molécules conservent leur centre d'inversion et sont reliées entre elles par un miroir translatoire a
- extinctions systématiques des réflexions sur les plans (h0l) avec h = 2n+1 et (0k0) avec k = 2n+1
- distance interlamellaire ou gap = 2,98 Å (Nyburg (1973)).

D'autres auteurs ont entrepris des mesures cristallographiques sur les mailles élémentaires et les paramètres de réseau, avec la vérification de la symétrie monoclinique pour les n-alcanes pairs de cette série : Ohlberg (1959), Gerson (1991a, 1991b), Heyding (1990) et Craig (1994). Le même comportement ambivalent que celui rencontré pour le n-alcane C_{26} prévaut pour le C_{36}, du fait de sa position limite entre deux structures polymorphes.

1.5. Structures orthorhombiques des n-alcanes pairs lourds : β (Pbca), β ($Pca2_1$)

Les n-alcanes pairs lourds (n > 36) présentent deux structures orthorhombiques tétramoléculaires polytypiques. Ces deux structures sont de groupe d'espace Pbca et $Pca2_1$ et présentent la même sous-maille orthorhombique, pourtant, la première peut être considérée comme une modification de la structure monoclinique alors que la seconde est une structure orthorhombique pure.

1.5.1. Structures orthorhombiques β (Pbca) ($38 \leq n \leq 44$)

Cette structure a été découverte par Boistelle et Pepe (1976) en étudiant un monocristal de C_{36}. Cette phase est une modification polytypique de la structure monoclinique δ ($P2_1/a$), consistant en un empilement bicouche de couches monocliniques reliées les unes aux autres par un axe 2 perpendiculaire aux plans (001). Les couches monocliniques sont strictement identiques à celles décrites précédemment pour les n-alcanes pairs plus légers, avec un angle d'inclinaison des molécules de 27°. Les extinctions systématiques sont associées aux réflexions sur les plans (0kl) avec k = 2n+1, (h0l) avec l = 2n+1 et (hk0) avec h = 2n+1.

1.5.2. Structures orthorhombiques β ($Pca2_1$) ($46 \leq n \leq 100$)

L'identification de cette structure cristalline a été mise en œuvre par Teare (1959) sur un monocristal de C_{36}. L'influence des groupements terminaux étant complètement annihilée pour ces longueurs de chaîne, il n'y a plus d'effet d'alternance entre les n-alcanes pairs et impairs, la seule différence entre les deux groupes d'espace Pbcm et $Pca2_1$ réside dans la conservation des règles de symétrie moléculaire inhérentes à la parité des n-alcanes. Cette structure présente une maille élémentaire rectangulaire orthorhombique avec des conditions d'extinction concernant les réflexions sur les plans (0kl) avec l = 2n+1, (h0l) avec h = 2n+1 et (0k0) avec k = 2n+1.

Tous les n-alcanes pairs isostructuraux présentent une même sous-maille et donc des paramètres a et b identiques alors que le paramètre c est une fonction linéaire du nombre d'atomes de carbone pour tous les n-alcanes homologues membres d'une même série. Ces fonctions, décrites dans le paragraphe IV.1.6., relient le nombre d'atomes de carbone et le grand paramètre cristallin c et permettent ainsi l'identification structurale de tout n-alcane ($n < 100$).

Remarques : De nombreuses modifications polytypiques existent pour un même n-alcane selon les auteurs (Mazee (1948), Boistelle (1976), Gerson (1991b), Teare (1959), Shearer (1956), Takamizawa (1982), Craig (1994)). En fait, les trois structures polymorphes monocliniques et orthorhombiques des n-alcanes pairs, de même sous-maille, sont d'énergie libre assez voisine et la stabilité thermodynamique d'une structure cristalline peut être imposée par d'autres facteurs tels que la présence d'impuretés (Smith (1953)), la méthode de préparation ou de purification (Takamizawa (1982), Reynhardt (1994)) et la cinétique de cristallisation (Ohlberg (1959)). Ces facteurs externes deviennent alors de plus en plus prépondérants sur la structure cristalline lorsque la longueur de la chaîne augmente.

1.6. Corrélations entre le paramètre c et le nombre d'atomes de carbone

A partir de l'étude systématique de Craig (1994) sur la détermination des paramètres de maille de la série des n-alcanes aliphatiques allant du C_{13} au C_{60}, Chevallier et al. (1999c, 2000a) ont proposé plusieurs équations linéaires des variations du paramètre c en fonction du nombre d'atomes de carbone n pour chaque structure cristalline, par une méthode de régression linéaire des moindres carrées. Ces droites sont représentées, pour chaque structure cristalline, sur la figure 11.

Pour les n-alcanes impairs, le paramètre c/2 de la maille élémentaire orthorhombique, équivalent à la distance interplanaire d(002), représente la moitié de la période d'identité de l'empilement moléculaire et résulte ainsi de la somme de la longueur de la molécule et du gap existant entre les plans des méthyles terminaux de deux couches consécutives (figure 3).

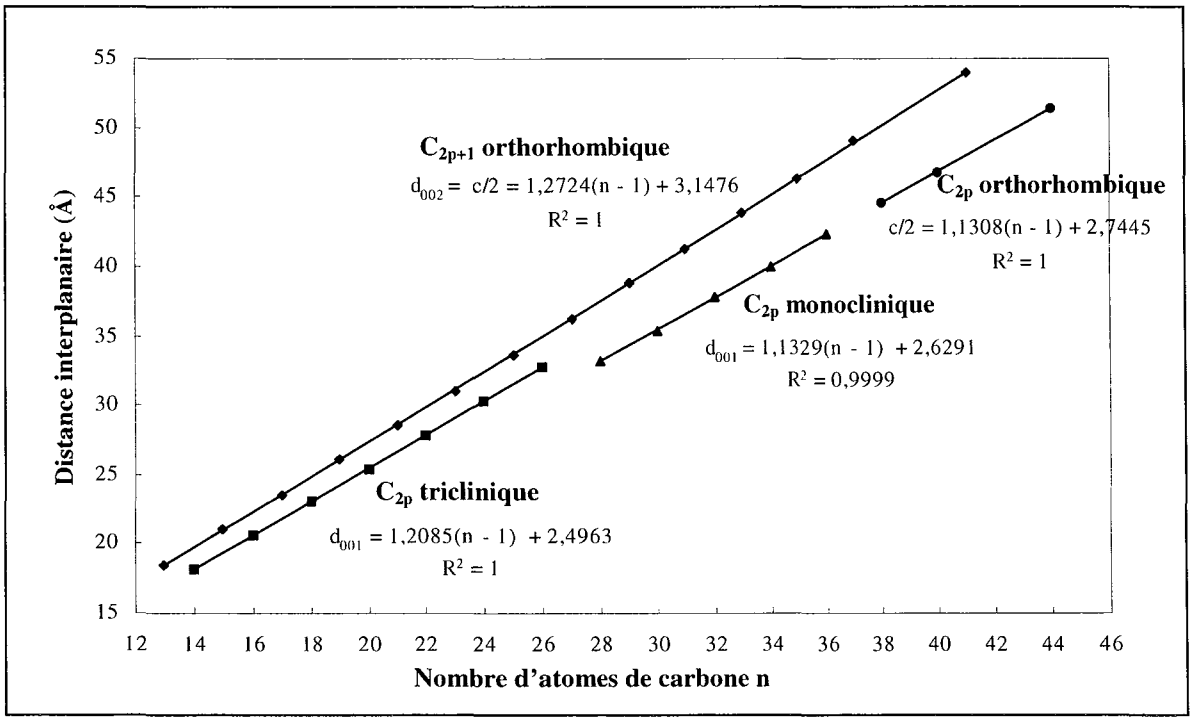


Figure 11 : Variation de l'épaisseur d'une couche moléculaire avec le nombre d'atome de carbone n

De la variation linéaire du paramètre c ou de la distance interplanaire d(002) des n-alcanes impairs en fonction de n, se déduisent les observations suivantes :

- la pente de la droite est associée à l'incrément de longueur de chaîne par atome de carbone, équivalent à la distance moyenne C-C projetée sur l'axe de la chaîne. Cette valeur ajustée avec les résultats expérimentaux est de 1,2724 Å, valeur en parfait accord avec les données de la littérature (paragraphe III.1)
- l'ordonnée à l'origine, représentative de la dimension du gap (quand l'équation est portée en fonction de (n−1)), est estimée à 3,1476 Å, vérifiant ainsi les prédictions de Nyburg et Potworovski (1973) à partir des coordonnées atomiques.

Pour les structures triclinique, monoclinique et orthorhombique des n-alcanes pairs, les variations des distances interplanaires avec n sont toujours des droites mais ces dernières sont toutes situées en dessous de la droite associée aux n-alcanes impairs orthorhombiques. En effet, ce phénomène est lié à l'inclinaison des molécules de n-alcanes, conduisant ainsi à des épaisseurs de couches moléculaires plus faibles. Partant de ce principe, on constate que la droite relative à la structure monoclinique est, d'une part, en dessous de celle de la structure triclinique et d'autre part, dans le prolongement de la droite associée à la structure orthorhombique des n-alcanes pairs lourds.

Ces particularités géométriques confirment certaines caractéristiques précitées des n-alcanes pairs :

- les molécules sont plus inclinées dans une structure monoclinique (27°) que dans une structure triclinique (19°)
- la structure orthorhombique β (Pbca) est une modification polytypique de la structure monoclinique δ ($P2_1/a$) : elle consiste alors en un empilement de couches monocliniques reliées les unes aux autres par un axe 2 perpendiculaire à l'axe c, avec conservation de l'angle d'inclinaison de 27° pour toutes les molécules dans ces couches.

De plus, le rapport des pentes obtenues pour les structures monocliniques ou tricliniques à celle de la structure orthorhombique β (Pbcm) équivaut au cosinus de l'angle d'inclinaison des axes moléculaires avec la normale aux plans des méthyles pour la structure oblique considérée. A partir des résultats expérimentaux ajustés, on trouve des valeurs de 27° et 18,23° en parfaite adéquation avec les résultats de la littérature. Pour les structures monocliniques et tricliniques, l'axe c de la maille élémentaire est incliné par rapport à la normale aux plans des couches mais n'est pas parallèle à l'axe moléculaire, car les pentes des droites correspondantes ne sont pas équivalentes à l'incrément moyen de longueur de chaîne par atome de carbone déterminé pour les n-alcanes impairs (= 1,2724 Å). Or, cet incrément doit être identique pour tous les n-alcanes car la conformation en « zig-zag » de la chaîne carbonée est récurrente pour tous les n-alcanes, indépendamment de la structure cristalline.

Ces équations ont un intérêt fondamental car elles permettent l'identification structurale de n'importe quel n-alcane, dès lors que l'on dispose d'une analyse radiocristallographique.

2. Comportement structural des n-alcanes en fonction de la température

2.1. Définition et classification des transitions solide/solide

Dès 1932, Müller observa, par diffraction des rayons X, l'existence de transitions solide/solide en température dans les cristaux de n-alcanes, avec l'apparition de phases désordonnées de type « Rotator » quelques degrés en dessous du point de fusion. Ces phases de hautes températures mises en évidence par Müller présentaient alors une symétrie hexagonale et une libre rotation des chaînes autour de leur axe moléculaire, d'où la dénomination de phases « Rotators » pour ces formes cristallines désordonnées. De nombreux travaux entrepris depuis, sur le comportement structural en température des n-alcanes, ont aboutit à la caractérisation de sept phases polymorphes dont quatre phases Rotators différentes.

Ces phases désordonnées ou présentant un léger désordre se divisent en deux familles :
- les phases ***ordonnées de hautes températures***, appelées aussi phases ***cristallines***. Les phases cristallines sont denses, opaques, résistantes et cassantes
- les phases ***désordonnées de hautes températures***, dénommées phases ***Rotators*** ou ***plastiques***. Les phases plastiques sont translucides, cireuses et moins résistantes à la déformation que les phases cristallines.

Les phases rotatoires seront plutôt définies comme des phases de type « Rotator » car l'oscillation des molécules en température n'engendre pas nécessairement une libre rotation des molécules autour de l'axe des chaînes. Les transitions solide/solide rencontrées dans les n-alcanes se décomposent en des transitions ordre/ordre et désordre/désordre, couplées à un effet thermique très faible, et des transitions ordre/désordre, d'enthalpie globalement moitié de celle de la fusion. Les transitions ordre/ordre sont associées au passage d'une phase ordonnée de basses températures à une phase ordonnée de hautes températures et ne se rencontrent exclusivement que pour les n-alcanes impairs.

2.2. Transitions solide/solide ordre/ordre ou cristal/cristal

Certains n-alcanes impairs présentent trois transitions ordre/ordre successives en température, dénommées δ, γ, β par Snyder (1981) et générées par l'amplitude croissante des oscillations des molécules au cours du chauffage. Ces transitions marquent l'apparition de phases cristallines

plus désordonnées mais conservant néanmoins un ordre moléculaire à longue distance, d'où le terme de phases ordonnées de hautes températures. Ces transitions solide/solide, toutes trois du premier ordre avec changement du groupe d'espace, sont considérées comme la réponse du réseau cristallin à l'introduction de **mouvements moléculaires** spécifiques et de **défauts de conformation**, situés dans l'espace interlamellaire ou diffusant le long de la chaîne (rotamères). En raison d'une plus grande densité moléculaire et donc d'une plus grande stabilité, ce type de transition n'intervient pas dans les n-alcanes pairs de structures monoclinique et triclinique.

2.2.1. Transition δ : β (Pbcm) → β (Pbnm)

Cette transition, visible dans les n-alcanes impairs allant du C_{23} au C_{29}, a été détectée en DSC par Ungar (1983) et en diffraction des rayons X par Sirota (1993), puis confirmée par Jouti (1995b) et Roblès (1998). A partir de mesures infrarouges, Maroncelli (1982) a découvert la présence d'une légère concentration de défauts conformationnels intramoléculaires de type liaison gauche terminale gt_m (paragraphe IV.2.3.), issue d'une plus grande mobilité des molécules avec l'élévation de la température et d'une augmentation de leurs degrés de liberté.

L'augmentation du désordre dans l'espace interlamellaire, liée à la présence de ces défauts en bouts de chaîne, est donc à l'origine d'une perturbation de l'empilement des couches moléculaires induisant un changement de groupe d'espace. Ce changement de phase, portant le nom de transition **δ** (Snyder (1981)), représente le passage d'une structure orthorhombique ordonnée classique Pbcm (Smith (1953)) à une structure légèrement plus désordonnée, toujours **orthorhombique rectangulaire** (axes moléculaires perpendiculaires aux plans des couches) et de groupe d'espace **Pbnm** (Nozaki (1995)). Sur le plan cristallographique, l'apparition de cette nouvelle phase orthorhombique s'accompagne, suite au changement du groupe d'espace par substitution d'un miroir translatoire n à un miroir translatoire c, d'extinctions systématiques de certaines réflexions sur les diffractogrammes. Ainsi, toutes les réflexions sur les plans (h0l) avec h+l = 2n+1 seront éteintes (Nozaki (1995)).

Toutes les transitions ordre/ordre sont liées à des modifications de l'empilement des couches moléculaires, induites par des mouvements particuliers des molécules sans changement de l'assemblage des groupements méthylènes dans les couches, la sous-maille conservant toujours une structure orthorhombique. Ces mouvements moléculaires peuvent prendre diverses formes :

- des mouvements de translation des molécules dans les plans des couches, induisant des variations de Δa et Δb, paramètres associés au décalage de deux couches successives dans le cristal (figure 12)
- des mouvements de rotation coopératifs et discontinus (« sauts rotationnels ») autour de l'axe moléculaire identifiés par le paramètre Δϕ, Δϕ représentant l'angle entre deux plans des squelettes carbonés de molécules appartenant à deux couches voisines (figure 12)
- des mouvements de rotation couplés ou non à des translations le long de l'axe moléculaire voire des torsions de chaîne
- l'apparition de défauts conformationnels en bouts de chaîne ou la diffusion de ces défauts le long de la chaîne (leur description complète est proposée au paragraphe IV.2.3.).

La transition **δ** est uniquement associée à des **sauts rotationnels de 90°** des molécules, sans aucune translation longitudinale le long de l'axe moléculaire ou translation latérale dans le plan des couches. Le mouvement est **coopératif**, c'est-à-dire que la rotation d'une molécule entraîne celle de l'ensemble des molécules d'une même couche et ce, une couche sur deux. Ce type de

mouvement rotationnel moléculaire, schématisé sur la figure 12, n'entraîne aucune déformation de la surface lamellaire et de l'empilement dans les couches.

2.2.2. Transition γ : β (Pbnm) → δ (Aa) ou B (Aa)

Une deuxième transition ordre/ordre, appelée γ (Snyder (1981)), est observée pour les n-alcanes impairs allant du C_{25} au C_{45}. Cette nouvelle phase, de structure **monoclinique** avec une sous-maille orthorhombique, présente un groupe d'espace de type **Aa** (Strobl (1974), Piesczek (1974), Ewen (1974, 1980), Ungar (1983), Nozaki (1995)), où tous les axes moléculaires sont encore perpendiculaires à la surface lamellaire. La notation **B**, issue des travaux de Piesczek et Strobl (1974) sur le C_{33}, se rencontre également fréquemment dans la littérature. La transition de phase se caractérise, au niveau cristallographique, par l'extinction de toutes les réflexions sur les plans (hkl) avec h+l = 2n+1 et (h0l) avec h =2n+1.

Cette transition de phase γ est générée par l'apparition d'un autre mouvement moléculaire, liée à une plus grande amplitude d'oscillation des molécules lorsque la température augmente. Les molécules effectuent maintenant des **sauts rotationnels de 180°** par rapport à la structure orthorhombique Pbcm initiale, sauts couplés à une **translation latérale des molécules dans le plan des couches** (Δb passe de 1,1 à 0,86 Å) (Nozaki (1995)). Ces sauts rotationnels de 180° ne sont pas couplés à des déplacements longitudinaux puisqu'il y a, globalement, conservation de la planéité de la surface lamellaire et de l'épaisseur des couches moléculaires (Strobl (1974), Ewen (1974,1980)), malgré la présence d'une légère concentration de défauts terminaux de type gt_m. Ces résultats, plus cohérents car issus de la combinaison d'un grand nombre de techniques expérimentales, viennent alors en contradiction d'hypothèses antérieures proposant un mouvement hélicoïdal (Olf (1970)).

Des sauts rotationnels de 180° aboutissent à des positions équivalentes, d'énergie minimale, pour toutes les molécules dans le cristal. Ce processus est coopératif, permettant ainsi de conserver un ordre orientationnel des molécules à longue distance. La description de ces mouvements coopératifs et des positions moléculaires résultantes est schématisée sur les figures 12 et 13.

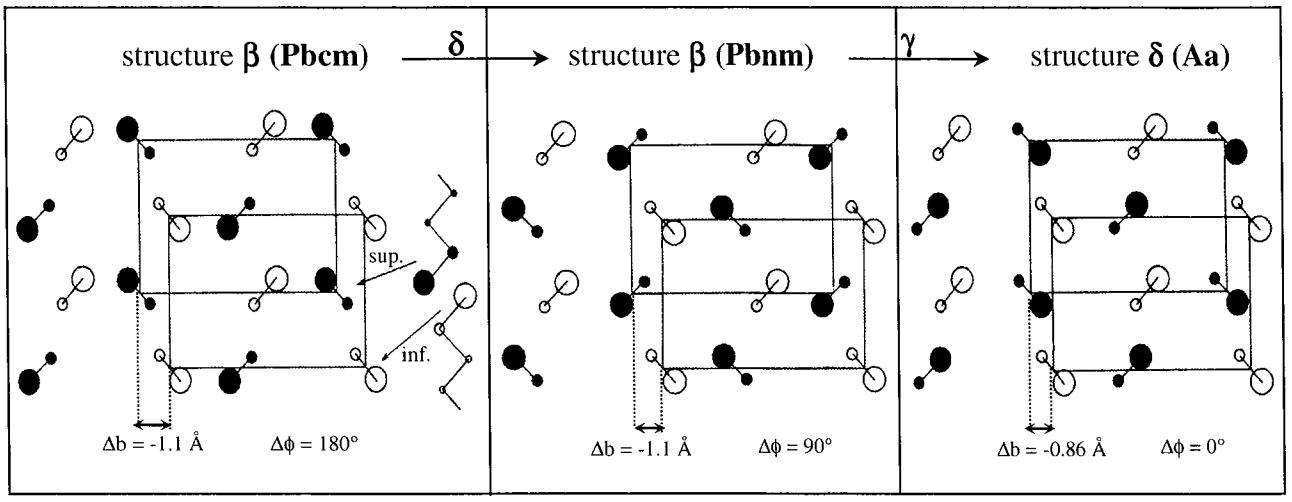


Figure 12 : Variations de la disposition moléculaire lors des transitions δ et γ

2.2.3. Transition β : δ (Aa) → δ (A2) ou C(A2)

Une troisième transition ordre/ordre, dénommée β par Snyder (1981), est observée aux plus hautes températures pour les n-alcanes impairs allant du C_{31} au C_{69}. Cette phase, de groupe d'espace **A2**, de structure **monoclinique** et de sous-maille orthorhombique, fait désormais apparaître une **inclinaison des molécules** par rapport à la normale aux plans des couches lamellaires (Strobl (1974), Piesczek (1974), Ewen (1974, 1980)). D'après les travaux de Piesczek et Strobl (1974) sur le C_{33}, cette structure se note également par la lettre **C**. Le changement structural se caractérise, au niveau cristallographique, par l'extinction de toutes les réflexions sur les plans (hkl) lorsque k+l = 2n+1. Des paramètres de cette maille élémentaire monoclinique tétramoléculaire ont également été proposés par Heyding (1990) et Roblès (1998).

La modification de l'empilement des couches est maintenant induite par l'apparition d'un autre type de mouvement moléculaire spécifique : aux sauts rotationnels discontinus de 180° précédemment décrits, s'additionnent maintenant des **mouvements longitudinaux** de 1,27 Å dans la direction des chaînes (Strobl (1974), Ewen (1974, 1980)). Ces désordres orientationnels, auxquels viennent également s'ajouter des défauts intramoléculaires terminaux de type gt_m (Maroncelli (1982)), aboutissent à une déformation de la surface lamellaire, les chaînes carbonées conservant, à ce stade, leur conformation habituelle en zig-zag. Le mouvement moléculaire n'est pas hélicoïdal puisque la translation et la rotation sont indépendantes (Ewen (1980)). Les positions moléculaires issues de cette transition sont représentées sur la figure 13.

Dans un souci de compréhension des mouvements moléculaires couplés aux différentes transitions et dans la continuité des explications précédentes, nous allons décrire brièvement le comportement des phases désordonnées de hautes températures de type « Rotator ». Les mouvements moléculaires rencontrés dans ce type de phases, schématisés sur la figure 13, sont assez complexes et induisent une véritable déformation du réseau cristallin : des mouvements longitudinaux d'amplitude plus grande que ceux décrits pour la phase C(A2), associés non plus à des sauts rotationnels discontinus mais à des oscillations de 180° (Ewen (1980)), des mouvements de torsion de chaîne (Fröhlich (1944)), Olf (1970)), auxquels viennent s'ajouter des défauts structuraux intramoléculaires de type gtg ou « boucle » diffusant le long de la chaîne avec déformation du squelette carboné (Strobl (1974), Ewen (1974, 1980), Maroncelli (1982)) (paragraphe 2.3.).

L'ensemble de ces mouvements moléculaires induit une rotation « quasi-libre » ou libre des groupements CH_2 autour de l'axe moléculaire, et une perturbation de la sous-maille caractéristique, entraînant ainsi une résistance très faible à la déformation, d'où la dénomination de phases plastiques.

Nota Bene : Quelques mouvements moléculaires dus à l'oscillation permanente des molécules peuvent exister dans les phases cristallines de basses températures, sans toutefois influencer l'ordre cristallin à longue distance. Ainsi, sur la figure 13, nous avons représenté quelques sauts rotationnels non coopératifs de molécules isolées, ce qui semble plus réaliste qu'une structure totalement figée.

Yakamizawa et ses collaborateurs (1982), en travaillant sur des n-alcanes impairs et pairs de haut poids moléculaire, ont mis en évidence, par calorimétrie et par diffraction des rayons X, la présence de cette phase monoclinique δ (A2), non seulement dans les n-alcanes impairs C_{61}, C_{65} et C_{69} mais également dans les n-alcanes pairs C_{36}, C_{48} et C_{60}. En effet, les n-alcanes pairs supérieurs au C_{36} étant tous de structure orthorhombique, avec une stabilité analogue à celle des n-alcanes impairs, l'effet d'alternance pair/impair dans les transitions solide/solide est annihilé et la transition β se rencontre indépendamment dans les n-alcanes pairs ou impairs. D'après ces

mêmes auteurs, cette transition est du premier ordre, avec une faible vitesse de transformation et un caractère fortement irréversible. Néanmoins, aucune transition ordre/ordre n'a été décelée dans le C_{80} bien que d'autres auteurs (Sullivan (1970)) ont prouvé son existence dans le C_{94}. L'apparition de cette phase δ (A2) serait donc vraisemblablement amorcée par la présence d'impuretés pour les n-alcanes de très haut poids moléculaire.

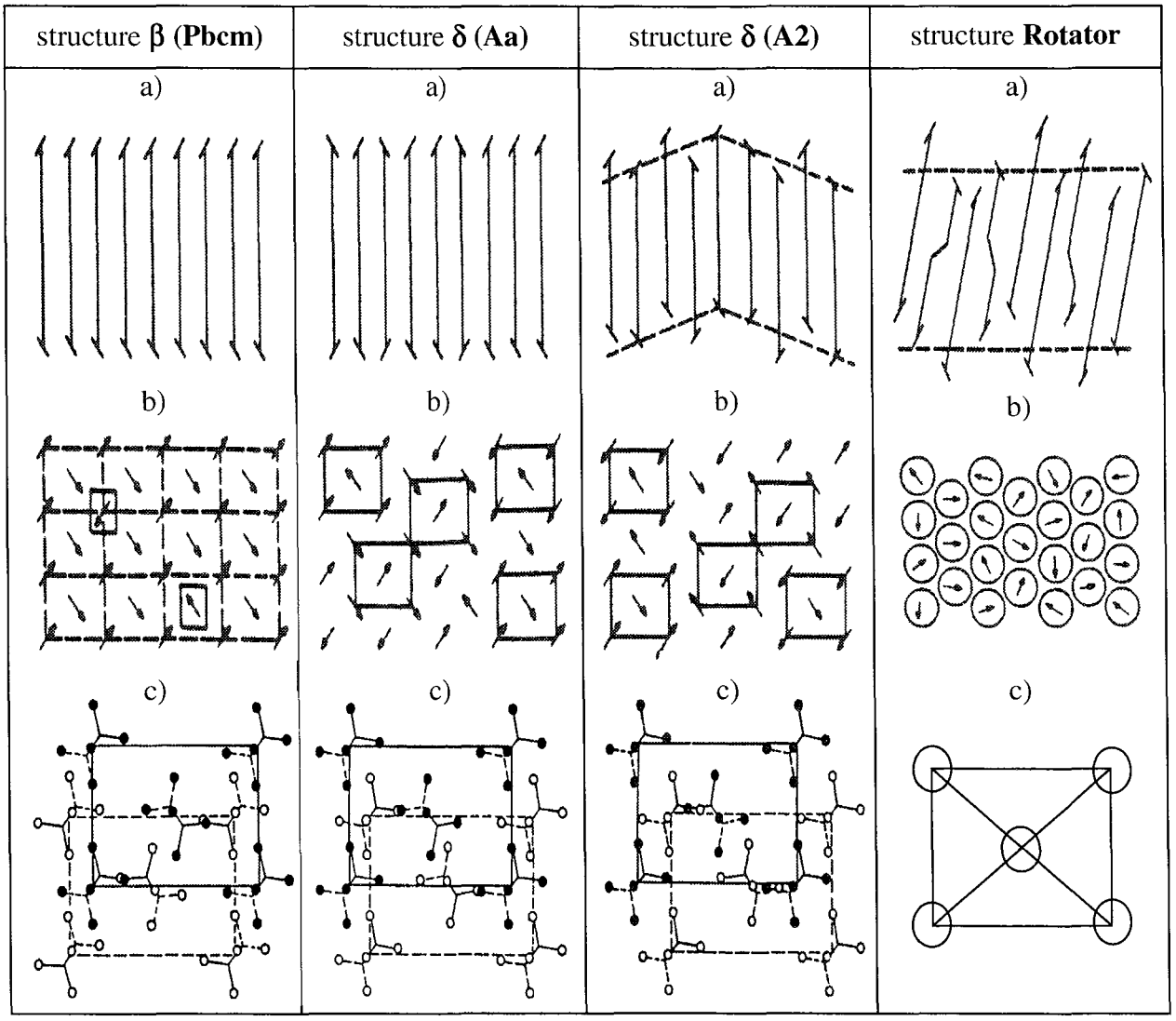


Figure 13 : **Arrangements moléculaires lors des transitions γ, β et le passage à l'état de type Rotator**

a) : le long de l'axe moléculaire
b) : en projection dans le plan des couches
c) : entre deux couches moléculaires consécutives

L'effet thermique associé aux transitions ordre/ordre ou ordre/désordre étant fonction de l'amplitude des mouvements moléculaires et de la concentration en défauts conformationnels, l'enthalpie de transition est très faible pour la transition δ (≈ 1 $J.g^{-1}$), puis augmente de la transition γ (≈ 7 $J.g^{-1}$) à la transition β (≈ 17 $J.g^{-1}$), pour finalement atteindre globalement la moitié de l'enthalpie de fusion lors du passage aux phases désordonnées de type Rotator.

Remarques : La combinaison de nombreuses techniques expérimentales s'est avérée nécessaire pour une caractérisation complète de tous les mouvements moléculaires complexes intervenant dans les cristaux de n-alcanes. On peut citer pour informations : la calorimétrie, la

diffraction des rayons X aux petits et aux grands angles, les spectroscopies Raman et infrarouge, la résonance magnétique nucléaire, la diffraction quasiélastique des neutrons et les mesures de relaxation diélectrique.

2.3. Caractérisation des défauts structuraux rencontrés dans les phases de hautes températures

Des mesures réalisées par spectroscopie infrarouge en température sur des cristaux de n-alcane ont permis de caractériser la nature des défauts conformationnels, et l'évolution de leur concentration en fonction de la température ou de la longueur de chaîne. Les spectres infrarouge, obtenus par Snyder (1981, 1983), Zerbi (1981) et Maroncelli (1982)), révèlent l'existence de trois types de conformères non plans différents dans les phases de hautes températures, pour tous les n-alcanes. Ces défauts conformationnels sont tous liés à la présence de **liaisons « gauches »** qui diffusent le long de l'axe moléculaire, les liaisons gauches étant des déformations localisées de la configuration trans des liaisons carbonées.

Ces trois types de défauts, représentés sur la figure 14, avec la configuration classique en « zig-zag » des phases de basses températures où toutes les liaisons sont en conformation trans, sont :

- une liaison gauche terminale localisée en bout de chaîne : $\mathbf{gt_m}$, avec g désignant la liaison gauche et t_m, le reste de la molécule en configuration trans

- deux liaisons gauches terminales successives : $\mathbf{ggt_m}$

- deux liaisons gauches séparées par une liaison carbonée trans : $\mathbf{t_m gtg't_m}$
  Ces deux liaisons, d'angle de rotation opposé, aboutissent à un déplacement latéral de la chaîne qui se divise maintenant en deux segments parallèles, et à un rétrécissement de la longueur de la chaîne d'un atome de carbone. Ce défaut, communément appelé « **boucle** » ou « **kink defect** » en anglais, peut diffuser tout le long de la chaîne mais se retrouve préférentiellement au centre de la chaîne.

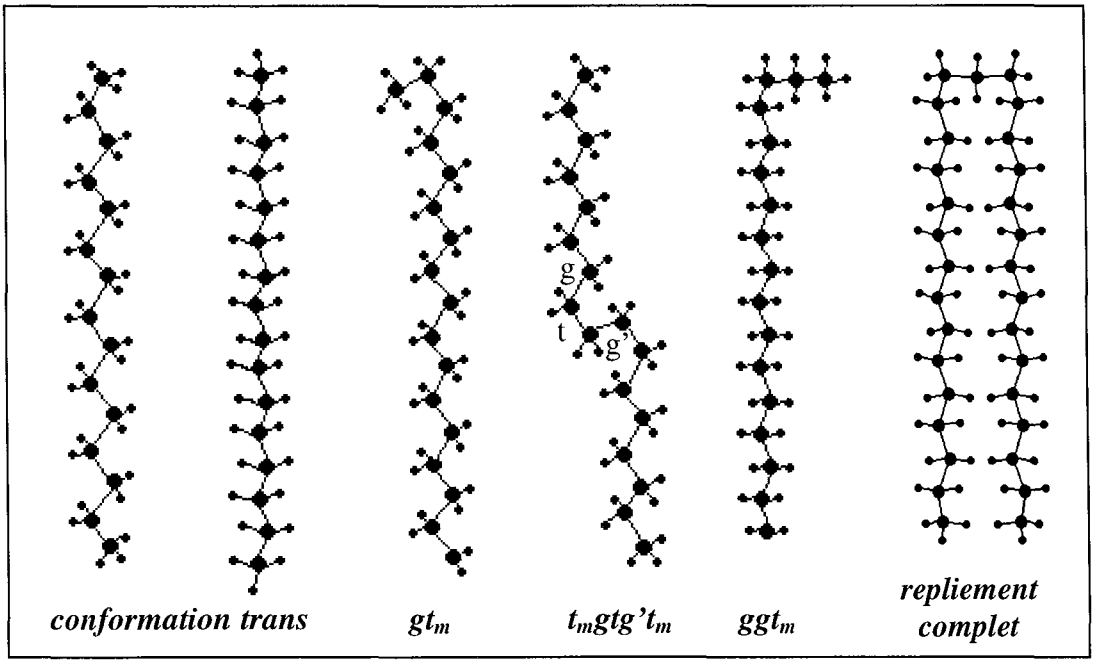


Figure 14 : Défauts conformationnels rencontrés dans les phases de hautes températures des n-alcanes

On verra, dans la suite de cette étude, que les n-alcanes à très longues chaînes ou les mélanges de n-alcanes font aussi apparaître un mécanisme de repliement des chaînes, partiel ou total (figure 14), avec l'introduction d'une ou de plusieurs liaisons gauches suivant la taille du repli.

La concentration des défauts conformationnels non planaires augmente graduellement avec la température, avec des discontinuités lors de chaque transition de phase. Les liaisons gauches terminales de type gt_m sont observées dans toutes les phases de hautes températures, qu'elles soient ordonnées ou désordonnées, avec une concentration en défauts régulièrement croissante avec la température. Ce type de défaut est inhérent à toute structure cristalline puisque présent également mais en très faible concentration dans les phases ordonnées de basses températures, avant toute transition de phase.

Les liaisons gauches terminales sont les défauts les moins énergétiques, la probabilité de présence des défauts diminuant exponentiellement vers le centre de la chaîne. Les boucles $t_m gtg't_m$ ne se rencontrent majoritairement que dans les phases de type Rotator, alors que les défauts de type ggt_m n'apparaissent, en concentration suffisante, que quelques degrés seulement en dessous du point de fusion. Dans les phases désordonnées de type Rotator, où interviennent ces trois types de défauts, certains auteurs ont remarqué que la concentration en conformères augmente non seulement avec la température mais également avec le nombre d'atomes de carbone. En effet, environ 70% des molécules ne sont pas planaires dans le C_{29} contre seulement 5 à 10 % dans le C_{17} (Maroncelli (1982)).

2.4. Transitions solide/solide ordre/désordre ou cristal/rotator

Les transitions ordre/désordre sont associées au passage d'une phase cristalline ordonnée de basses ou de hautes températures vers une phase plastique désordonnée de hautes températures de type Rotator, les états Rotators représentant ainsi des états intermédiaires entre les phases cristallines et le liquide isotrope. Par augmentation progressive de l'amplitude d'oscillation des molécules avec la température, l'énergie vibrationnelle devient suffisante, aux températures de transition, pour amorcer des changements structuraux, associés à l'apparition de sauts moléculaires discontinus, puis au passage à de larges oscillations, et finalement à une rotation uniforme des molécules autour de leur axe. L'apparition de mouvements moléculaires caractéristiques, couplée à de nombreux défauts structuraux le long de la chaîne, induisent des distortions de réseau et la destruction de l'ordre cristallin autour de l'axe moléculaire, mais le réseau cristallin et la disposition périodique des centres moléculaires à longue distance restent conservés (Mnyukh (1960) a décrit ces phases Rotators comme des « états ordonnés présentant simultanément une concession au désordre »). Les transitions ordre/désordre sont caractérisées par l'apparition de quatre phases stables de type Rotator différentes.

2.4.1 Etats rotators β-RI de structure orthorhombique β(Fmmm)

Cette phase, largement étudiée par Doucet (Doucet (1981a, 1981b, 1984)), Ungar (1983, 1985), Sirota (1993, 1994) et Espeau (1996), se rencontre exclusivement dans les n-alcanes impairs de bas poids moléculaire allant du C_9 au C_{25}. Sa structure est similaire à celle des phases cristallines orthorhombiques de basses températures avec conservation d'un ordre tridimensionnel à longue distance, la seule différence réside désormais dans la perte de l'ordre orientationnel autour de l'axe moléculaire résultant d'une rotation « quasi-libre » des molécules (larges mouvements oscillatoires). Par analogie avec ces structures, les molécules s'organisent toujours dans un empilement **bicouche ABAB** avec conservation d'une maille orthorhombique

rectangulaire, les axes des chaînes demeurant perpendiculaires aux couches moléculaires. D'après Ungar (1983, 1985), la maille élémentaire est de symétrie **orthorhombique centrée F**, de groupe d'espace F(mmm) avec quatre molécules par maille.

Le passage à l'état Rotator β-RI(Fmmm) se décompose en deux étapes successives parfaitement distinctes : la transition entre deux phases orthorhombiques, avec changement du groupe d'espace de β(Pbcm) ou β(Pbnm) à β(Fmmm), puis l'évolution graduelle vers la phase de type Rotator β-RI(Fmmm) sans changement du groupe d'espace.

L'amplification des mouvements moléculaires dans la phase de type Rotator β-RI(Fmmm) se manifeste par une dépendance, en fonction de la température, des paramètres a et b de la maille orthorhombique centrée, et par de larges variations antagonistes : ainsi $|b|$ augmente progressivement alors que $|a|$ diminue, de telle façon que le rapport b/a augmente. Le rapport b/a peut alors être considéré comme un paramètre représentatif du désordre moléculaire interne. Le paramètre c est peu affecté par des variations de température dans la mesure où les rotations se font selon l'axe moléculaire, de même direction que l'axe c.

Ce rapport b/a tend vers $\sqrt{3}$ pour les n-alcanes C_{17}, C_{19}, C_{21} et l'atteint dans le cas du C_{23} et du C_{25} (Doucet (1981a, 1981b), Filatov (1985)). Cette valeur de $\sqrt{3}$, caractéristique d'une sous-maille bidimensionnelle hexagonale résultante de la rotation complète des molécules, marque l'apparition d'une nouvelle phase Rotator de structure rhomboédrique, notée α-RII. La valeur du rapport b/a, immédiatement après la transition cristal/rotator, augmente avec le nombre d'atomes de carbone des n-alcanes, conduisant ainsi à une tendance de la maille à devenir de plus en plus pseudo-hexagonale et à un rétrécissement du domaine d'existence de la phase β-RI(Fmmm). Par exemple, le n-alcane C_{27} ne présente qu'une transition solide/solide vers la phase α-RII de symétrie hexagonale, le rapport b/a étant égal à $\sqrt{3}$ immédiatement après la transition.

2.4.2. Etats rotators α-RII de structure rhomboédrique α (R $\bar{3}$m)

Cette phase Rotator notée α-RII, issue des investigations de Doucet (1984), Ungar (1983, 1985), Sirota (1993, 1994), Espeau (1996) et Roblès (1998), se rencontre pour les n-alcanes allant du C_{22} au C_{26}, indifféremment de leur parité. Le C_{20} peut également faire apparaître cette structure, mais comme phase métastable obtenue au refroidissement. Elle est de symétrie hexagonale avec le groupe d'espace R$\bar{3}$m (Ungar (1983, 1985a)), et se caractérise par une structure **rhomboédrique** avec 6 molécules par maille et une sous-maille hexagonale. En effet, la symétrie du site moléculaire est rhomboédrique $\bar{3}$m, mais la symétrie inhérente des molécules (m.m pour les molécules impairs et 2/m pour les molécules pairs) confère à la molécule moyenne une symétrie parfaitement hexagonale 6/mmm. La séquence d'empilement des couches moléculaires est **tricouche ABCABC**, avec les axes moléculaires toujours perpendiculaires aux surfaces lamellaires. Cet état Rotator présente également un ordre tridimensionnel des positions moléculaires à longue distance, mais le désordre dans les degrés de liberté des molécules est maintenant généré par la rotation libre des ces dernières autour de leur axe moléculaire. Les paramètres a et b de la maille élémentaire restent constants dans tout le domaine d'existence de cette phase hexagonale, avec un rapport b/a égal à $\sqrt{3}$.

Les structures β-RI(Fmmm) et α-RII(R$\bar{3}$m) se différencient par un empilement interlamellaire et une symétrie intralamellaire différents, avec une augmentation du désordre interne lors du passage vers la phase hexagonale. Un effet d'alternance pair/impair persiste également entre ces deux structures : les n-alcanes impairs, de densité de cohésion moindre et

donc de stabilité inférieure aux n-alcanes pairs, sont plus instables en température et se transforment en une phase intermédiaire orthorhombique désordonnée β-RI(Fmmm) précédant la phase hexagonale α-RII(R$\bar{3}$m), les n-alcanes pairs, associés à un empilement plus compact, ne font alors apparaître que cette dernière.

2.4.3. Etats rotators γ-RIII et δ-RIV de structures triclinique et monoclinique

La structure γ-RIII, également appelée D, a été initialement découverte par Piesczek (1974) en étudiant le C_{33}. Ces deux états Rotators ont ensuite été identifiés par Doucet et ses collaborateurs (1984) grâce à la diffraction des rayons X, puis confirmés par Sirota (1993, 1994) et Roblès (1998), par combinaison d'analyses calorimétriques et diffractométriques. La phase Rotator γ-RIII se rencontre pour les n-alcanes allant du C_{27} au C_{44}, alors que la phase δ-RIV a un domaine de stabilité beaucoup plus limité, du C_{27} au C_{30}, les n-alcanes supérieurs au C_{44} ne présentant que la fusion des phases ordonnées de hautes températures. Ces deux phases se rencontrent indifféremment dans les n-alcanes pairs ou impairs.

Les états Rotators de type γ-RIII et δ-RIV sont associés à des caractéristiques structurales communes : l'empilement des couches moléculaires est **monocouche AA** avec une forte tendance vers la structure bicouche, les molécules sont **inclinées** en rapport avec la normale aux plans des méthyles terminaux (angle d'inclinaison de 0 à 15°), et les deux sous-mailles sont pseudo-hexagonales. La seule différence réside dans la symétrie de la maille élémentaire, liée à la valeur de l'angle d'inclinaison des molécules, la phase γ-RIII étant de structure triclinique et la phase δ-RIV, de structure monoclinique. Les molécules sont en rotation « quasi-libre » autour de leur axe moléculaire en dépit de leur position inclinée. Aucune détermination de structure n'a pu être réalisée sur ces deux phases en raison d'un faible nombre de raies caractéristiques et d'une instabilité en température (Doucet (1984)).

De façon analogue au comportement précédemment décrit des états Rotators de type β-RI(Fmmm) et α-RII(R$\bar{3}$m), la géométrie de la maille triclinique de la phase γ-RIII subit une transformation continue en température vers la maille monoclinique δ-RIV, avec une augmentation de l'angle d'inclinaison, liée à un changement structural graduel et à une réorganisation de l'empilement moléculaire. Le passage de structures Rotators verticales à des structures inclinées, pour une certaine valeur du nombre d'atomes de carbone n, est corrélé avec la concentration en défauts conformationnels. En effet, on sait que la concentration en conformères non plans augmente avec le nombre d'atomes de carbone (paragraphe IV.2.3.), ce qui provoque alors une destruction de certains éléments de symétrie de la molécule, notamment la disparition du miroir perpendiculaire à l'axe moléculaire et oblige un changement de symétrie moléculaire autorisant désormais les structures inclinées.

2.5. Transitions solide/solide désordre/désordre ou rotator/rotator

Les structures de type Rotator sont caractérisées par une perte de la densité moléculaire et offrent, en conséquence, peu de résistance à la déformation. Cette augmentation de l'énergie interne est équilibrée par le gain entropique engendré par les mouvements rotationnels des molécules autour de leur axe, ce qui permet ainsi de conserver une stabilité relative de ces phases de type Rotator et une certaine cohésion cristalline, leur fusion demeurant fortement énergétiques (Mnuykh (1963)). Les déformations des surfaces lamellaires, générées par la présence de défauts conformationnels de type boucle ou « kink » et par le mécanisme de torsion des chaînes,

entraînent une énergie d'interaction et un ordre faible dans la direction perpendiculaire aux couches et ainsi une diminution de stabilité. Ces phénomènes expliquent la pluralité des phases Rotators et l'apparition de transitions rotator/rotator avec les variations de température, amorcées par de très légers effets entropiques dus aux mouvements moléculaires. Des calculs d'énergie de réseau, dans les phases de type Rotator, ont été proposés par McClure (1968) et Kobayashi (1978) afin d'expliciter la nature des oscillations moléculaires. En conséquence, les effets thermiques des transitions désordre/désordre sont extrêmement faibles car elles engagent la rupture d'interactions de faibles énergies alors que ceux associés aux transitions ordre/désordre sont d'un tout ordre de grandeur, avec une enthalpie globalement moitié de celle de la fusion.

D'autre part, les transitions désordre/désordre rencontrées dans les n-alcanes pairs, avec modification de l'angle d'inclinaison des molécules (γ-RIII ⇒ δ-RIV et α-RII⇒ δ-RIV), présentent une large hystérèse au refroidissement, une faible cinétique de transformation et un caractère proche du second ordre dû à la complexité du réarrangement moléculaire (Saruyama (1994), Sirota (1993, 1994)).

On remarque également l'absence d'un effet d'alternance lié à la parité des n-alcanes dans le cas des températures de transition impliquant une transformation à partir d'une phase de type Rotator. En effet, l'ordre rotationnel autour de l'axe moléculaire disparaît de même que certains éléments de symétrie et la symétrie moléculaire devient cylindrique avec une position moyenne équivalente pour toutes les molécules (paragraphe IV.1.1.).

2.5.1. Transition β(Fmmm) ⇒ β-RI(Fmmm)

L'apparition de la phase β(Fmmm), associée à une transition du premier ordre, se manifeste, au niveau cristallographique, par une discontinuité des paramètres de maille a et b, par l'apparition d'une raie intermédiaire indexée (020) et par l'extinction systématique de toutes les réflexions dont les indices h, k,et l n'ont pas la même parité. A la transition ordre/désordre, il y a coexistence des phases de basses et de hautes températures, puis au terme de celle-ci, la structure β(Fmmm) reste stable et ne subit aucune évolution structurale sur un domaine de température étroit de 1 à 2°C. Le début de l'évolution progressive des paramètres de maille a et b et le déplacement de la raie intermédiaire (020) vers les petits angles et vers la raie la plus intense (111), au cours du chauffage, marque le passage vers la phase désordonnée de type Rotator β-RI(Fmmm) et le changement structural graduel caractérise son domaine d'existence. Il est à noter que toute apparition d'une phase désordonnée de type Rotator implique, au niveau des diffractogrammes, la disparition d'un grand nombre de raies avec superposition d'un halo amorphe caractéristique du désordre interne.

Cette transformation désordre/désordre graduelle, d'ordre supérieur à un, n'est marquée par aucune discontinuité des paramètres de maille, ni par un équilibre entre les deux phases, ni même par un changement de groupe d'espace. Au niveau calorimétrique, Sirota (1994) remarque, au cours de cette transformation, une valeur élevée de la capacité calorifique, sans être couplée à aucun pic ni à aucune enthalpie de transition, mais accompagnée d'une consommation continue d'enthalpie. Toutes ces remarques confèrent à cette transition un caractère du deuxième ordre.

2.5.2. Transition β-RI(Fmmm) ⇒ α-RII($R\bar{3}m$)

Cette transition du premier ordre apparaît, dans le cas des n-alcanes impairs, lorsque le rapport des paramètres b/a atteint la valeur $\sqrt{3}$ caractéristique de la symétrie hexagonale. Au

niveau cristallographique, l'émergence de cette phase Rotator hexagonale α-RII se manifeste par l'existence d'une unique raie aux grands angles et par la disparition des deux raies (020) et (111), induite par les extinctions systématiques imposées par le groupe d'espace $R\bar{3}m$. Cette transformation est reliée à un très faible effet thermique, avec une enthalpie de transition et un caractère du premier ordre qui diminuent quand n augmente (Sirota (1994), Mukherjee (2000)).

2.5.3. Transition γ-RIII ⇒ δ-RIV

Cette transition du second ordre (Sirota (1994)) est marquée par une modification structurale continue d'une phase à l'autre, sans aucun état d'équilibre entre elles. Au niveau cristallographique, le changement d'inclinaison des molécules est détecté par le passage d'un ensemble caractéristique de quatre raies aux grands angles à seulement deux raies.

2.5.4. Transition α-RII ⇒ δ-RIV

Cette transition du second ordre est un cas de métastabilité et ne se rencontre exclusivement que pour le C_{26} (Sirota (1993,1994)). Le comportement, en fonction de la température, de cet n-alcane est très particulier car l'angle d'inclinaison se développe lorsque la température augmente et la séquence d'empilement passe d'une périodicité tricouche à une périodicité monocouche.

Remarques : Une autre phase Rotator, notée RV, a également été mise en évidence par Ungar (1983) et Sirota (1993, 1994), mais sa présence visualisée uniquement par des phénomènes d'hystérèse au refroidissement pose néanmoins quelques questions sur sa stabilité. Du fait de son comportement supposé fortement métastable, cette phase ne fera l'objet d'aucune description au cours de cette étude.

2.6. Evolution des températures de transition avec le nombre d'atomes de carbone n Récapitulatif du polymorphisme des n-alcanes en fonction de la température

L'évolution des températures de transition solide/solide et de fusion en fonction du nombre d'atomes de carbone est représentée sur la figure 15, l'ensemble des données résultant d'une analyse pertinente des données de la littérature. Plusieurs phénomènes sont ainsi clairement visualisables :

① l'augmentation graduelle des températures de fusion des n-alcanes avec n, associée à une tendance asymptotique, au regard de la courbure que prend cette variation

② l'alternance pair/impair des températures de fusion lorsque n est inférieur à 20 atomes de carbone, représentée par deux courbes distinctes

③ l'alternance pair/impair des températures de transition ordre/désordre lorsque n est compris entre 22 et 26 atomes de carbone.

① : La variation des températures de fusion avec le nombre d'atomes de carbone n est étroitement liée aux évolutions des énergies de réseau et de densités moléculaires. En effet, plus l'empilement est compact, plus l'énergie de réseau est faible, plus le cristal est stable et donc

plus la température de fusion est élevée (Mnyukh (1960, 1963)). Dans les cristaux de n-alcanes, l'épaisseur des couches moléculaires est proportionnelle à n, alors que l'espace interlamellaire reste invariant. En conséquence, lorsque n augmente, les couches moléculaires s'épaississent, le nombre de gaps diminue et ainsi les structures deviennent de plus en plus compactes. Cette augmentation de la densité moléculaire avec n peut également se traduire, en terme de liaisons chimiques, comme étant le remplacement de liaisons interplanaires de faible énergie par des liaisons de covalence intraplanaires fortes dans les couches moléculaires. Du fait d'une cohésion plus importante avec n, les oscillations moléculaires en température, caractéristiques des phénomènes préfusionnels, deviennent plus difficiles conduisant ainsi à une augmentation graduelle de la température de fusion. Les températures de fusion tendent vers celle d'un n-alcane de longueur de chaîne infinie, assimilable à celle du polyéthylène ($T_{fus.}$ = 414,3 K), (Broadhurst (1963, 1966)) avec une disparition progressive des espaces interlamellaires.

La forme asymptotique prise par la variation des températures de fusion s'explique par l'augmentation progressive de la concentration en défauts conformationnels dans les molécules en fonction de la longueur de chaîne, à une température donnée (paragraphe IV.2.3.). Ainsi, lorsque n augmente, deux effets antagonistes sur les températures de fusion apparaissent l'augmentation de la densité moléculaire induit une hausse des températures de fusion alors que l'amplification du désordre conformationnel dans les chaînes provoque une diminution de ces dernières. Le premier mécanisme, prépondérant aux faibles longueurs de chaîne, est responsable de la partie linéaire de la courbe, mais se trouve contrebalancé par l'effet de désordre dans la partie asymptotique. La variation des températures de fusion tend alors vers une température limite lorsque les deux phénomènes ont tendance à s'équilibrer et à s'annihiler.

Les températures de transition solide/solide sont également fonctions de n, la mobilité et les degrés de liberté des molécules étant beaucoup plus restreints pour des molécules plus longues, d'où une énergie de transition solide/solide supérieure. Ces phénomènes expliquent la disparition des transitions ordre/désordre pour des nombres d'atomes de carbone supérieurs à 44.

② : L'alternance pair/impair des températures de fusion lorsque n est compris entre 8 et 20 atomes de carbone est liée à la nature même de la phase qui fond. En effet, les n-alcanes pairs, plus stables car plus denses, ne présentent aucun état Rotator dans cette gamme et restent stables jusqu'à la fusion, alors que les n-alcanes impairs subissent une transition ordre/désordre vers une structure de hautes températures β-RI(Fmmm). La fusion concerne donc une phase désordonnée β-RI(Fmmm) pour les n-alcanes impairs, et une phase ordonnée γ ($P\bar{1}$) pour les n-alcanes pairs. Au vu des considérations énergétiques définies précédemment, il est alors logique de trouver une température de fusion supérieure pour les n-alcanes pairs. Les deux branches des températures de fusion se rapprochent avec n pour se confondre vers le C_{20}, aboutissant ainsi à une évolution uniforme des températures de fusion avec n, liée à des mouvements moléculaires préfusionnels similaires.

③ : L'alternance pair/impair des températures de transition ordre/désordre, lorsque n est compris entre 22 et 26 atomes de carbone, découle des différences de structure des états Rotators immédiatement après la transition, les n-alcanes pairs restant stables jusqu'à la structure hexagonale. Par contre, on ne remarque aucun effet d'alternance dans les températures d'apparition des phases α-RII, γ-RIII et δ-RIV. Hoffman (1953) et Broadhurst (1962) avaient déjà constaté ces phénomènes d'alternance des températures de transition ordre/désordre avec la parité des n-alcanes.

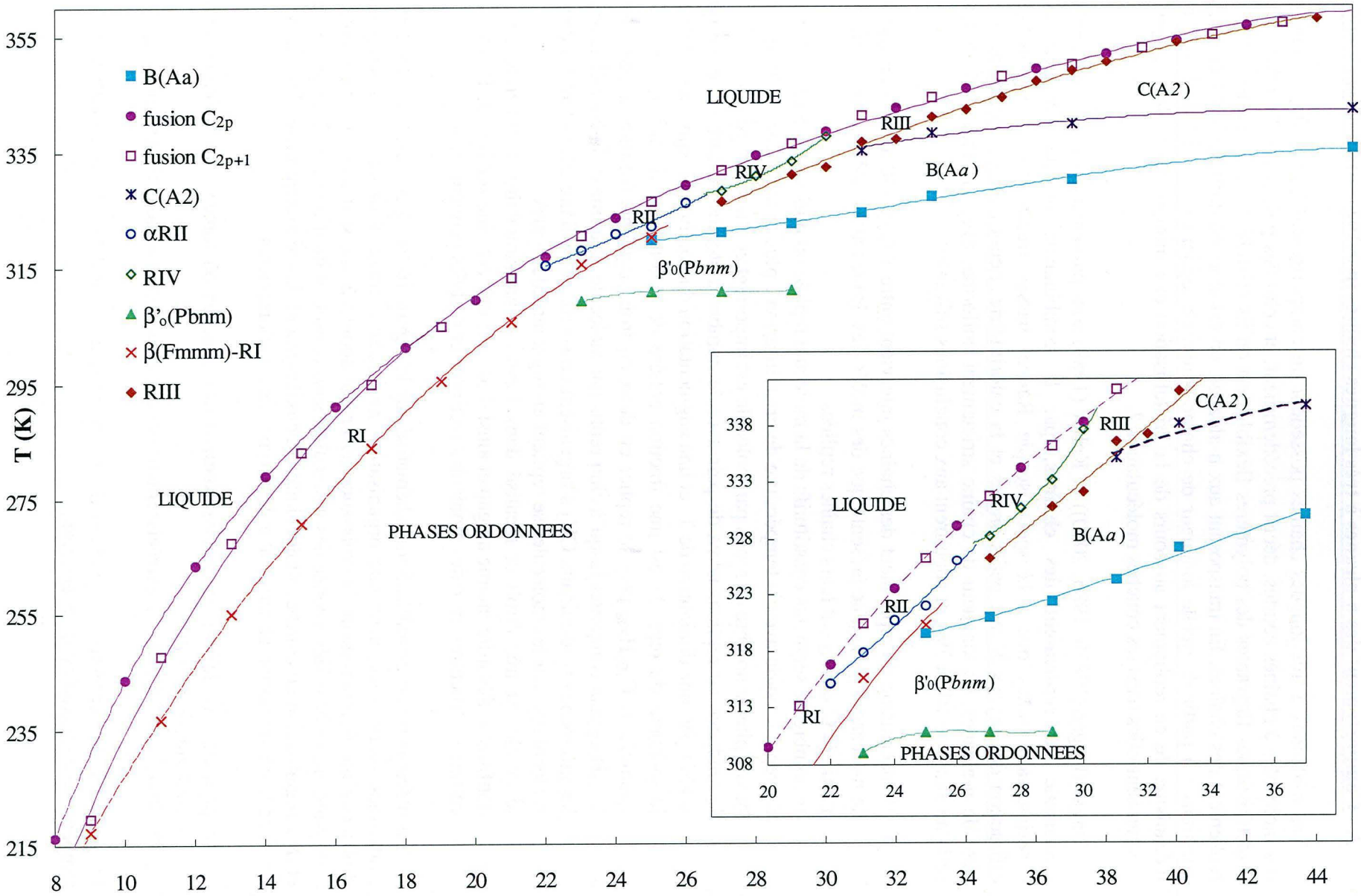


Figure 15 : Evolution des températures de transition solide/solide et de fusion avec le nombre d'atomes de carbone n

3. Comportement des n-alcanes à très longues chaînes (n > 102 atomes de carbone)

Les n-alcanes à très longues chaînes possèdent un comportement intermédiaire entre celui des molécules à chaînes courtes, décrit précédemment, et celui des polymères. En effet, une des caractéristiques flagrantes des polymères flexibles est qu'ils cristallisent avec un mécanisme de repliement des chaînes. En transposant aux n-alcanes, on est alors en droit de se poser plusieurs questions : à partir de quelle longueur de chaîne limite ce repliement a-t-il lieu ? quel est le mécanisme de ce repliement au cours de la cristallisation et comment les molécules repliées s'organisent-elles dans les couches moléculaires ?.

Ungar (Ungar (1985b, 1986, 2000)) et Keller (1989) sont parvenus à mieux comprendre ce mécanisme de **repliement des chaînes**, par la combinaison de plusieurs techniques expérimentales telles que : la spectroscopie Raman basses fréquences et infra-rouge, la diffraction des rayons X aux petits angles et la calorimétrie. Leurs analyses portèrent sur une série de n-alcanes, de longueur de chaîne strictement uniforme, avec un nombre d'atomes de carbone allant de 102 à 390, et aboutirent aux conclusions suivantes :

- le mécanisme de repliement des chaînes intervient entre 102 et 150 atomes de carbone : le n-alcane $C_{102}H_{206}$ ne présente que des molécules droites alors que tous les n-alcanes à partir du $C_{150}H_{302}$ ont leurs chaînes repliées
- le nombre de segments constitutifs de la molécule repliée ou plus simplement la longueur du repli `l` varie avec la température de cristallisation : plus la température de travail est basse, plus le nombre de replis par molécule est important et plus `l` est petit
- la tendance au repliement va de pair avec le nombre d'atomes de carbone n, ce qui se traduit par une diminution de `l` et une augmentation du nombre de replis par molécule
- la longueur du repli `l` est une fraction entière de la longueur de chaîne totale : par exemple, le $C_{198}H_{398}$ peut se replier en deux ou trois segments identiques, alors que le $C_{390}H_{782}$ peut comporter jusqu'à cinq replis par molécule au terme de la cristallisation
- les groupements terminaux CH_3 s'organisent en surface lamellaire délimitant les couches moléculaires car les molécules se replient en segments identiques
- le coude est très étroit et localisé dans l'espace interlamellaire, permettant ainsi de confiner le désordre interne au gap et ainsi d'assurer une certaine stabilité de la structure
- certaines structures avec des molécules inclinées et repliées peuvent exister.

Le mécanisme de cristallisation, schématisé sur la figure 16, se décompose en deux étapes isothermes successives, avec une organisation moléculaire finale fonction de la température d'observation. Premièrement, la croissance du cristal aboutit à une structure intermédiaire avec un repliement lâche et désordonné des molécules, sans conservation d'un ordre à longue distance et de l'organisation en couches moléculaires. Deuxièmement, les réarrangements des chaînes au cours de la cristallisation aboutissent à deux types de comportements :

- ⇨ pour des ΔT faibles, un **épaississement** des couches où toutes les molécules sont en configuration droite
- ⇨ pour des ΔT élevés, un **rétrécissement** des couches avec des molécules repliées.

La grandeur ΔT représente le gradient de température entre le début de la cristallisation et la température de travail ou d'observation.

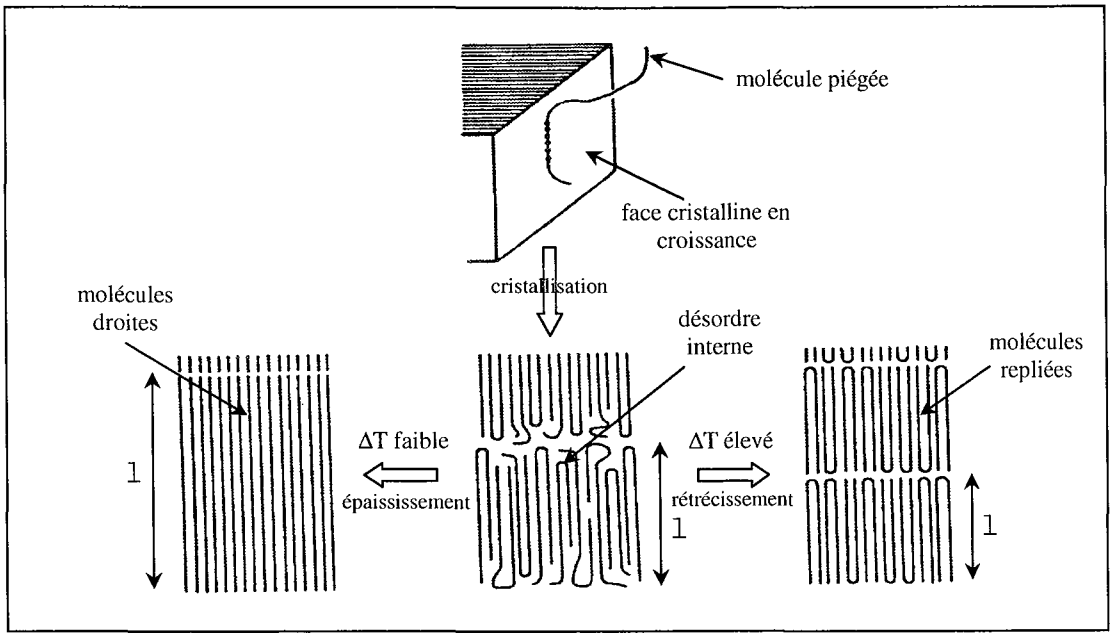


Figure 16 : Représentation du mécanisme de repliement des chaînes au cours de la cristallisation de n-alcanes à très longues chaînes

Les cristaux de n-alcanes sont très souvent un mélange de deux types de structure, celle avec les molécules toutes repliées et celle avec les molécules purement droites. Ce mélange se caractérise, alors au niveau des thermogrammes, par la coexistence de deux endothermes, le repliement des molécules aboutissant à une diminution de la température de fusion d'autant plus marquée que le nombre de replis est important. Les données calorimétriques révèlent également la présence d'un effet exothermique associé à un changement isotherme du mécanisme de repliement, avec une longueur du repli l qui augmente au cours du chauffage.

La température de fusion des n-alcanes est alors fonction du nombre d'atomes de carbone, de la longueur du repli l et de l'angle d'inclinaison des molécules.

V. SYSTEMES MODELES SYNTHETIQUES DE N-ALCANES SOLIDES (n >19)

1. Systèmes binaires de n-alcanes consécutifs avec Δn = 1 ou 2

1.1. Historique

L'étude des systèmes binaires de n-alcanes et la détermination de leur diagramme de phases remontent aux années 1940 et a été depuis le sujet d'un très grand nombre d'articles. Cet engouement s'inscrit dans l'optique d'une meilleure compréhension du comportement des mélanges de n-alcanes au cours de certaines étapes industrielles, comme la séparation et la purification lors des synthèses de n-alcanes ultrapurs, les processus de déparaffinage du pétrole et l'aptitude à la cristallisation de certains pétroles.

Le propos de cette partie ne sera pas de faire une revue bibliographique de l'ensemble des articles portant sur les diagrammes de phases binaires, mais proposera plutôt les clés d'une méthode prédictive permettant de retrouver la forme de n'importe quel diagramme d'équilibre à partir de comportements récurrents des mélanges de n-alcanes. Il existe d'ailleurs plusieurs monographies qui regroupent la majorité des travaux antérieurs sur les mélanges binaires de n-alcanes, citons entre autres Mnyukh (1960), Turner (1971), Srivastava (1993) et Dirand (2002).

Avant d'aborder l'élaboration des diagrammes de phases, il est utile de rappeler quelques règles générales reposant sur des considérations énergétiques et symétriques, qui permettent de prévenir certaines méprises flagrantes dans la succession des phases. Ainsi, la simple application de ces règles aurait permis d'éviter à Mazee (1949, 1957) de proposer une solution solide orthorhombique S_β, continue en toutes proportions, pour le diagramme binaire C_{24}-C_{26}, alors que les deux composés purs ont une structure triclinique, ce qui est manifestement incompatible. Ainsi, contrairement à ce qui est souvent admis dans la littérature, les mélanges binaires de n-alcanes consécutifs (avec $\Delta n = 1$ ou 2) ne forment vraisemblablement pas de solution solide continue homogène en toutes proportions aux basses températures.

1.2. Règles gouvernant l'élaboration des diagrammes de phases

Le comportement des systèmes binaires de n-alcanes est régi par un certain nombre de règles générales de la thermodynamique, sur la possibilité de formation de solutions solides et sur l'organisation des domaines d'équilibre dans le diagramme.

1.2.1. Règle de Gibbs

Cette règle stipule qu'une solution solide de deux n-alcanes n'est favorisée que si l'énergie libre de Gibbs du cristal mixte est plus faible que celle de chacun des constituants purs. Dans le cas contraire, il n'y a plus miscibilité totale à l'état solide mais apparition d'un eutectique ou d'un peritectique. Ces contraintes thermodynamiques associées aux énergies d'excès ont été appliquées avec succès par Asbach (1982), pour définir les différentes topologies des diagrammes de phases de n-alcanes et prédire les limites de solubilité ainsi que les conditions d'apparition des eutectiques.

D'autre part, cette loi d'équilibre des phases de Gibbs régit les conditions d'apparition des équilibres du premier ordre. Ainsi, les corps purs subissent des transitions solide/solide ou solide/liquide du premier ordre à température constante et les transformations solide/solide du premier ordre sont nécessairement associées à un changement de groupe d'espace, le paramètre d'identification d'une phase solide étant sa structure cristalline et donc son groupe d'espace.

1.2.2. Règle de symétrie et critère de taille

D'après Kitaigorodskii (1957, 1958, 1960), la possibilité de formation d'une solution solide continue stable dans un mélange binaire dépend principalement de la « ressemblance de forme et de dimension des deux types de molécules associées ». Ainsi, la cosolubilité de deux n-alcanes à l'état solide est sensible à la différence relative de leur volume moléculaire ou plus simplement à la différence de leur longueur de chaîne, leur forme restant similaire si les deux molécules appartiennent à la même série homologue des n-alcanes aliphatiques. Cette règle est une condition nécessaire mais non suffisante, à laquelle vient s'ajouter la condition d'isomorphisme, les deux n-alcanes devant être de même structure cristalline ou au minimum de même sous-maille. La miscibilité en toutes proportions à l'état solide de deux n-alcanes n'est alors possible que si ces derniers sont isomorphes et de longueur de chaîne voisine.

Sur le même principe, Kravchenko (1946) a défini un critère de taille qui permet de prédire le type de solubilité attendue (miscibilité totale, partielle ou nulle) à l'état solide pour un mélange

binaire de n-alcanes quelconques. Ce paramètre de taille, noté τ, est fonction des longueurs respectives n et n' (n > n') des deux n-alcanes C_n et $C_{n'}$ constitutifs du binaire et s'écrit :

$$\tau = \frac{n - n'}{n}$$

La nature de la miscibilité est alors fonction des valeurs que prend ce paramètre τ :

a. $\tau < 0{,}06$: miscibilité totale (solution isomorphe)
b. $0{,}06 \leq \tau \leq 0{,}15$: miscibilité partielle (lacune de démixtion)
c. $\tau > 0{,}15$: miscibilité quasiment nulle (eutectique ou peritectique).

Partant d'un comportement similaire, Matheson et Smith (1985) ont proposé une loi théorique qui définit la différence critique de longueur de chaîne, pour un système binaire de n-alcanes C_{nmin}-C_{nmax}, compatible avec la formation d'un solution solide mutuelle continue. Les conditions limites sur les nombres d'atomes de carbone sont générées par la relation suivante :

$$n_{max} = 1{,}244.n_{min} - 0{,}411$$

Cette règle est plus restrictive que celle proposée par Kravchenko (1946) car elle ne permet de prévoire que l'existence d'une solution solide continue et dans le cas contraire, ne peut distinguer entre une miscibilité partielle ou nulle. En généralisant la théorie prédictive de Kravchenko (1946) à la gamme de n-alcanes étudiée, la nature des domaines de miscibilité de tout système binaire C_n-$C_{n'}$ est alors uniquement fonction de l'écart Δn entre les nombres d'atomes de carbones respectifs des deux constituants. Les limites de miscibilité se rassemblent dans le tableau ci-dessous :

$\Delta n = n - n'$ (n > n')	miscibilité totale	miscibilité partielle	miscibilité nulle
1	n > 16 (*)	7 < n < 17	n < 8
2	n > 33	13 < n < 34	n < 14
4	n > 67	37 < n < 68	n < 28

(*) : Dans ce cas, deux n-alcanes consécutifs C_n et C_{n+1} ne peuvent former une solution solide continue homogène que si leur structure cristalline est identique (ce qui n'est jamais le cas).

1.2.3. Règle de Palatnik et Landau

Selon les règles de succession des phases de Palatnik et Landau (1964), un domaine à φ phases est toujours encadré par deux domaines à (φ - 1) phases.

1.3. Comportement aux basses températures ($\Delta n_c \leq 2$, 19 < n < 27)

Contrairement à ce qui est souvent admis dans la littérature, deux n-alcanes consécutifs pair-pair ou impair-impair ne forment jamais une solution continue en toutes proportions aux basses températures. En effet, les diagrammes de phases binaires se composent, aux basses températures, de cinq à sept phases solides différentes et tous se caractérisent par l'existence :

- de deux à quatre solutions solides terminales limitées, situées au voisinage des corps purs et ayant la même structure cristalline que ces derniers
- de deux voire trois phases intermédiaires orthorhombiques localisées au centre du diagramme.

Historiquement, les premiers diagrammes de phases binaires étaient souvent très incomplets, en raison d'un manque de précision évident des techniques expérimentales employées. Pourtant, Smith fut le premier en 1957 (Smith (1957)) à mettre en évidence deux phases intermédiaires orthorhombiques, à partir d'études sur monocristaux de mélanges binaires C_{24}-C_{26} de stœchiométries 1/1 et 2/1. En 1972, Luth et ses collaborateurs (Luth (1974)) ont déterminé le diagramme de phases C_{20}-C_{22} et ont établi l'existence de six phases solides distinctes aux basses températures :

- deux solutions solides terminales, situées au voisinage des corps purs, de domaine de concentration très restreint et possédant la structure triclinique γ des n-alcanes purs
- trois solutions solides orthorhombiques intermédiaires dont deux sont isostructurales et indiscernables par diffraction des rayons X, ces deux phases encadrant la troisième située au centre du diagramme
- le groupe d'espace des deux phases isostructurales a été déterminé, sur la base d'études sur monocristaux, comme étant $Bb2_1m$.

Gerson et Nyburg (1994) ont également caractérisé la structure de certaines de ces phases ordonnées intermédiaires en travaillant sur le système binaire C_{24}-C_{26} et ont ainsi confirmé la structure orthorhombique tétramoléculaire de groupe d'espace $Bb2_1m$. Les éléments de symétrie générés par ce groupe d'espace impliquent un miroir perpendiculaire à l'axe moléculaire et une symétrie moléculaire interne de type mmm pour toutes les molécules, symétrie incompatible avec celle des n-alcanes pairs. En fait, la présence de ces miroirs est reliée au désordre interne autour de l'axe moléculaire, inhérent à toute solution solide binaire de n-alcanes (Luth (1974), Gerson (1991a, 1994), Craig (1998)) : les molécules, de manière analogue au comportement lié à la température, occupent aléatoirement deux positions équivalentes, suite à des sauts rotationnels de 180° couplés à des translations longitudinales de 1,27 Å le long de l'axe moléculaire. Ces mouvements moléculaires ne perturbent que la surface lamellaire, la structure dans les couches demeurant intacte (Luth (1974), Gerson (1994)). Dorset (1985) et Métivaud (1998, 1999) ont également caractérisé les structures de ces phases intermédiaires : une des phases est de groupe d'espace $A2_1am$ (respectivement Aa ou $Bb2_1m$ suivant le choix des axes cristallographiques), alors que l'autre est de groupe d'espace $Pca2_1$, ces deux phases étant de structures très similaires et de même sous-maille orthorhombique.

Dans la continuité de ces études sur les systèmes binaires, Hasnaoui (1988a, 1988b) a aussi mis en évidence la coexistence de trois phases intermédiaires orthorhombiques dans le système C_{24}-C_{26}. En s'appuyant sur le diagramme binaire C_{20}-C_{22} proposé par Luth (1974) et les deux systèmes expérimentaux C_{22}-C_{24} et C_{24}-C_{26}, Achour (1992a, 1992b, 1993, 1994, 1995, 1996) révèle une similitude de comportement structural dans les diagrammes de phases de deux n-alcanes pairs consécutifs, et l'existence d'une systématique dans la succession des solutions solides terminales et intermédiaires, avec la concentration, aux basses températures. Sur la base de ces observations intéressantes, une démarche méthodique a été entreprise par Dirand et ses collaborateurs en analysant, par calorimétrie et diffraction des rayons X, de nombreux systèmes pairs, impairs et mixtes, pair-impair ou impair-pair, tels que : C_{22}-C_{24} (Achour (1992a, 1992b, 1993)), C_{24}-C_{26} (Achour (1994, 1995, 1996, 1997)), C_{22}-C_{23} (Nouar (1997b, 1998b)), C_{23}-C_{24}

(Sabour (1995), Nouar (1997a)), C_{21}-C_{23} (Jouti (1995a, 1996b)), C_{23}-C_{25} (Jouti (1995b, 1996a)) (certains sont représentés sur la figure 17).

En conséquence, à partir de l'ensemble des résultats obtenus au laboratoire, des observations structurales et des diagrammes de phases pertinents proposés dans la littérature (Smith (1957), Luth (1974), Denicolo (1984), Gerson (1994)), Dirand et son équipe (Dirand (1996a, 1997)) sont parvenus à établir une généralisation du comportement thermodynamique et structural des mélanges binaires de n-alcanes consécutifs et proposent une démarche prédictive pour la représentation qualitative des diagrammes de phases ($\Delta n_c \leq 2$, $19 < n < 27$). Récemment, de nombreux auteurs ont confirmé, après détermination complète du diagramme de phases, la validité et la cohérence de cette méthode prédictive en élargissant, pour certains, la gamme de n-alcanes considérés ($n < 18$ et $n > 27$) (Provost (1999), Rajabalee (1999a, 1999b), Métivaud (1998, 1999)). Ce processus qualitatif de généralisation représente un premier pas avant d'aborder l'étape de modélisation thermodynamique quantitative des diagrammes de phases de n-alcanes, objectif principal de ces études sur les mélanges binaires.

Règles des évolutions structurales en fonction de la concentration, aux basses températures :

A température ambiante, plusieurs solutions solides terminales, de structure cristalline analogue à celle des corps purs, et deux ($\Delta n_c = 1$) voire trois ($\Delta n_c = 2$) solutions solides intermédiaires orthorhombiques apparaissent quand la concentration varie. Pour distinguer chacune de ces phases, dont certaines sont isostructurales, une nomenclature caractéristique a été utilisée en employant un système particulier d'indice.

Les notations des phases sont ainsi :
- γ : structures tricliniques
- β : structures orthorhombiques
- δ : structures monocliniques
- 0 : indice réservé aux corps purs et à leurs solutions solides terminales (ou primaires)
- β'_n ou β''_n : solutions solides intermédiaires de structure orthorhombique. Les solutions solides β'_n sont indiscernables par diffraction des rayons X et donc isostructurales quelque soit le système ; il en est de même pour les phases β''_n. L'indice n (n = 1 ou 2) permet alors d'identifier deux phases isostructurales de stœchiométries différentes, encadrant une troisième phase centrale, dans un même système binaire.

Les résultats expérimentaux couplés à ceux de la littérature permettent d'établir les règles de succession des phases solides aux basses températures, lorsque la concentration x du soluté C_n augmente à partir d'un solvant pur. Ainsi, la séquence d'amorçage, fonction de la parité du solvant, s'écrit :

Pair : $\gamma_0\,(C_{2p})$ /.../ β'_1 /.../ β''_1
Impair : $\beta_0\,(C_{2p+1})$ /.../ $\beta'_0\,(C_{2p+1})$ /.../ β''_1 /.../ β'_1

$\longrightarrow xC_n \longrightarrow$

β'_0 est une solution solide primaire dont la structure correspond à celle de la phase rencontrée dans les n-alcanes purs impairs au-dessus de la transition allotropique δ. La suite de la séquence est également fonction de la différence de parité entre le solvant et le soluté :

1) **si le soluté C_n a la même parité que le solvant** ($\Delta n_c = 2$), le comportement est symétrique par rapport à la dernière phase intermédiaire de la séquence d'amorçage et la succession s'applique en sens inverse puisque le soluté devient le solvant. Pour fixer les idées, les successions s'écrivent alors, dans les exemples suivants :

- système C_{22}-C_{24} : γ_o (C_{22}), β'_1, β''_1, β'_2 , γ_0 (C_{24})
- système C_{21}-C_{23} : β_o (C_{21}), β'_o (C_{21}), β''_1, β'_1, β''_2, β'_o (C_{23}), β_o (C_{23})

2) **si le soluté C_n n'a pas la même parité que le solvant** ($\Delta n_c = 1$), les solutions solides primaires du soluté apparaissent immédiatement après la dernière phase intermédiaire des séquences d'amorçage, par exemple :

- système C_{22}-C_{23} : γ_o (C_{22}), β'_1, β''_1, β'_o (C_{23}), β_o (C_{23})
- système C_{23}-C_{24} : β_o (C_{23}), β'_o (C_{23}), β''_1, β'_1, γ_0 (C_{24})

Ces deux séquences sont logiquement en sens inverse puisqu'elles correspondent respectivement à des mélanges mixtes pair / impair et impair / pair.

Les diagrammes de phases relatifs à ces exemples sont tous présentés sur la figure 17 et les différentes séquences possibles, fonction de la parité des deux n-alcanes, sont rassemblées dans le tableau suivant.

Solutions solides primaires	Solutions solides intermédiaires	Solutions solides primaires
	$\Delta n_c = 2$ DEUX N-ALCANES PAIRS	
γ_o (C_{2p}) /.../ β'_1 /.../ β''_1 /.../ β'_2 /.../		γ_0 (C_{2p+2})
n-$C_{2p}H_{4p+2}$	$\xrightarrow[\text{x (n-}C_{2p+2})]{}$	n-$C_{2p+2}H_{4p+6}$
	$\Delta n_c = 2$ DEUX N-ALCANES IMPAIRS	
β_o (C_{2p-1}) /.../ β'_o (C_{2p-1}) /.../ β''_1 /.../ β'_1 /.../ β''_2 /.../		β'_o (C_{2p+1}) /.../ β_o (C_{2p+1})
n-$C_{2p-1}H_{4p}$	$\xrightarrow[\text{x (n-}C_{2p+1})]{}$	n-$C_{2p+1}H_{4p+4}$
	$\Delta n_c = 1$ N-ALCANE PAIR + N-ALCANE IMPAIR	
γ_o (C_{2p}) /.../ β'_1 /.../ β''_1 /.../		β'_o (C_{2p+1}) /.../ β_o (C_{2p+1})
n-$C_{2p}H_{4p+2}$	$\xrightarrow[\text{x (n-}C_{2p+1})]{}$	n-$C_{2p+1}H_{4p+4}$
β_o (C_{2p-1}) /.../ β'_o (C_{2p-1}) /.../ β''_1 /.../ β'_1 /.../		γ_o (C_{2p})
n-$C_{2p-1}H_{4p}$	$\xrightarrow[\text{x (n-}C_{2p})]{}$	n-$C_{2p}H_{4p+2}$

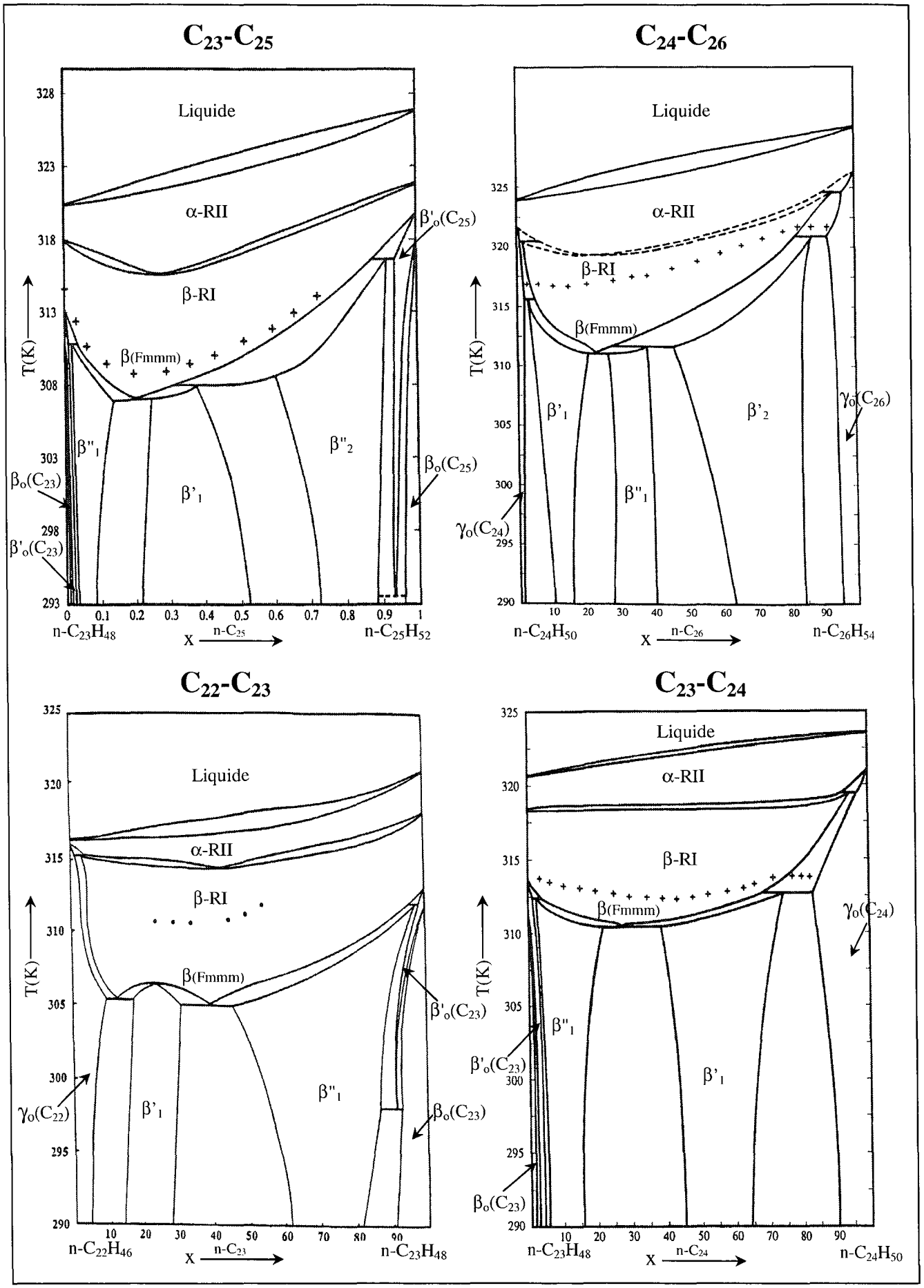


Figure 17 : Diagrammes de phases (T, concentration) des systèmes binaires de type pair-pair, impair-impair et mixtes pair-impair, impair-pair avec $\Delta n_c \leq 2$

Ces règles de succession des phases, en accord avec la règle de Palatnik et Landau (1964), aboutissent à certaines observations particulières :

① Deux diagrammes de phases de type C_{2p-1}-C_{2p} et C_{2p}-C_{2p+1}, avec $\Delta n_c = 1$, sont symétriques par rapport au constituant pur C_{2p} (la même remarque s'applique pour les diagrammes de type C_{2p}-C_{2p+1} et C_{2p+1}-C_{2p+2}).

② Les diagrammes de phases de deux n-alcanes de même parité, soit pairs C_{2p}-C_{2p+2}, soit impairs C_{2p-1}-C_{2p+1}, avec $\Delta n_c = 2$, présentent une symétrie respectivement par rapport aux phases intermédiaires β" et β'

③ Le diagramme de phases C_{2p-1}-C_{2p+1} peut être décrit comme l'addition des deux diagrammes ((C_{2p-1}-[C_{2p})+(C_{2p}]-C_{2p+1})), en éliminant les solutions solides primaires associées au n-alcane C_{2p} et en changeant l'indice de la seconde phase intermédiaire β'. Cette remarque prévaut également pour le système C_{2p}-C_{2p+2}, considéré comme la somme des deux systèmes ((C_{2p}-[C_{2p+1})+(C_{2p+1}]-C_{2p+2})).

④ Le mélange de n-alcanes a tendance à stabiliser la structure orthorhombique, la seule compatible avec la baisse de densité moléculaire engendrée par le mélange (Kitaigorodskii 1958). La majeure partie du diagramme sera donc occupée, aux basses températures, par des phases intermédiaires, toutes de structures orthorhombiques.

⑤ Dans un même diagramme, le domaine de la solution solide terminale est plus étendu du côté du plus grand n-alcane, ou en d'autres termes, la solubilité de la molécule C_{n-1} est plus élevée que celle de la molécule C_{n+1}, dans la structure du même solvant C_n.

Il semble intéressant de développer la dernière remarque concernant les domaines de solubilité. En effet, Mnyukh (1960, 1963), partant de la théorie de l'empilement compact des molécules, propose une loi générale concernant l'étendue des domaines de solubilité. En fait, l'introduction de molécules plus courtes dans le réseau cristallin génère des lacunes qui globalement ne modifient pas la nature de l'assemblage moléculaire. Néanmoins, la limite de solubilité est atteinte lorsque, par augmentation de la concentration en molécules plus courtes, la concentration en lacunes devient trop importante et la baisse de la cohésion moléculaire ne permet plus d'assurer la stabilité du réseau cristallin. Inversement, l'introduction de molécules plus longues, même en très petites quantités, provoque un réarrangement structural beaucoup plus complexe, avec des repliements de molécules ou des distorsions de réseau et ces contraintes sont alors défavorables à la formation d'un réseau cristallin mixte stable. Ainsi, on retrouve la remarque ⑤ qui stipule que, dans des conditions similaires, un n-alcane C_{n-1} se dissout beaucoup plus facilement dans le solvant C_n que ne le fera le n-alcane C_{n+1}.

1.4. Comportement avec la température ($\Delta n_c \leq 2$, $19 < n < 27$)

Lorsque la température augmente, toutes les phases intermédiaires β'_n et β''_n subissent les mêmes transformations structurales que celles observées dans les n-alcanes impairs C_{23} et C_{25} de la transition δ jusqu'à la fusion. La succession des phases solides en température correspond au schéma classique rencontré pour les n-alcanes impairs, avec l'apparition des deux structures de hautes températures de type Rotator : la phase orthorhombique β de structure Fmmm, successivement à l'état $\beta_{(Fmmm)}$ puis en état Rotator β-$RI_{(Fmmm)}$, et finalement la phase rhomboédrique α-RII de groupe d'espace $R\bar{3}m$, quelques degrés avant la fusion. Ces deux phases de hautes températures des mélanges binaires présentent des caractéristiques structurales et des évolutions des paramètres cristallins identiques aux n-alcanes purs. Néanmoins, la distance interplanaire et le paramètre c sont désormais fonction de la composition du système binaire.

Contrairement au comportement complexe des phases solides aux basses températures, les mélanges binaires peuvent former, aux plus hautes températures, des domaines de solutions solides désordonnées, homogènes et continus sur toute la gamme de concentrations, dès lors que les deux structures Rotators (β-RI et α-RII) existent dans les composés purs. D'autre part, le mélange de deux n-alcanes augmente considérablement la stabilité des phases Rotators : celles-ci apparaissent en effet à des températures beaucoup plus basses que dans les corps purs et ont un domaine de stabilité largement plus étendu, notamment au centre du diagramme (Craievich (1984), Denicolo (1984), Ungar (1985a), Achour (1992b, 1993, 1994, 1995, 1996), Sirota (1995), Sabour (1995), Jouti (1996a, 1996b), Dirand (1996a, 1996b)). En effet, les phases β'_n et β''_n, dites ordonnées, contiennent plus de défauts que les phases ordonnées des corps purs et sont donc, par définition, moins stables que ces dernières aux hautes températures. L'étendue du domaine monophasé des phases Rotators dans les systèmes binaires est ainsi fonction de la composition, des longueurs de chaîne de chaque constituant et de la disparité Δn de ces dernières (Filippova (1998)). D'après les études de Yamamoto et Nozaki portant sur le système binaire C_{21}-C_{23} (Yamamoto (1994, 1995, 1997)), les transitions phases cristallines/phases rotatoires sont la conséquence directe de l'interdiffusion à l'état solide des n-alcanes dans leur réseau cristallin respectif.

Par l'étude méthodique des diagrammes de phases, Dirand et ses collaborateurs (1996a, 1977) ont également réussi à définir une systématique dans la succession des phases solides en fonction de la température et dans les transitions solide/solide visualisées (eutectoïdes et péritectoïdes).

<u>Règles des évolutions structurales en fonction de la température</u> :

Avec l'augmentation de la température, toutes les phases intermédiaires subissent des décompositions péritectoïdes qui se définissent en fonction de la parité des deux n-alcanes.

1) Les premières phases intermédiaires situées au voisinage des solutions solides terminales subissent les transformations péritectoïdes suivantes (figure 17) :

- dans les systèmes pair-pair ou pair-impair : $\beta'_{1\text{ ou }2} \rightarrow \gamma_0 + \beta_{(Fmmm)}$
- dans les systèmes impair-impair ou impair-pair : $\beta''_{1\text{ ou }2} \rightarrow \beta'_0$ ou $\beta_0 + \beta_{(Fmmm)}$.

2) Dans les systèmes binaires symétriques, les secondes solutions solides intermédiaires présentent les décompositions suivantes (figure 17) :

- dans les systèmes pair-pair : $\beta''_1 \rightarrow \beta'_2 + \beta_{(Fmmm)}$
- dans les systèmes impair-impair : $\beta'_1 \rightarrow \beta''_2 + \beta_{(Fmmm)}$.

Pour simple rappel, l'état Rotator RI de la phase $\beta_{(Fmmm)}$ correspond à une évolution progressive, en fonction de la température,des paramètres cristallins a et b de cette phase, le rapport b/a tendant vers $\sqrt{3}$. Cette transition s'effectue sans changement de composition, de façon réversible et continue, avec une consommation anormale d'enthalpie correspondant à une transition du second ordre (Sirota (1994)). Lorsque la sous-maille devient hexagonale ($b/a = \sqrt{3}$), les mélanges binaires subissent une transition du premier ordre, d'effet enthalpique très faible, vers la phase Rotator rhomboédrique α-RII$_{(R\bar{3}m)}$, quelques degrés avant la ligne d'équilibre du solidus. L'apparition de la phase Rotator β-RI$_{(Fmmm)}$ s'effectuant de manière progressive, sans discontinuité des paramètres physiques, celle-ci est alors symbolisée, au niveau des diagrammes de phases, par une ligne en pointillée, alors que le passage vers la phase hexagonale α-RII$_{(R\bar{3}m)}$ se fait par l'intermédiaire d'un domaine biphasé β-RI + α-RII.

Lorsque cette phase $\beta_{(Fmmm)}$ n'existe pas dans les constituants purs, cette dernière apparaît par les décompositions suivantes :

- péritectoïdes : $\beta_{(Fmmm)} \rightarrow \alpha\text{-RII}(R\bar{3}m)$ + solutions solides terminales
- péritectiques : $\beta_{(Fmmm)} \rightarrow \alpha\text{-RII}(R\bar{3}m)$ + liquide

Il est à noter que les mélanges binaires de n-alcanes sont miscibles en toutes proportions à l'état liquide.

Vers les « très basses températures », les phases intermédiaires β'_n et β''_n peuvent présenter des décompositions eutectoïdes pour atteindre un état final biphasé constitué des solutions solides terminales relatives aux deux corps purs :

- dans les systèmes pair-pair : $\beta'_{1\text{ ou }2} \rightarrow \gamma_0 + \beta''_1$ puis $\beta''_1 \rightarrow \gamma_0\,(C_{2p}) + \gamma_0\,(C_{2p+2})$
- dans les systèmes impair-impair : $\beta''_{1\text{ ou }2} \rightarrow \beta_0 + \beta'_1$ puis $\beta'_1 \rightarrow \beta_0\,(C_{2p-1}) + \beta_0\,(C_{2p+1})$

2. Systèmes binaires de n-alcanes avec $\Delta n_c > 2$

L'apparition d'une solution isomorphe, d'une miscibilité partielle, d'un eutectique ou d'un peritectique est essentiellement régie par les règles de Kravchenko (1946) et de Matheson (1985), fonctions des longueurs de chaîne respectives et de la disparité de ces dernières. Néanmoins, certains comportements récurrents peuvent être mis en évidence à partir de quelques exemples de la littérature.

2.1. Solution isomorphe homogène

Des études sur des mélanges binaires de n-alcanes avec $\Delta n_c \leq 4$ ont été initiées par Barbezat-Debreuil (1958), puis poursuivies avec l'analyse des systèmes C_{28}-C_{32} par Asbach (1979), C_{33}-C_{36} et C_{32}-C_{36} par Dorset (1985, 1990) et C_{25}-C_{28} par Hammami (1995, 1996) : toutes révèlent un comportement de solution solide isomorphe, avec la présence de solutions solides intermédiaires orthorhombiques homogènes aux basses températures et une allure du diagramme de phases analogue à celle décrite dans le paragraphe précédent concernant les mélanges avec $\Delta n_c \leq 2$. Pourtant, ces remarques ne sont pas généralisables, car les mélanges de n-alcanes plus lourds tolèrent, par définition, un écart Δn_c plus important vis-à-vis de la stabilité d'une solution solide, et c'est ainsi que Dorset (1990) observe des solutions isomorphes pour les systèmes C_{38}-C_{44}, C_{44}-C_{50} et C_{50}-C_{60}.

Selon Barbezat-Debreuil (1958) et Asbach (1979), l'arrangement moléculaire dans les couches lamellaires de ces solutions solides est déterminé par le composé le plus long et il n'y a pas de loi linéaire entre l'épaisseur des couches et les proportions de chacun des constituants. D'après ces mêmes auteurs, la chaîne la plus longue impose sa propre distance interplanaire, alors que le composé le plus court se déplace longitudinalement dans les couches afin de combler les lacunes générées dans le réseau par le mélange. Nous verrons par la suite, grâce à des études sur des mélanges n-aires synthétiques plus complexes, que cette remarque n'est pas justifiée.

2.2. Séparation eutectique ou péritectique

Au niveau thermodynamique, l'existence d'une lacune de miscibilité peut entraîner deux cas de figures, en fonction des températures de fusion des deux constituants : ainsi, pour des températures de fusion des deux n-alcanes assez voisines, il y a apparition d'un eutectique alors

que, dans le cas contraire, pour des températures de fusion très différentes, on se retrouve avec une configuration de type peritectique.

A partir de cinq ou six atomes de carbone d'écart et pour des n-alcanes de longueur de chaîne modérée, il y a apparition de séparations eutectiques ou peritectiques. Un invariant peritectique a ainsi été détecté par Garkushin (1995) dans le diagramme de phases du mélange binaire C_{19}-C_{24}. Les différentes topologies des diagrammes de phases binaires sont rassemblées dans la monographie de Turner (1971).

En ce qui concerne l'eutectique, ce dernier n'est pas idéal, car de très faibles domaines de solutions solides terminales persistent au voisinage des corps purs, ce qui démontre une solubilité partielle, même très faible, à l'état solide, de deux constituants de longueur de chaîne pourtant assez différente. Ce comportement eutectique avec miscibilité partielle a été mis en évidence, entre autres, sur les systèmes binaires C_{30}-C_{36} et C_{32}-C_{37} par Dorset (1990), C_{19}-C_{24} par Garkushin (1995), C_{16}-C_{28}, C_{28}-C_{41}, et C_{16}-C_{41} par Paunovic (2000) et finalement C_{23}-C_{50} et C_{25}-C_{50} par Petitjean (2002). En dehors des solutions solides terminales limitées, les deux n-alcanes cristallisent séparément aux basses températures, avec conservation de leur structure cristalline respective, mais restent toutefois miscibles en phases Rotators pourvu qu'ils présentent des phases de hautes températures similaires. Les thermogrammes réalisés sur ces mélanges de type eutectique présentent plusieurs effets thermiques associés à l'eutectique, aux transitions solide/solide des corps purs et à la fusion. L'invariance des températures de l'eutectique et des transitions des corps purs, en dehors des domaines de solutions solides terminales, permet un repérage facile des phénomènes thermiques.

L'eutectique est rarement au centre du diagramme de phases mais plutôt localisé dans des concentrations extrêmes. En effet, les mélanges eutectiques se composent habituellement à 90-95 % du constituant le plus léger, et la température de l'eutectique se situe au voisinage de la température de fusion de ce dernier, avec un écart relatif voisin de 1°C (Hammami (1995), Paunovic (2000)). Au niveau thermodynamique, ces mélanges ont un caractère non idéal surtout en phase solide (Hammami (1995, 1996)). Récemment, Coutinho et ses collaborateurs (1999b) ont mis au point, dans le cas des mélanges binaires ne présentant aucune miscibilité à l'état solide, une méthode mathématique simple et rapide permettant, à partir d'une unique expérience de calorimétrie différentielle, de retrouver l'ensemble du diagramme de phases, les quantités de solides déposés et la localisation précise de l'eutectique.

L'apparition d'un eutectique semble plus complexe pour des composés plus lourds. En effet, selon les études d'Hammami (1995, 1996), à la disparité des longueurs de chaîne, viennent s'ajouter des contraintes cinétiques et diffusionnelles. Ainsi, alors que Dorset (1990) constatait la présence, par diffraction électronique, d'une solution solide continue pour le système binaire C_{44}-C_{50}, en accord avec les règles de solubilité de Matheson et Smith, ces auteurs décèlent une séparation eutectique en analysant le même système. En fait, ces derniers arrivent à la conclusion que le type de solubilité attendue est essentiellement fonction de l'histoire thermique de l'échantillon et de sa méthode de préparation, ces deux paramètres pouvant entraîner des états hors équilibre responsables des résultats parfois contradictoires de la littérature.

3. Systèmes ternaires, quaternaires, n-aires synthétiques

Les études sur les systèmes de n-alcanes contenant plus de deux constituants sont beaucoup plus rares et n'ont pas fait l'objet d'une étude aussi systématique que les mélanges binaires. En fait, les mélanges synthétiques n-aires se comportent de la même manière que les binaires et les interactions entre n-alcanes seront également identiques. Ainsi, l'ensemble des résultats

expérimentaux obtenus pour les binaires seront suffisants pour modéliser le comportement des mélanges multiconstituants de n-alcanes.

De façon analogue au comportement des binaires, les mélanges ternaires, quaternaires ou n-aires présenteront des solutions solides ou des séparations eutectiques et peritectiques en fonction de la disparité des longueurs de chaîne. Ainsi, Paunovic (2000), en travaillant sur le système ternaire C_{16}-C_{28}-C_{41}, retrouve les mêmes résultats que ceux obtenus avec les binaires correspondants, à savoir la formation d'un mélange eutectique non idéal avec des domaines de solutions solides terminales limitées au voisinage des corps purs. Pour des ternaires de longueur de chaîne voisine, les n-alcanes sont miscibles à l'état solide et forment des solutions solides intermédiaires orthorhombiques, isostructurales aux phases β'_n ou β''_n rencontrées dans les systèmes binaires. Craig (1998) confirme ainsi la présence d'une seule phase orthorhombique ordonnée pour les deux ternaires C_{19}-C_{20}-C_{21}, C_{20}-C_{21}-C_{22}, et généralise également ce comportement à des mélanges plus complexes tels que le 5-aire C_{18}-C_{19}-C_{20}-C_{21}-C_{22}.

Dans la continuité de la généralisation des diagrammes de phases, Nouar (1998a, 1998c, 1999) détermine plusieurs coupes isothermes du diagramme ternaire C_{22}-C_{23}-C_{24}, en s'appuyant sur les binaires correspondants, et confirme la validité et l'extension de cette méthode prédictive pour les diagrammes ternaires. Ainsi, à température ambiante, la règle de succession des phases solides avec la variation de la concentration s'applique également et découle directement de celle des binaires qui le constituent, avec l'apparition des solutions solides terminales au voisinage des corps purs et des solutions orthorhombiques intermédiaires de type β'_n ou β''_n au centre du diagramme. La seule différence réside désormais dans l'apparition de domaines triphasés, encadrés par des domaines monophasés et biphasés, en accord avec les règles de Palatnik et Landau (1964). Le comportement avec la température se généralise de la même façon, puisque ces mélanges ternaires présentent les mêmes transitions solide/solide que les n-alcanes impairs, avec l'apparition des deux phases Rotators successives.

Les études faites par Kilian (1986) sur le système ternaire C_{24}-C_{26}-C_{28} ont montré que les équilibres liquide/solide de ce système peuvent être décrits, de manière fiable, grâce à la seule connaissance des caractéristiques énergétiques des corps purs et des enthalpies libres d'excès des systèmes binaires constitutifs, ce qui, par la suite, a également été confirmé par Roblès (1995) sur le système C_{22}-C_{23}-C_{24}.

L'étude méthodique de Clavell-Grunbaum (1997) sur des mélanges binaires, avec un écart de longueur de chaîne Δn_c variable, et sur des mélanges binaires, ternaires, quaternaires, avec une différence constante de quatre atomes de carbone entre chacun des constituants du mélange, permet de dégager une certaine systématique de comportement, venant ainsi confirmer les hypothèses précédemment établies par Dorset (1990) sur l'influence du Δn_c sur la cosolubilité des n-alcanes à l'état solide. Ainsi, cet auteur vérifie que, pour une différence $\Delta n_c \leq 4$ atomes de carbone, les n-alcanes d'un mélange binaire peuvent former des solutions solides, alors que dans le cas contraire, une solution solide métastable ($4 < \Delta n_c < 6$) ou un eutectique ($\Delta n_c \geq 6$) apparaissent avec séparation de phases. Cette remarque prévaut également pour les mélanges n-aires, car les mélanges équimolaires ternaires et quaternaires avec un Δn_c égal à quatre atomes de carbone ne font apparaître qu'une seule structure orthorhombique lamellaire, présentant une transition vers une structure hexagonale aux plus hautes températures. Certains mélanges quaternaires peuvent néanmoins présenter une séparation en plusieurs phases solides intermédiaires, suite à des réarrangements diffusionnels. La tendance à la démixtion n'augmente donc pas avec le nombre de constituants mais avec la disparité des chaînes, les n-alcanes s'associant alors entre eux, par des mouvements de translation longitudinale et de repliement en bout de chaîne, pour former une structure lamellaire stable, avec confinement du désordre interne dans l'espace interlamellaire. Récemment, l'étude entreprise par Chevallier (1999a) sur des

mélanges quaternaires équimolaires similaires, à savoir C_{22}-C_{26}-C_{30}-C_{34} et C_{24}-C_{28}-C_{32}-C_{36} (Δn_c = 4), vient confirmer ces conclusions. En effet, il y a toujours formation de solutions solides orthorhombiques intermédiaires, mais, dans ce cas, deux à trois phases sont nécessaires pour s'adapter à la différence de longueurs de chaîne.

4. Défauts conformationnels et répartition du désordre moléculaire dans les solutions solides de n-alcanes

Par combinaison de plusieurs techniques expérimentales complémentaires, telles que la calorimétrie, la résonance magnétique nucléaire, la diffraction des rayons X et les spectroscopies Raman et infrarouge, et, dans la continuité des études sur les n-alcanes purs, l'évolution du désordre interne et de la concentration en défauts conformationnels a ainsi pu être déterminé en fonction de la disparité des longueurs de chaîne, du nombre de constituants et de la température, tant pour les systèmes binaires que pour les mélanges n-aires (Craievich (1984), Maroncelli (1982), Kim (1989), Basson (1991), Clavell-Grunbaum (1997)).

Les seuls défauts structuraux intramoléculaires observés dans les mélanges binaires ou n-aires (ternaire, quaternaire, quinaire) sont des conformères non planaires de type : liaison gauche terminale simple (gt_m), liaison gauche terminale successive (ggt_m), boucle ou kink ($t_mgtg't_m$) (description figure 14, paragraphe IV.2.3.).

4.1. Comportement aux basses températures

Les mélanges binaires sont plus désordonnés que les n-alcanes purs qui les constituent, ce désordre interne se manifestant par une concentration beaucoup plus importante en défauts de type liaison gauche terminale gt_m dans les solutions solides intermédiaires cristallines de basses températures et par l'apparition, aux basses températures, de liaisons gauches successives en bout de chaîne ggt_m, alors que ces défauts n'apparaissaient seulement que quelques degrés avant la fusion dans le cas des n-alcanes purs. La concentration en défauts conformationnels de type boucle $t_mgtg't_m$, localisés principalement au centre de la chaîne, demeure négligeable dans les phases intermédiaires des systèmes binaires et du même ordre de grandeur que celle mesurée dans les n-alcanes purs. Bien que restant assez faible, cette concentration se retrouve néanmoins doublée dans les cas des mélanges ternaires. Les défauts se manifestent donc essentiellement sous forme de liaisons gauches situées en bout de chaîne. La formation des boucles reste un phénomène assez localisé, de sorte que le désordre conformationnel demeure confiné dans l'espace interlamellaire ou dans des régions au voisinage des groupements terminaux, l'intérieur des couches conservant, globalement, une structure intacte. Le volume du gap est alors plus important et la densité de cohésion plus faible, ce qui entraîne inévitablement une certaine instabilité de ces phases intermédiaires, se traduisant par des températures de transitions solide/solide plus basses. L'hétérogénéité des chaînes affecte donc surtout les surfaces lamellaires et la minimisation des irrégularités de surface et des vides s'effectue par des mouvements de translation longitudinale, à l'intérieur des couches, des chaînes les plus courtes, corrélés à la formation de défauts conformationnels de type liaison gauche terminale dans les chaînes les plus longues. L'ensemble de ces mouvements moléculaires permet de conserver une structure lamellaire stable et d'optimiser, dans une moindre mesure, la cohésion des couches.

Au niveau d'un système binaire, le désordre conformationnel n'est pas réparti de la même manière d'un constituant à l'autre. En effet, la concentration en défauts de type liaison gauche terminale, gt_m et ggt_m, est fonction de la composition du mélange. Ainsi, dans les phases

cristallines de basses températures, le n-alcane le plus long sera le plus affecté par le désordre interne, avec une concentration en défauts qui diminue de façon inversement proportionnelle à la concentration de cet élément dans le système binaire. En effet, Maroncelli (1982) et Kim (1989) constatent, par analyses spectroscopiques, que toutes les chaînes des n-alcanes C_{21} et C_{50} dans les systèmes binaires respectifs C_{19}-C_{21} et C_{46}-C_{50} présentent au minimum une liaison gauche dans des domaines de concentration très riches en n-alcane le plus court. La concentration totale en défauts conformationnels est maximale pour le mélange binaire équimolaire.

Maroncelli (1982) et Kim (1989) ont également étudié l'influence de la disparité des longueurs de chaîne et du nombre d'atomes de carbone de chacun des constituants sur la concentration du désordre interne, par comparaison des mélanges binaires C_{19}-C_{21} et C_{46}-C_{50}. La distribution du désordre interne, induit par le mélange, est similaire pour les deux systèmes, mais la concentration totale en liaisons gauches terminales est néanmoins 2,5 fois supérieure dans le cas du binaire C_{46}-C_{50}. Il est cependant difficile d'affirmer, uniquement en considérant ces deux binaires, si le désordre conformationnel dans le mélange incombe à la disparité des chaînes plutôt qu'au nombre d'atomes de carbone moyen du mélange. L'étude systématique de Clavell-Grunbaum (1997) sur un ensemble de mélanges binaires, ternaires et quaternaires, de Δn_c successivement variable et fixe (4 atomes de carbone), permet de répondre à cette interrogation. En effet, ce dernier aboutit à la conclusion que la concentration totale du désordre est uniquement associée à la disparité des chaînes et se retrouve donc indépendante du nombre de constituants ou du nombre d'atomes de carbone moyen du mélange. Le désordre conformationnel augmente proportionnellement avec Δn_c et l'assemblage des surfaces lamellaires est rendu de plus en plus difficile par la différence grandissante des longueurs de chaîne, aboutissant ainsi à une diminution progressive de la stabilité de la structure. Le seuil de stabilité conduit à la séparation eutectique, avec une augmentation de l'ordre moléculaire, chaque phase étant caractéristique des corps purs donc parfaitement ordonnée. Clavell-Grunbaum (1997) a également suivi la répartition du désordre moléculaire au niveau de chaque constituant des systèmes binaires, ternaires ou quaternaires. Dans les binaires, la chaîne la plus longue est la plus désordonnée, mais la différence de concentration en défauts entre les deux constituants s'amoindrit lorsque le nombre d'atomes de carbone moyen du mélange augmente. Dans les ternaires, c'est la chaîne intermédiaire qui est la plus susceptible au désordre puisqu'elle doit s'accorder, à la fois avec les chaînes les plus courtes et les chaînes les plus longues, alors que dans les systèmes quaternaires, le désordre concerne essentiellement la deuxième chaîne la plus courte.

En conclusion, les deux solutions solides intermédiaires β'_n ou β''_n des mélanges binaires, ternaires, quaternaires ou n-aires de n-alcanes se distinguent principalement par leur concentration totale en défauts conformationnels.

4.2. Comportement aux hautes températures

Les solutions solides intermédiaires présentent les mêmes mouvements moléculaires caractéristiques dans les phases de hautes températures que les n-alcanes purs impairs. Craievich et ses collaborateurs (1984) mettent ainsi en évidence, dans la phase Rotator β-RI(Fmmm), des oscillations angulaires moléculaires couplées à des déplacements longitudinaux et à l'apparition de défauts conformationnels de type boucle. L'amplitude des mouvements moléculaires, de même que la fraction de molécules contenant des boucles, augmentent avec la température dans la phase Rotator β-RI(Fmmm). Dans la phase hexagonale α-RII($R\bar{3}m$), les amplitudes de déplacement et les concentrations en défauts atteignent des valeurs maximales mais conservent

une valeur constante du fait de la rotation libre des molécules. En fait, la formation des boucles est largement favorisée par l'amplification des mouvements moléculaires.

Maroncelli (1982), Kim (1989), Basson (1991) et Clavell-Grunbaum (1997), par le suivi de l'évolution en température de la concentration totale en défauts, constatent que le désordre moléculaire interne des phases Rotators de hautes températures des mélanges est nettement plus important que dans les corps purs. En effet, ce désordre est désormais la résultante de deux contributions indépendantes : celle inhérente à la structure intrinsèque des phases Rotators avec un comportement, en fonction de la température, caractéristique des n-alcanes purs, et celle induite par le mélange de deux constituants ou plus, fonction de la composition du système, avec une contribution au désordre identique dans les phases cristallines ou Rotators.

La concentration en défauts terminaux augmente progressivement avec la température, avec des discontinuités lors de chaque transition de phase. De façon analogue aux basses températures, les chaînes les plus longues seront les plus affectées par le développement du désordre avec la température.

4.3. Modèle d'arrangement compact des molécules dans les solutions solides de n-alcanes

Toutes les solutions solides intermédiaires de basses températures présentent une structure lamellaire orthorhombique, avec les axes moléculaires perpendiculaires aux plans des couches. En appliquant l'expression déterminée pour les n-alcanes impairs reliant le nombre d'atomes de carbone au paramètre cristallin c (paragraphe IV.1.6.), Nouar (1998a), Dirand (1998) et Chevallier (1999a) calculent le nombre d'atomes de carbone moyen de solutions solides, respectivement ternaires et n-aires, à partir des paramètres cristallins c issus de mesures cristallographiques par diffraction des rayons X, et aboutissent à la conclusion suivante : la période d'identité de l'empilement moléculaire des structures lamellaires de mélanges n-aires de n-alcanes correspond à la longueur de chaîne d'un hypothétique n-alcane impair C_n dont le nombre d'atomes de carbone $\bar{n}_c$ est équivalent au nombre d'atomes de carbone moyen $\bar{n}$ du mélange n-aire. Ces deux valeurs se calculent à partir des relations suivantes :

⇨ $$\bar{n}_c = \frac{c(\text{Å}) - 3{,}7504}{2{,}5448}$$ (l'équation découle du paragraphe IV.1.6.)

⇨ $$\bar{n} = \sum_{n_{min}}^{n_{max}} n.x_n$$

avec c(Å) déterminé par analyse radiocristallographique et x_n obtenu, soit de manière théorique, par pesées successives, soit de manière expérimentale, par analyse chromatographique (n_{min} et n_{max} représentent respectivement la chaîne la plus courte et la plus longue du mélange n-aire).

Une valeur d'excès, de l'ordre d'un atome de carbone, est néanmoins mise en évidence entre les deux nombres d'atomes de carbone $\bar{n}_c$ et $\bar{n}$. Cette valeur d'excès du mélange par rapport au comportement des n-alcanes purs est reliée au désordre conformationnel existant dans l'espace interlamellaire. De façon analogue, Craig (1998) a constaté, par mesure cristallographique des paramètres cristallins et des volumes des mailles élémentaires, que les volumes de maille des solutions solides intermédiaires de mélanges synthétiques étaient toujours légèrement supérieurs à ceux des n-alcanes purs impairs de nombre d'atomes de carbone égal au nombre d'atomes de carbone moyen du mélange n-aire. Ces mesures expérimentales viennent ainsi en contradiction d'hypothèses antérieures plutôt simplistes (Barbezat-Debreuil (1958), Asbach (1979), Gerson

(1994), Dorset (1997)) qui affirmaient que les molécules de n-alcanes étaient des chaînes rigides et proposaient un modèle d'empilement moléculaire où l'épaisseur des couches était déterminée par la chaîne la plus longue. Maroncelli (1982) conclut, dès 1985, que la distance interplanaire de solutions solides binaires pouvait être traitée comme la moyenne pondérée de celle de chacun des constituants. De même, Clavell-Grunbaum (1997) mis en évidence, dans des mélanges de 2, 3, et 4 n-alcanes, la flexibilité des molécules les plus longues par l'introduction de défauts en bout de chaîne, afin d'assurer la densité et la stabilité de l'empilement moléculaire en couches lamellaires.

En conclusion, on doit s'attendre à plusieurs types d'arrangement moléculaire en fonction du nombre de constituants et de la disparité des chaînes :

① Si les longueurs de chaîne sont voisines, les molécules s'empilent en couches lamellaires assez denses avec confinement du désordre interne dans le gap, grâce à l'introduction de liaisons gauches terminales dans les chaînes les plus longues et au déplacement longitudinal des chaînes les plus courtes. Dans ce cas, les défauts sont limités aux deux premières liaisons C-C des chaînes (gt_m et ggt_m).

② Lorsque la différence de longueurs de chaîne augmente, les n-alcanes les plus longs peuvent désormais se replier (défauts t_mgt_m) et s'insérer dans la couche lamellaire en s'associant à un n-alcane plus court, de manière à former une seule solution solide avec une distance interplanaire cohérente. Ce cas, schématisé figure 18, pourrait expliquer le comportement structural rencontré dans les mélanges multiconstituants de n-alcanes.

③ Lorsque la disparité des longueurs de chaîne provoque l'instabilité du système, deux cas peuvent alors se présenter suivant le nombre de constituants du mélange : si le nombre de constituants est assez important, plusieurs solutions solides intermédiaires, associées à différentes périodicités d'empilement, apparaissent afin de combiner toutes les chaînes entre elles (représentation analogue à la figure 18) ; dans le cas contraire, on observe des eutectiques non idéaux et la séparation en plusieurs phases caractéristiques des corps purs.

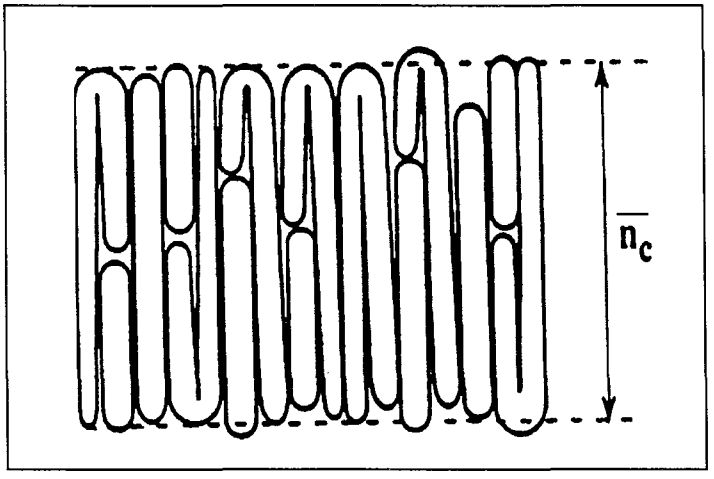


Figure 18 : Arrangement moléculaire dans les solutions solides de n-alcanes

Nota Bene : Cette représentation schématique est une vue somme toute quelque peu réductrice car il est fort probable que certaines molécules, parmi les plus longues, ne se replient pas et traversent l'espace interlamellaire pour interférer avec la couche voisine. Néanmoins, on peut considérer que ce phénomène non périodique reste très localisé et rare, ce qui ne perturbe globalement pas l'empilement lamellaire de couches parfaitement distinctes et indépendantes.

VI. MELANGES N-PARAFFINIQUES REELS

1. Classification des différents mélanges n-paraffiniques réels

Par définition, le terme cire ou paraffine est attribué à des mélanges, naturels ou synthétiques, de n-alcanes avec d'autres constituants très divers, dont la nature dépend essentiellement de l'origine du mélange paraffinique. La différence entre une cire et une paraffine dépend surtout du pourcentage de n-alcanes présents et du taux de cristallinité, les paraffines étant les mieux cristallisées et les plus riches en n-alcanes. Par abus de langage et comme il est couramment admis dans la littérature, seul le terme « cire » sera utilisé dans la suite du texte avec la dénomination « cires paraffiniques » pour les mélanges les plus riches en n-alcanes (paraffines).

1.1. Origine des cires

La principale distinction entre toutes les catégories de cires se fait au niveau de leur origine, car de cette origine découle une composition caractéristique induisant alors directement des propriétés structurales, mécaniques et rhéologiques spécifiques. Les cires se divisent ainsi en deux groupes principaux : les cires naturelles et les cires synthétiques. Les cires naturelles sont produites par des processus biochimiques issus du métabolisme vivant dans le cas des cires animales ou végétales et par des processus géologiques de sédimentation dans le cas des cires fossiles. Les cires naturelles non fossiles, de part leur mélange moléculaire très complexe, sont très rarement utilisées sous leur forme originelle dans leurs applications commerciales ou industrielles potentielles, et subissent alors des traitements chimiques, conduisant ainsi à des cires naturelles modifiées ou en d'autres termes, des cires partiellement synthétiques. Les cires synthétiques sont produites principalement par deux voies chimiques : la synthèse Fischer-Tropsch, à partir du méthane, et la polymérisation d'éthylène dans les cas des cires de polyoléfines. Les différentes catégories de cires et leur origine sont schématisées dans l'organigramme suivant.

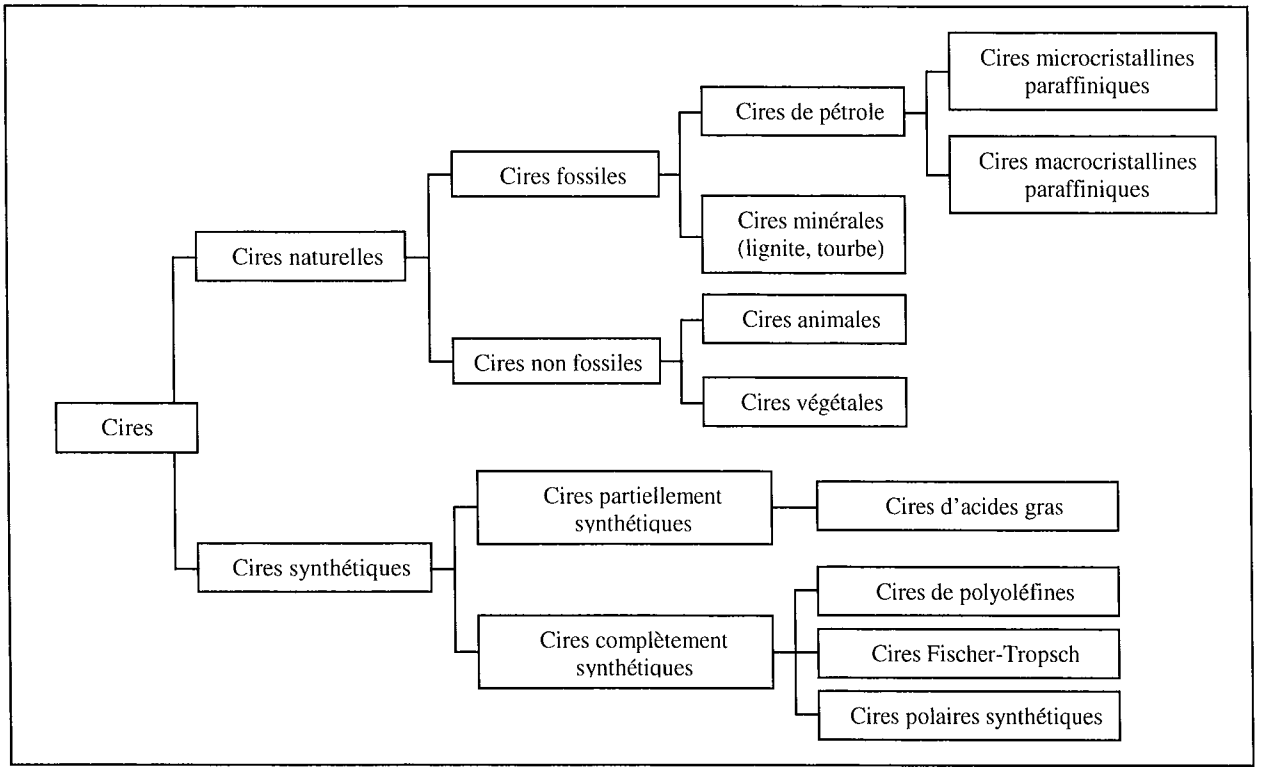


Figure 19 : Classification et origines des différentes cires

1.2. Composition des cires

Les cires de pétrole contiennent principalement des hydrocarbures saturés de type n-alcane ou isoalcane, les n-alcanes demeurant les composés majoritaires, ces cires sont couramment appelées cires paraffiniques. Ces cires se divisent en cires macrocristallines de bas poids moléculaire, très riches en n-alcanes, et en cires microcristallines de plus haut poids moléculaire. Les cires minérales dérivées de la lignite renferment, en plus, des proportions importantes de composés oxygénés. Les cires naturelles (animales ou végétales) sont des mélanges paraffiniques beaucoup plus complexes, car, aux paraffines, viennent désormais s'ajouter des quantités non négligeables d'esters aliphatiques, de cétones, d'acides gras et d'alcools.

Les cires de pétrole paraffiniques macrocristallines et les cires synthétiques Fischer-Tropsch sont parmi les cires les plus riches en n-alcanes et en tant que telles, elles seront sujettes à un grand nombre d'études dont la finalité est la compréhension du comportement de ces mélanges multiconstituants complexes par comparaison avec les systèmes n-aires synthétiques modèles, largement caractérisés dans la littérature. D'autre part, la majorité des cires commerciales, tout comme celles utilisées au cours de cette étude, étant des cires issues des fractions de distillation du pétrole, l'accent sera essentiellement mis sur la description du comportement structural de ces cires tout au long de ce paragraphe.

2. Structures des cires macrocristallines dérivées du pétrole et des cires Fischer-Tropsch

Les cires macrocristallines paraffiniques et les cires synthétiques Fischer-Tropsch seront traitées simultanément car elles montrent, du fait de leur distribution en n-alcanes assez voisines, de grandes similitudes de comportement. Ces cires présentent toujours une distribution des proportions en n-alcanes d'allure gaussienne (de type normal) et le composé prédominant du mélange paraffinique est alors un n-alcane de longueur de chaîne intermédiaire. Seuls le nombre d'atomes de carbone moyen, la largeur (ou variance) de la distribution et le pourcentage de non n-alcanes varient d'une cire à l'autre.

2.1. Comportement structural à température ambiante

D'après les analyses structurales par diffraction électronique de Dorset (1995, 1997), ces mélanges n-paraffiniques cristallisent, aux basses températures, sous forme de solutions solides intermédiaires, et il y a très peu de différences structurales entre ces dernières et les solutions solides observées dans les systèmes binaires simples de n-alcanes. En effet, les structures cristallines de ces solides polydispersés sont de maille élémentaire orthorhombique rectangulaire tétramoléculaire, avec les axes moléculaires toujours perpendiculaires aux plans des couches lamellaires (Freund (1982), Retief (1983), Craig (1998), Dirand (1998), Chevallier (1999a)). Elles sont également isostructurales aux phases intermédiaires β'_n ou β''_n rencontrées dans les systèmes binaires et ternaires de n-alcanes, et donc respectivement de groupe d'espace $A2_1am$ (ou Aa) et $Pca2_1$ (Dorset (1995, 1997)). L'arrangement des n-alcanes dans les couches moléculaires est strictement identique à celui décrit pour les mélanges synthétiques n-aires modèles au paragraphe V.4 et schématisé sur la figure 18. Ainsi, en dépit du grand nombre de longueurs de chaîne, les n-alcanes arrivent néanmoins à s'associer en une unique structure lamellaire compacte stable, ce qui reste assez étonnant. Il est bien entendu que ces solutions solides se forment pour des mélanges contenant des distributions continues de n-alcanes de longueur de chaînes voisine, et on doit inévitablement s'attendre, dans le cas de discontinuités trop grandes des longueurs de chaîne, à des démixtions de phase avec apparition de plusieurs

périodicités d'empilement, de façon similaire au comportement des mélanges binaires et ternaires synthétiques.

La présence de lacunes au voisinage des surfaces lamellaires, liée à la disparité des chaînes, est de nouveau minimisée par les déplacements moléculaires longitudinaux des chaînes courtes, le repliement des chaînes plus longues et par le désordre conformationnel des groupements terminaux. Le désordre interne se retrouve donc confiné à l'interface lamellaire et les surfaces lamellaires conservent globalement leur planéité, autorisant ainsi un empilement compact des sous-mailles méthylènes et l'assemblage de couches successives. Par analogie avec la structure des mélanges synthétiques modèles décrite au paragraphe V.4, ce sont les n-alcanes majoritaires de la distribution, de nombre d'atomes de carbone intermédiaire dans les distributions de type normal, qui imposent leur distance interplanaire à l'épaisseur des couches moléculaires de la solution solide et contrôlent ainsi le réseau cristallin (Birdwell (1966)). De même, la remarque établie au paragraphe V.4 reste toujours valable, cette dernière stipulant que la période de l'empilement moléculaire des couches lamellaires de mélanges paraffiniques réels correspond à la longueur de chaîne d'un hypothétique n-alcane impair C_n dont le nombre d'atomes de carbone $\overline{n}_c$ est équivalent au nombre d'atomes de carbone moyen $\overline{n}$ du mélange n-aire, avec une valeur d'excès proche d'un atome de carbone (Craig (1998), Chevallier (1999a)). La dimension de l'espace interlamellaire augmentant avec le désordre moléculaire, il est alors fort probable que cette valeur d'excès aille de pair avec la complexité de la distribution en n-alcanes du mélange.

Les cires synthétiques Fischer-Tropsch présentent le même type d'assemblage lamellaire que les cires dérivées du pétrole, avec la distribution des défauts au voisinage de la surface lamellaire et l'empilement de couches moléculaires, parfaitement distinctes, en une structure cristalline orthorhombique (Retief (1983), Dorset (2000b)).

Mac Crorie (1974) et Dirand (1998) ont également mis en évidence, par diffraction des rayons X, l'apparition d'une unique structure lamellaire de maille élémentaire orthorhombique dans le cas de mélanges paraffiniques multiconstituants plus complexes comportant une fraction importante de constituants autres que des n-alcanes, à savoir plusieurs cires dentaires, mélanges de cires commerciales dérivées du pétrole et de cires d'abeille pour le premier (Mac Crorie (1974)) et un brut pétrolier lourd pour le second (Dirand (1998)). Dirand (1998) a ainsi détecté la coexistence de deux phases dans les dépôts solides d'un brut pétrolier lourd : une phase cristalline orthorhombique avec une seule périodicité d'empilement des couches moléculaires, identifiée par la présence des deux raies (hkl) caractéristiques aux grands angles et par une seule série de raies (00l) aux petits angles, superposée à une phase solide amorphe associée à la fraction non cristalline, visualisée, sur les diffractogrammes, par l'apparition d'un halo de diffusion assez intense aux grands angles. Une étude plus quantitative sur la caractérisation des fractions cristallines et amorphes demeure néanmoins très difficile : d'une part, le nombre et l'intensité des raies (00l) sont très faibles dans les solutions solides de ces mélanges multiconstituants complexes en raison du désordre moléculaire important le long de l'axe des chaînes, et d'autre part, la composition détaillée de ces mélanges reste souvent inconnue.

2.2. Comportement structural en température

Les cires paraffiniques présentent également un polymorphisme en température avec l'apparition des phases Rotators classiques, de structures orthorhombique et hexagonale, quelques degrés en dessous du point de fusion (Le Roux (1969a), Freund (1982), Srivastava (1993), Craig (1998), Chevallier (1999b)). Néanmoins, le comportement en fonction de la

température n'est pas identique pour toutes les cires et le nombre de modifications polymorphiques, fonction essentiellement de la température de fusion du mélange, conditionne les propriétés de ces cires paraffiniques commerciales (Freund (1982), Srivastava (1993), Chevallier (1999b)). Ainsi, Srivastava (1993) constate, pour des cires de bas poids moléculaire et de température de fusion inférieure à 60°C, l'existence de deux transitions solide/solide, avec l'apparition successive des deux phases Rotators β-RI(Fmmm) et α-RII(R $\bar{3}$ m). Pour des cires de haut poids moléculaire et de température de fusion supérieure à 75°C, le mélange n-paraffinique fond sans subir aucune transition de phase à l'état solide, alors que pour des cires de température de fusion intermédiaire entre 60 et 75°C, seul le passage vers la forme hexagonale est observé. Le domaine des phases Rotators augmente avec la disparité des longueurs de chaîne et le nombre de constituants du mélange et les températures des transitions solide/solide et de la fusion s'éloignent d'autant plus que le mélange est complexe (Freund (1982), Srivastava (1993)). La pluralité des longueurs de chaîne a pour corollaire une instabilité croissante des solutions solides, qui, couplée au désordre moléculaire, se traduit par des températures de transition des cires de plus en plus basses.

Des phénomènes de réorganisation et de ségrégation moléculaire, activés par des mécanismes diffusionnels, apparaissent dans les phases de hautes températures (Retief (1983), Craig (1998)). En effet, la mobilité des chaînes acquise dans les phases de hautes températures permet, par migration et diffusion moléculaire, la ségrégation des chaînes de longueur voisine afin de former des surfaces lamellaires thermodynamiquement plus favorables. En conséquence de cette ségrégation des chaînes, le désordre diminue, puisque les parties cristallines deviennent plus organisées, mais, en contrepartie, la quantité de phase amorphe augmente. En effet, lors des réarrangements moléculaires, une certaine partie des constituants est exclue des surfaces lamellaires, du fait de leur différence de longueur de chaîne, et se retrouve dans la phase amorphe, soit à la surface, soit au niveau des joints de grains, conduisant ainsi à une baisse de la cristallinité du mélange n-paraffinique global.

3. Comparaison entre les cires paraffiniques macrocristallines et les autres cires (microcristallines, minérales, végétales, animales ou de polyoléfines)

3.1. Au niveau thermodynamique et structural

Les cires dérivées du pétrole sont des mélanges complexes d'hydrocarbures saturés de haut poids moléculaire, qui se divisent en deux catégories : les cires macrocristallines paraffiniques, constituées principalement de n-alcanes dans la gamme C_{18}-C_{65}, et les cires microcristallines, de plus haut poids moléculaire, comprenant une certaine fraction de cycloalcanes et d'isoalcanes. Au niveau des thermogrammes, les cires microcristallines se distinguent des cires macrocristallines paraffiniques par un pic de fusion beaucoup plus large, et par l'absence de transition solide/solide précédant la fusion et donc de polymorphisme (Srivastava (1993)). Les figures de diffraction diffèrent également d'une cire à l'autre : les cires microcristallines sont faiblement cristallisées et aucune série de raies (00l), caractéristique d'une structure lamellaire, n'est observée ou observable aux petits angles (ces raies (00l) peuvent cependant exister et être masquées par la phase amorphe ou la taille trop petite des grains), alors qu'à contrario, les cires macrocristallines révèlent une série de raies (00l), traduisant ainsi une structure cristalline parfaitement lamellaire (Srivastava (1993)). Néanmoins, l'aspect assez large et diffus des raies (00l) et la superposition d'un halo de diffusion associé à la phase amorphe attestent d'une cristallinité partielle et la diffraction des rayons X devient alors une technique de détermination du degré de cristallinité de ces cires (Retief (1983), Craig (1998)).

D'après les analyses structurales, par diffraction électronique, réalisées par Dorset (1995, 1997, 1999, 2000a, 2000b) sur un grand nombre de cires d'origine très diverse (cires de pétrole, minérales, animales, végétales ou de polyéthylène), toutes ces cires cristallisent en une structure lamellaire, mais la présence de molécules étrangères au réseau cristallin, tels que des composés ramifiés ou oxygénés, perturbe l'empilement lamellaire et empêche une séparation correcte en couches et en plans terminaux. Ainsi, d'après les expériences de Dorset (1995, 1997, 1999, 2000a), les cires minérales dérivées de la lignite (cires végétales fossilisées) forment des cristaux lamellaires ordonnés, analogues à ceux des cires macrocristallines paraffiniques, avec une structure orthorhombique très proche de celle des n-alcanes purs impairs. Par contre, les cires animales (cires d'abeille), végétales ou issues du polyéthylène linéaire de bas poids moléculaire ne peuvent, bien que présentant une structure lamellaire de maille rectangulaire et de sous-maille orthorhombique, se séparer complètement en lamelles distinctes, ce qui aboutit alors à une structure cristalline « frustrée ». En effet, ce phénomène est associé à la présence de très longues molécules de diesters ou de composés ramifiés, qui s'accommodent difficilement avec les sous-mailles et se positionnent donc au voisinage des groupements terminaux. Ces composés atypiques traversent alors l'espace interlamellaire et interfèrent avec la couche voisine en formant une sorte de « pont », reliant les deux couches entre elles et empêchant ainsi l'empilement de couches indépendantes.

3.2. Au niveau de la forme des cristallites

Les cires se différencient également au niveau de la forme et de la taille des cristallites obtenus après cristallisation. En effet, les cires paraffiniques cristallisent sous trois géométries différentes et la forme de ces cristaux influence directement les propriétés mécaniques et rhéologiques des cires (facilité de mise en forme, de déparaffinisation, etc...). On peut ainsi rencontrer des cristaux de cire sous forme de plateaux, d'aiguilles ou d'agglomérats, les agglomérats étant des cristaux sous-développés de petite taille.

La configuration des cristallites est le résultat de deux facteurs prépondérants : les conditions ou la cinétique de cristallisation et la composition chimique de la cire (Birdwell (1966), Freund (1982)). En fait, chaque famille de composés chimiques, tels que les hydrocarbures aliphatiques, cycliques ou ramifiés, cristallise sous une forme préférentielle et leur proportion au sein de la cire va alors directement influencer la géométrie finale des cristaux de cire. Ainsi, les n-alcanes cristallisent sous forme de plateaux de très faible épaisseur (de l'ordre du micromètre), les hydrocarbures cycliques (oxygénés ou non) en aiguilles et les hydrocarbures ramifiés sous forme d'agglomérats. Les conditions de cristallisation déterminent non seulement la forme mais également la taille des cristallites : de fortes vitesses de cristallisation aboutissent à des cristaux de petites tailles, et de très fortes vitesses empêchent le développement et la croissance des cristaux, conduisant ainsi essentiellement à des cristaux peu développés de type agglomérat. La taille des cristaux de type plateau et aiguille est sensible à la cinétique de cristallisation, contrairement aux agglomérats (Freund (1982)).

En conséquence, les cires macrocristallines paraffiniques dérivées du pétrole, les cires Fischer-Tropsch, toutes deux très riches en n-alcanes, et les cires minérales cristallisent sous forme de plateaux de faible épaisseur. Les cires de pétrole microcristallines, les cires végétales, animales ou de polyoléfines se rencontrent sous forme d'aiguilles ou d'agglomérats, la géométrie des cristallites étant déterminée par les concentrations en hydrocarbures aliphatiques, cycliques et ramifiés de la cire naturelle (Birdwell (1966), Freund (1982), Srivastava (1993)). De fortes concentrations en isoalcane ou cycloalcane, de même que des impuretés asphalténiques ou

résineuses, inhibent la cristallisation des cires et aboutissent irrémédiablement à des aggrégats (Birdwell (1966), Srivastava (1993)).

3.3. Notion de cristallinité dans les cires

Le degré de cristallinité est défini comme la proportion de la phase cristallisée dans le système formé d'une phase cristallisée et d'une phase amorphe. La phase amorphe, généralement localisée à la surface ou au niveau des joints de grains, rassemble la majorité des constituants de la cire autres que les n-alcanes. La proportion de régions amorphes, du fait d'un assemblage beaucoup plus lâche et moins dense que dans les parties cristallines, détermine le caractère plastique de la cire et influence de manière considérable ses propriétés mécaniques et rhéologiques. Par conséquent, le comportement plastique est étroitement lié au taux de cristallinité, ainsi qu'à la densité du système. Ainsi, on peut utiliser la densité comme mesure directe du taux de cristallinité de la cire connaissant les variations du volume spécifique avec la cristallinité, variations déterminées par spectrométrie infra-rouge (Le Roux (1969a, 1969b)). Le taux de cristallinité peut également être obtenu par la technique de diffraction des rayons X en évaluant l'intensité, par des méthodes d'étalonnage, du halo de diffusion, proportionnelle à la quantité de phase amorphe présente (Retief (1983), Craig (1998)). Cependant, cette méthode de détermination de la cristallinité par la diffraction des rayons X est peu précise et sous-estime généralement la quantité de phase amorphe (influence de la taille des cristallites sur les intensités des raies), comme le montrent les conclusions de Retief (1983), obtenues en comparant les résultats des techniques de diffraction des rayons X et de spectrométrie infra-rouge. En fait, le taux de cristallinité sera préférentiellement évalué par des mesures dilatométriques ou rhéologiques, techniques beaucoup plus précises dans ce cas.

Le taux de cristallinité est fonction du pourcentage d'isoparaffines dans la cire, de l'histoire thermique de l'échantillon, de la disparité des longueurs de chaîne du mélange et finalement de la gamme de masses moléculaires des composés (Le Roux (1969a, 1969b), Craig (1998)). En effet, la cristallinité diminue avec l'augmentation du nombre de constituants et de la disparité de leur chaîne, en réponse à l'augmentation des vides moléculaires et du désordre autour de l'axe des chaînes.

Au taux de cristallinité, vient s'ajouter la température, qui favorise largement la déformation plastique. En effet, les phases Rotators de hautes températures, d'ailleurs dénommées phases plastiques, font apparaître des mécanismes de rotation moléculaire autour de l'axe des chaînes, des phénomènes de diffusion et de ségrégation des molécules, ainsi que des processus de glissement, au niveau des joints de grains, activés par la présence de plus petits cristallites et de la phase amorphe (Retief (1983)). Tous ces mouvements moléculaires intensifient le caractère fortement plastique de la cire avant la fusion.

VI. CONCLUSION

Ce premier chapitre a pour objectif de récapituler l'ensemble des résultats de la littérature en suivant une démarche méthodique partant de l'étude des n-alcanes purs, des mélanges synthétiques modèles binaires, ternaires et n-aires pour finalement aboutir aux mélanges paraffiniques réels. Cette étape, bien que fastidieuse, s'avère nécessaire en vue de la compréhension du comportement structural et thermodynamique des nombreux mélanges multiconstituants synthétiques ou réels, qui feront l'objet d'investigations détaillées au cours des chapitres suivants.

La partie bibliographique consacrée aux n-alcanes purs a mis en avant deux aptitudes caractéristiques de ces composés, influençant directement leurs propriétés physiques spécifiques : d'une part, une structure cristalline lamellaire, résultat de l'assemblage périodique de couches moléculaires compactes, ordonnées, maintenues entre elles par des forces intermoléculaires de natures différentes, et, d'autre part, un polymorphisme abondant en fonction de la température et du nombre d'atomes de carbone du n-alcane, généré respectivement par l'apparition de défauts structuraux intramoléculaires et par la modification des forces intermoléculaires gouvernant la cohésion du cristal.

L'étude relative aux mélanges multiparaffiniques synthétiques et réels a mis en lumière la récurrence des deux observations précédentes pour des mélanges de n-alcanes plus complexes, à savoir, une solution solide intermédiaire de structure lamellaire orthorhombique aux basses températures et un polymorphisme en fonction de la température quasiment omniprésent. Les constituants du mélange s'organisent alors en couches lamellaires compactes, avec une unique période d'empilement des molécules, par combinaison de plusieurs mouvements moléculaires de translation et de repliement des chaînes, destinés à minimiser les vides liés à la disparité des chaînes. Néanmoins, des phases cristallisées présentant soit, une décomposition en plusieurs solutions solides orthorhombiques intermédiaires de périodicité d'empilement différente, soit, une structure cristalline lamellaire « frustrée », peuvent apparaître dans le cas, respectivement, de mélanges paraffiniques avec une trop grande disparité des longueurs de chaîne ou de mélanges avec une proportion importante d'hydrocarbures non paraffiniques.

Les nombreux mélanges multiparaffiniques préparés dans le chapitre suivant auront ainsi pour finalité première de caractériser l'influence de la forme de la distribution des longueurs de chaîne des n-alcanes, du nombre et de la nature des constituants du mélange sur la disposition moléculaire au sein de la structure lamellaire et de confirmer ou d'infirmer la récurrence de l'arrangement lamellaire.

Chapitre II

Caractérisations thermodynamique et structurale de la cristallisation de mélanges multiparaffiniques synthétiques présentant une distribution exponentielle décroissante des longueurs de chaîne de n-alcanes

I. INTRODUCTION

Jusqu'à ce jour, les résultats de la littérature sur les mélanges multiparaffiniques se sont focalisés essentiellement sur deux axes de recherche principaux : d'une part, la caractérisation de systèmes synthétiques modèles de n-alcanes allant des binaires aux quinaires, et d'autre part, l'étude de mélanges réels complexes comme les cires animales, végétales, fossiles et industrielles (cires de pétrole, paraffines ou cires Fischer-Tropsch). Grâce à une démarche intellectuelle méthodique, c'est à la lumière des résultats obtenus sur les comportements des n-alcanes purs que l'on est parvenu à caractériser ceux des mélanges synthétiques à nombre de constituants limité tels que les systèmes binaires ou ternaires, et, de même, ces dernières conclusions ont rendu possible l'interprétation des observations dégagées de systèmes paraffiniques naturels beaucoup plus complexes.

L'étude de systèmes modèles, préparés par mélange de n-alcanes purs dans des proportions parfaitement définies, a été la réponse à deux préoccupations de finalités différentes. L'une, à visée plutôt fondamentale, consiste à cerner le comportement structural et thermodynamique des mélanges de composés à très longues chaînes, à enrichir les banques de données cristallographiques et thermodynamiques des systèmes organiques, et, in fine, à tester le potentiel de prédiction de la modélisation thermodynamique. L'autre s'inscrit comme remède à des problèmes industriels récurrents car cette étude, entretenue depuis de nombreuses années par l'industrie pétrolière, constitue un préalable indispensable pour espérer comprendre et modéliser à terme le comportement des n-alcanes dans les fluides pétroliers complexes. C'est dans cette dernière optique que les recherches sur les systèmes multiparaffiniques réels, d'origine naturelle ou industrielle, se sont par la suite développées en très grand nombre. En effet, les n-alcanes sont des composants importants du pétrole et de ses dérivés et leur présence influence les propriétés thermodynamiques, mécaniques et rhéologiques des produits pétroliers bruts ou finis, induisant alors des modifications gênantes de leur domaine d'application industrielle et d'importantes pertes financières lors de leur traitement ou de la commercialisation. Ainsi, les n-alcanes interviennent, lors du raffinage, dans les étapes d'exploitation, de transport et de production (en modifiant les propriétés de transport des bruts pétroliers par cristallisation à basses températures, ou basses pressions, dans les conduites ou dans les filtres avec l'obturation progressive de ces derniers), dans les processus de déparaffinage ou encore dans les phases de valorisation sélective de chaque sous-produit (mise en forme, viscosité, etc ...).

Il est alors aisé de comprendre l'enjeu industriel que représentent la caractérisation et la modélisation du comportement complexe non newtonien des fluides pétroliers en vue de maîtriser, de prédire et surtout de prévenir tous ces aléas de production. En conséquence, la suite de ce mémoire s'attachera donc essentiellement à cet objectif avec l'analyse du comportement structural et thermodynamique de cires dérivées du pétrole et de mélanges synthétiques préparés à partir d'un grand nombre de n-alcanes consécutifs dont la distribution copie celle des fractions paraffiniques observées, soit dans les bruts pétroliers et les gazoles, soit dans les cires pétrolières et les paraffines.

A l'heure actuelle, malgré la pléthore de résultats sur les systèmes paraffiniques, de nombreuses questions demeurent toujours en suspens à cause, essentiellement, de la pluridisciplinarité des études entreprises, souvent sans ligne de recherche commune, et de la complexité des phénomènes associés aux mélanges réels, composés de nombreuses familles chimiques autres que les n-alcanes avec un comportement et une influence généralement mal maîtrisés. L'étude bibliographique précédente a montré que les mélanges n-aires cristallisent sous forme d'une ou de plusieurs phases solides, de structure lamellaire, côtoyant une phase

amorphe non ordonnée dont la proportion relative détermine le taux de cristallinité du système. A ce stade, ces observations soulèvent plusieurs interrogations : au niveau de la fraction paraffinique, quelle est l'influence du nombre de constituants, de leur nombre d'atomes de carbone respectif et de la forme globale de la distribution des longueurs de chaîne sur la structure lamellaire et sur la répartition des molécules au sein de la ou des phases cristallisées ?, une modification des propriétés de la distribution en n-alcanes a-t-elle un impact flagrant sur la proportion et les caractéristiques de la phase amorphe, sur la structure globale de la cire et donc indirectement sur le degré de cristallinité de cette dernière ?, les non n-alcanes se localisent-ils exclusivement dans les zones amorphes ou parviennent-ils à s'insérer dans l'empilement lamellaire et dans ce cas, par quels mécanismes la stabilité de la ou des structures cristallisées est-elle conservée ?.

Bien que plusieurs auteurs s'y soient intéressés de près (Le Roux (1969a, 1969b), Retief (1983), Dorset (1995, 1997, 1999, 2000a, 2000b), Craig (1998)), les corrélations entre la composition complète des cires et leurs propriétés structurales ou thermodynamiques restent encore très floues voire mal interprétées. En effet, les observations issues des études réalisées sur les mélanges réels conservent généralement un aspect assez qualitatif car les compositions détaillées de ces cires et notamment de la fraction non paraffinique sont souvent inconnues et ne permettent pas d'établir des relations quantitatives fonctions des propriétés physiques de la cire. D'autre part, en ce qui concerne l'influence des paramètres de la fraction en n-alcanes sur la ou les phases cristallisées, il semble nécessaire de confirmer ou d'infirmer la validité de l'extrapolation des conclusions établies sur les systèmes synthétiques modèles binaires ou ternaires aux mélanges n-aires car les recherches sur les mélanges avec un nombre de constituants supérieur à cinq sont, jusqu'à présent, très rares.

Ainsi, toutes les recherches entreprises jusqu'alors sur les mélanges multiconstituants sont sources d'informations intéressantes et indispensables mais ne constituent qu'une première étape dans la compréhension totale des phénomènes gouvernant la cristallisation des cires ou des bruts pétroliers. L'objectif de ce présent chapitre ne sera pas de répondre à l'ensemble des questions précitées, ce qui ne pourrait être rendu possible que par la combinaison d'un grand nombre de techniques expérimentales, incompatible avec les moyens du laboratoire, mais plutôt d'apporter des informations sur l'influence des paramètres de la fraction paraffinique d'un fluide pétrolier sur le processus de cristallisation et, à terme, de permettre le choix du modèle thermodynamique et l'identification des solutés à prendre en compte dans celui-ci.

Dans la continuité des études menées très récemment au laboratoire sur l'influence de la forme de la distribution des concentrations en n-alcanes sur le comportement structural et thermodynamique de mélanges synthétiques et réels (Chevallier (2000a, 2000d)), les résultats suivants s'attacheront essentiellement à comprendre le rôle du nombre de constituants et de leur nombre d'atomes de carbone respectif, ou en d'autres termes, de la largeur de la distribution en n-alcanes et de son nombre d'atomes de carbone moyen, sur la cristallisation. Dans cette optique, notre étude s'est alors focalisée sur la détermination du comportement structural et thermodynamique d'un grand nombre de mélanges synthétiques dont la répartition des proportions en n-alcanes de type « exponentiel décroissant » reproduit celle rencontrée dans les bruts pétroliers. Le décrément logarithmique étant constant d'un mélange à l'autre, ces derniers se différencient uniquement par la largeur et le nombre d'atomes de carbone moyen de la distribution des n-alcanes.

II. INFLUENCE DE LA FORME DE LA DISTRIBUTION DES CONCENTRATIONS EN N-ALCANES - RECAPITULATIF DES RESULTATS ANTERIEURS

Avant d'aborder la présentation et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de cette étude, il est nécessaire de rappeler brièvement les conclusions mises en évidence très récemment au laboratoire, rappels nécessaires pour une bonne compréhension de la continuité des recherches entreprises. Jusqu'à présent, la plupart des cires commerciales ou industrielles (cires issues du déparaffinage du pétrole, cires Fischer-Tropsch) étudiées dans la littérature (Retief (1983), Craig (1998), Dirand (1998), Chevallier (1999a)) présente une distribution continue des concentrations en n-alcanes de type « normal » (cas a de la figure 20 ci-dessous). Cependant, les concentrations en n-alcanes dans les bruts pétroliers paraffiniques sont régulièrement décroissantes en fonction du nombre d'atomes de carbone (cas b). Ce paragraphe est donc consacré aux conclusions obtenues lors de l'étude de l'influence du profil de la distribution (normale ou exponentielle décroissante) sur l'état thermodynamique et structural des mélanges multiconstituants (Chevallier (2000d)).

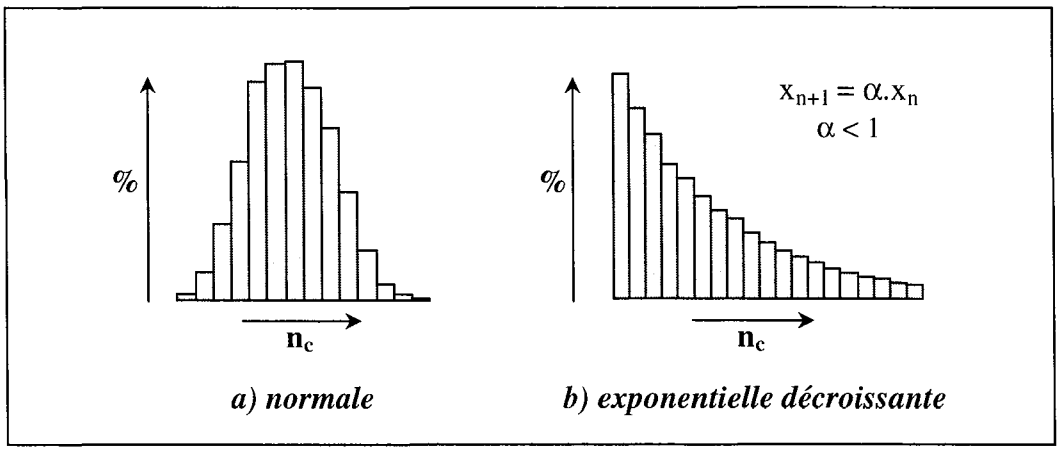


Figure 20 : Représentations schématiques des profils des deux types de distribution des concentrations en n-alcanes rencontrée dans les cires de pétrole et les bruts pétroliers paraffiniques

1. Mélanges paraffiniques à distribution « normale »

⇨ Systèmes réels

Les analyses structurales, réalisées par diffraction des rayons X, par Dirand (1998) et Chevallier (1999a) sur des cires commerciales issues du processus de déparaffinage du pétrole, contenant de 20 à 33 n-alcanes consécutifs allant du C_{20} au C_{52}, révèlent la cristallisation d'une unique solution solide de structure orthorhombique isostructurale aux phases intermédiaires ordonnées β' rencontrées dans les systèmes binaires ou ternaires (chapitre I, paragraphe V.1.3). En effet, une seule périodicité d'empilement des couches de molécules est observée. Selon le paramètre cristallographique c, celle-ci correspond à la longueur de chaîne d'un hypothétique n-alcane impair C_n, de structure orthorhombique et de nombre d'atomes de carbone n équivalent au nombre d'atomes de carbone moyen $\bar{n}$ du mélange, déterminé par analyse chromatographique, avec une valeur d'excès de l'ordre d'un atome de carbone (chapitre I, paragraphe V.4.3.). En fait,

dans ces mélanges à distribution normale, la structure cristalline et l'épaisseur des couches moléculaires de la solution solide sont imposées par les n-alcanes majoritaires de la distribution. Cette solution solide intermédiaire β' subit également des transitions solide/solide analogues à celles rencontrées dans les n-alcanes purs impairs, à savoir l'apparition des deux phases Rotators, de structure orthorhombique et hexagonale, au cours du chauffage (Chevallier (1999b)). Néanmoins, toutes les solutions solides intermédiaires ne présentent pas, successivement, les deux types de phase Rotator car certaines d'entre elles, de domaine de stabilité plus important, ne font apparaître que la transition vers la phase hexagonale puis la fusion. Des résultats similaires ont été mis en évidence par Retief (1983) et Craig (1998), dont les études portaient, respectivement, sur des cires paraffiniques synthétiques Fischer-Tropsch et sur des dépôts solides prélevés dans des gazoles réels. Il est à noter que, d'après l'ensemble des systèmes étudiés, le nombre de constituants du mélange (largeur de la distribution) ou leur nombre d'atomes de carbone respectif ne semblent pas provoquer une quelconque démixtion en phase solide et ne modifient que le paramètre cristallin c de la solution solide.

⇨ Systèmes synthétiques

Un mélange synthétique constitué de 17 n-alcanes consécutifs, avec des longueurs de chaîne allant du C_{20} au C_{36}, et, dont la distribution normale des concentrations en n-alcanes reproduit celle des cires pétrolières, a également été analysé par diffraction des rayons X (Chevallier (2000a)). Ce système synthétique cristallise en une seule solution solide orthorhombique β', de structure similaire à celle évoquée au paragraphe précédent. La fraction non paraffinique, présente dans les cires réelles, n'a visiblement aucune influence sur la structure cristalline des solutions solides et sur leur nombre. Cependant, il y a de fortes probabilités que celle-ci intervienne au niveau de la cohésion et de la cristallinité du mélange global.

2. Mélanges synthétiques à distribution « exponentielle décroissante »

Des analyses de diffraction des rayons X réalisées sur un échantillon solide synthétique, de distribution exponentielle décroissante allant du C_{18} au C_{36}, révèlent l'apparition, aux basses températures, de trois solutions solides de nombre d'atomes de carbone moyen $\overline{n}_c$ et donc de périodicité d'empilement différents (Chevallier (2000a, 2000d)). La distribution des concentrations molaires des n-alcanes consécutifs suit une loi de récurrence exponentielle décroissante de la forme $x_{n+1} = \alpha.x_n$, dont le coefficient α est fixé à 0,858 de sorte à représenter fidèlement les compositions en n-alcanes observées dans les bruts pétroliers paraffiniques. Ces trois solutions solides, de nombres d'atomes de carbone moyens $\overline{n}_c$ équivalents à 31,4, 28,6 et 22 à température ambiante (25°C), sont toutes trois de structure orthorhombique β' au terme de la cristallisation, mais ne présentent pas toutes le même comportement en fonction de la température. En effet, les deux phases solides les plus lourdes fondent sans ne subir aucune transformation solide/solide, alors que la plus légère fait apparaître les transitions vers les phases Rotators avant la fusion. Pour remarque, il est à noter que l'ordre d'apparition des solutions solides au cours de la cristallisation n'est pas fonction du nombre d'atomes de carbone moyen puisque la phase de nombre d'atomes de carbone moyen intermédiaire cristallise en dernière, après la phase la plus légère.

Cette démixtion à l'état solide s'explique facilement par le fait que, dans ce type de distribution exponentiellement décroissante, les chaînes les plus courtes, majoritaires dans le mélange, ne réussissent pas à s'associer aux chaînes les plus longues, par repliement de ces

dernières, car les n-alcanes lourds présentent une gamme très étendue de longueurs de chaîne pour des proportions globalement assez voisines. Trois périodicités d'empilement différentes des couches moléculaires sont alors nécessaires pour réussir à combiner toutes les longueurs de chaîne des molécules du mélange paraffinique et ainsi former des structures stables et denses.

Les conclusions tirées à partir des analyses compositionnelles, lors du suivi des équilibres liquide/solide au cours de la cristallisation de systèmes synthétiques dans des solvants organiques (décane ou éthylbenzène), réalisées par chromatographie en phase gazeuse des différentes phases séparées à l'équilibre, semblent indiquer également la formation d'au moins deux solutions solides et non d'une seule (Daridon (1996), Pauly (1998), Dauphin (1999)). Les systèmes paraffiniques étudiés sont des mélanges synthétiques constitués de 10 à 19 n-alcanes entre le C_{18} et le C_{36} avec une distribution exponentiellement décroissante des concentrations, de décrément logarithmique α fixé à 0,858. La tendance vers un milieu polyphasé à l'état solide se traduit par l'apparition, au niveau des courbes de dépôt, d'un point d'inflexion caractéristique d'un changement de régime au cours de la cristallisation, avec la formation successive d'au moins deux phases solides visualisables au refroidissement.

Tous ces résultats apportent de nombreuses informations intéressantes sur l'influence du profil de la distribution des concentrations en n-alcanes sur l'état structural final mais s'avèrent encore incomplets au niveau de la caractérisation du comportement thermodynamique et structural des mélanges paraffiniques à distribution exponentiellement décroissante, et soulèvent plusieurs questions : tous les mélanges à distribution exponentiellement décroissante sont-ils triphasés et présentent-ils les mêmes propriétés des phases solides ?, quels sont le ou les paramètres à modifier pour obtenir une unique solution solide ?, quelle est l'influence du nombre de constituants et de leur poids moléculaire sur le nombre, les propriétés des phases solides et le comportement structural au cours de la cristallisation ?. En effet, à ce jour, très peu de mélanges synthétiques à distribution exponentielle décroissante des proportions en n-alcanes ont été analysés structuralement et il paraît alors difficile de généraliser des lois de comportement en se focalisant sur une ou deux analyses. La suite de ce chapitre vise donc à remédier à ces lacunes en proposant une caractérisation structurale et thermodynamique d'un très grand nombre de mélanges synthétiques à distribution exponentielle décroissante des longueurs de chaîne en n-alcanes, en adoptant, pour ce faire, une démarche systématique et méthodique.

III. CARACTERISATIONS THERMODYNAMIQUE ET STRUCTURALE DE MELANGES N-AIRES SYNTHETIQUES A DISTRIBUTION EXPONENTIELLE DECROISSANTE ALLANT DU C_{22}-C_{36} AU C_{14}-C_{36}

1. Synthèse et composition des échantillons étudiés

Tous les échantillons solides analysés dans ce paragraphe sont préparés par mélange de n-alcanes purs consécutifs allant du n-tétradécane (C_{14}) au n-hexatriacontane (C_{36}). Les mélanges sont préparés par pesées successives des n-alcanes purs de manière à ce que les proportions molaires suivent, pour tous les échantillons, une loi de distribution de type « exponentiel décroissant » avec un décrément logarithmique α constant, fixé à 0,858. Tous les n-alcanes purs utilisés proviennent de la société Fluka avec un degré de pureté au minimum supérieur ou égal à 97 %, les impuretés étant généralement des n-alcanes homologues difficiles à séparer lors de la purification car de propriétés spécifiques similaires (les puretés des n-alcanes commerciaux utilisés sont récapitulées dans l'annexe 1). A température ambiante (20-21°C), les n-alcanes sont solides du C_{18} au C_{36} et liquides du C_{14} au C_{17}.

Neuf échantillons différents, constitués de 15 à 23 n-alcanes consécutifs avec la même loi de distribution des fractions molaires, ont été préparés. Chaque mélange se différencie du précédent par l'ajout d'un n-alcane plus léger à la coupe dans des proportions définies par la loi de récurrence exponentielle décroissante. Le protocole de préparation est relativement simple : les fractions molaires sont calculées grâce à la loi de récurrence puis, les masses respectives de chaque n-alcane constitutif du mélange sont déterminées ; le mélange est alors obtenu par pesées successives de chaque n-alcane pur en partant du plus lourd, en proportions infimes, vers le plus léger majoritaire, de manière à minimiser les erreurs de pesées sur les masses les plus petites. La balance utilisée pour la préparation est de type Sartorius A200S avec une précision de mesure de l'ordre du dixième de milligramme. Le mélange polycristallin est ensuite fondu, soigneusement homogénéisé puis refroidi jusqu'à la température ambiante, soit par trempe dans un bain d'azote ou de glace, soit par refroidissement naturel en le laissant reposer. Nous verrons, dans la suite de cette étude, que la vitesse de refroidissement n'a pas d'influence visible sur l'état final et sur la ségrégation des molécules en plusieurs phases cristallines. L'échantillon solide obtenu au terme de la préparation se présente sous la forme d'une cire blanchâtre, avec une viscosité fonction du nombre d'atomes de carbone moyen de la distribution (les n-alcanes légers, de points de fusion assez bas, ont tendance à abaisser la viscosité et la tenue du mélange). Une fois synthétisé et analysé structuralement et/ou thermodynamiquement, chaque mélange est stocké dans une pièce maintenue à une température approximativement constante (autour de 20°C) afin d'éviter toute modification structurale future de l'échantillon, que pourrait engendrer le stockage aux hautes températures. Une étude de l'influence du vieillissement de l'échantillon sur le nombre de solutions solides et sur l'état structural final sera également entreprise, dans le but de s'assurer de la stabilité et de l'équilibre thermodynamique de nos mélanges multiconstitués lors des premières analyses.

Quelques formules mathématiques employées au cours de la synthèse des échantillons sont rappelées ici à titre indicatif :

① **Loi de distribution des fractions molaires de type « exponentiel décroissant »**

$$x_{n+1} = \alpha . x_n \qquad \text{avec } \alpha = 0{,}858$$

② **Fractions molaires et masses respectives de chaque n-alcane**

$$x_n = \frac{\alpha^{n-n_{min}}}{\sum_{i=0}^{(n_{max}-n_{min})} \alpha^i} \quad \left(\sum_{n_{min}}^{n_{max}} x_n = 1 \right) \text{ et } m_n = m_o . x_n . \frac{(12{,}011.n + (2.n+2))}{\sum_{n_{min}}^{n_{max}} x_n .(12{,}011.n + (2.n+2))}$$

avec : x_n, la fraction molaire du n-alcane de nombre d'atomes de carbone n
m_n, la masse (g) du n-alcane de nombre d'atomes de carbone n
α, le décrément logarithmique de la loi de distribution exponentielle décroissante
n_{max}, le nombre d'atomes de carbone du n-alcane le plus long du mélange
n_{min}, le nombre d'atomes de carbone du n-alcane le plus court du mélange
m_o, la masse totale (g) du mélange final

③ **Nombre d'atomes de carbone moyen $\overline{n}$ et masse molaire moyenne $\overline{M}$ du mélange paraffinique**

$$\overline{n} = \sum_{n_{min}}^{n_{max}} x_n.n \qquad \text{et} \qquad \overline{M} = \sum_{n_{min}}^{n_{max}} x_n.(12{,}011.n + (2.n + 2))$$

2. Techniques expérimentales de caractérisation, exploitation des mesures

Les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail, pour la caractérisation de nos différents échantillons synthétiques, se résument à la diffraction des rayons X, pour l'analyse structurale, et à la calorimétrie, pour l'étude thermodynamique. Le principe de ces différentes techniques, l'appareillage, le déroulement et l'exploitation des mesures sont décrits dans les annexes TE1 et TE2 consacrées aux techniques expérimentales et situées à la fin de ce mémoire. Le tableau ci-dessous présente brièvement l'objectif et la nature des informations que l'on est en droit d'attendre des trois techniques expérimentales employées.

Technique	Appareillage	Objectif
Diffraction des rayons X		
Chambre photographique (annexe TE1)	Chambre Guinier de Wolff 4 Nonius	Etude structurale à température ambiante : identification des structures des phases cristallines en présence par analogie entre les clichés photographiques
Diffractomètre θ/2θ (annexe TE1)	Diffractomètre à compteur Geiger Müller avec platine goniométrique en position horizontale ou verticale	Etude structurale à température ambiante et en fonction de la température : détermination du nombre de phases cristallisées, des paramètres cristallins, de la composition et suivi des mécanismes de la cristallisation (ordre d'apparition des phases solides)
Calorimétrie Différentielle		
DSC avec utilisation en programmation linéaire de la température (annexe TE2)	Calorimètre Setaram DSC 111	Détermination des températures de transition et de fusion

La combinaison de ces trois techniques expérimentales permet de réunir de nombreuses informations qualitatives et quantitatives sur :

- le nombre de solutions solides cristallisées et leur proportion relative (phase majoritaire, minoritaire ou en proportion équivalente)

- leur structure respective et leurs paramètres cristallins
- les nombres d'atomes de carbone moyens des différentes solutions solides
- l'ordre d'apparition des phases cristallines et les transitions solide/solide subies par ces dernières au cours de la cristallisation
- l'évolution, en fonction de la température, des nombres d'atomes de carbone moyens de chaque phase cristallisée (une diminution ou une augmentation indiquent respectivement un enrichissement en n-alcanes plus légers et en n-alcanes plus lourds)
- les températures de transition et de fusion et leur cinétique de transformation
- par analyses structurale et thermodynamique conjointes, l'identification de tous les effets thermiques visibles sur les thermogrammes.

Les observations dégagées lors de l'analyse de nos échantillons synthétiques à distribution exponentielle décroissante, par ces trois techniques, porteront globalement sur :

- l'influence de la largeur de la distribution (nombre de constituants) et de sa composition sur le comportement structural au cours de la cristallisation
- l'influence du mode de préparation et du vieillissement de l'échantillon sur l'état final, à température ambiante.

3. Etude structurale à température ambiante des mélanges allant du C_{22}-C_{36} au C_{14}-C_{36}

3.1. Etude des échantillons sous forme de pastilles au diffractomètre à compteur

3.1.1. Mode opératoire pour la préparation des pastilles de paraffine

Pour mesurer avec une bonne précision la périodicité d'empilement des plans (002), reliée directement à l'épaisseur des couches moléculaires et au paramètre cristallographique c des phases cristallines de structure orthorhombique, il est nécessaire d'exalter l'intensité des raies (00l), localisées aux petits angles de diffraction, par orientation préférentielle. Ce phénomène d'orientation préférentielle des plans cristallographiques peut être obtenu en fondant l'échantillon solide à analyser à la surface de l'eau contenue dans un bécher placé dans une enceinte thermostatée (étuve à 90°C), sans porter à ébullition, puis en le laissant refroidir jusqu'à la température ambiante. Compte tenu de la densité des paraffines, inférieure à celle de l'eau, et de leur caractère hydrophobe, la cire fondue reste à la surface de l'eau et s'étale en une lame très mince. Lors de la cristallisation, les chaînes carbonées des molécules s'orientent, de part leur caractère hydrophobe qui tend à minimiser les surfaces de contact, perpendiculairement à la surface de l'eau, de sorte que les plans des méthyles terminaux sont parallèles à la surface de l'eau (dans le cas des phases orthorhombiques). Les intensités des raies (00l) sont alors exaltées lorsque l'on positionne la pastille en réflexion, de façon parallèle au faisceau incident de rayons X, car tous les plans (00l) sont en tangence avec le faisceau incident. Grâce à cette orientation préférentielle, les raies (00l) sont plus intenses donc plus nombreuses, d'où une meilleure précision lors de la lecture des positions angulaires, du calcul des distances interplanaires et des paramètres cristallins : au niveau du diffractogramme, la raie (002) devient ainsi la raie la plus intense alors qu'en l'absence d'orientation préférentielle, son intensité est de l'ordre de 30 % de celle de la raie (111+110) (qui est la plus intense). Sur nos diffractogrammes, les réflexions (hkl) ne sont pas toutes éteintes ce qui indique que l'orientation préférentielle des plans cristallographiques (00l) de nos pastilles de cire est imparfaite.

3.1.2. Obtention et exploitation des diffractogrammes, conditions opératoires

Le diffractomètre à compteur Geiger-Müller permet d'observer les raies apparaissant aux petits angles de diffraction (annexe TE1), caractéristiques de l'empilement des plans cristallographiques (00l) perpendiculaires aux axes moléculaires dans les structures orthorhombiques. Ces réflexions nous renseignent principalement sur le nombre de phases cristallisées et leur nombre d'atomes de carbone moyen respectif.

La pastille de paraffine est collée en position de réflexion, sur le trajet du faisceau incident, au milieu d'une tige de cuivre avec de la graisse à rodage (substance amorphe). La tige de cuivre, disposée verticalement au centre de la platine goniométrique et en tangence parfaite avec le faisceau incident, sert d'étalon interne à la manipulation, les positions angulaires et les distances interplanaires des raies du cuivre étant connues et tabulées avec précision (fichier ASTM). L'écart entre les valeurs mesurées et théoriques des positions angulaires caractéristiques du cuivre est ainsi appliqué à la correction de l'ensemble des angles relevés sur les diffractogrammes, afin de tenir compte des décalages du zéro de la platine goniométrique et de la position de l'échantillon lors de l'analyse. Une fois l'échantillon parfaitement positionné sur son support, on enregistre le diffractogramme papier à la température ambiante (20-21°C) à une vitesse angulaire de 0,5°/min, l'enregistrement complet du diffractogramme jusqu'aux raies du cuivre prenant alors une cinquantaine de minutes. L'anticathode utilisée pour la production des rayons X (se reporter à l'annexe TE1 pour le principe de la diffraction des rayons X) est une plaque de cuivre, générant ainsi un rayonnement incident de longueur d'onde $\lambda K_\alpha = 1{,}5404$ Å.

Au terme de l'enregistrement du diffractogramme, la collecte des positions angulaires de chaque raie observée aboutit à trois séries d'informations complémentaires :

① aux petits angles (0-6°), les différentes séries harmoniques de raies (00l) permettent de déterminer le nombre de phases cristallisées, leur paramètre cristallin c, leur nombre d'atomes de carbone moyen et leur proportion relative, l'intensité d'une série de raies (00l) étant proportionnelle à la concentration de cette phase au sein du mélange

② aux grands angles (10-12°, 15-21,5°), les raies (hkl) sont caractéristiques de la structure cristalline de la ou des phase(s) cristallisée(s) et le choix de deux raies (hkl) d'indexation pertinente ((200) et (020) ou (110)) autorise le calcul des paramètres cristallins a et b de la maille élémentaire

③ aux très grands angles (21,5-25,4°), les deux raies les plus intenses du cuivre apparaissent et leur position permette d'effectuer les corrections angulaires induites par le décalage de la position de l'échantillon par rapport au centre de la platine.

Nota Bene : La présence de liquide ou d'une substance amorphe au sein de la paraffine se matérialise par un halo de diffusion (« bosse ») dans le domaine angulaire 8-12°, d'intensité proportionnelle à la quantité de matière correspondante.

Pour une meilleure compréhension de l'exploitation à venir de nos résultats expérimentaux, il semble utile de rappeler brièvement quelques principes de calcul cristallographique :

➢ Calcul des distances interplanaires : utilisation de la loi de Bragg

$$2 \,.\, d_{hkl}\,(\text{Å}).\ \sin\theta\ (\text{rad}) = \lambda\ (\text{Å}) \quad (1) \qquad \text{avec } \lambda K_\alpha = 1{,}5404\ \text{Å}$$

Tous les angles associés aux différentes réflexions sont corrigés, lorsqu'il y a lieu, de l'écart $\Delta\theta_{Cu}$ entre les valeurs angulaires théoriques et observées des deux raies les plus intenses du cuivre, généralement l'étalon interne de toutes nos manipulations (raies (111) et (200), respectivement localisées à 21,65 et 25,22° d'angle avec I(111) = 2.I(200)).

➢ Calcul du paramètre cristallographique c de chaque solution solide, à partir des séries harmoniques de raies (00l)

Le grand paramètre cristallin c est moyenné sur l'ensemble des valeurs calculées pour chaque raie (00l) appartenant à une même série harmonique, à partir de la relation (2) suivante (cas d'une maille orthorhombique) :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \qquad (2) \qquad \Rightarrow \qquad c\,(\text{Å}) = l\,.\,d_{00l}\,(\text{Å})$$

Une autre méthode mathématique, minimisant les incertitudes de mesure, sera préférée à la moyenne des différentes valeurs, lors de l'évaluation du paramètre c. En effet, si l'on porte les valeurs paires successives de l'indice de Miller l en fonction de l'inverse de la distance interplanaire ($1/d_{00l}$) de chacune des raies (00l) d'une même série harmonique, on obtient une droite dont la pente représente directement le paramètre c. Il est à noter que, pour la détermination de l'équation de droite de type y = c.x, on oblige la droite à passer par l'origine et que dans le cas contraire, l'ordonnée à l'origine, de valeur très faible et souvent négligée, symbolise la dérive et l'imprécision de l'appareillage aux très petits angles ou en d'autres termes la déviation standard des valeurs (une fois la correction angulaire $\Delta\theta_{Cu}$ effectuée). Le nombre de solutions solides cristallisées, caractérisée chacune par son paramètre cristallographique c, est égal au nombre de séries harmoniques de raies (00l) observées.

➢ Calcul des paramètres cristallographiques a et b caractéristiques de la base de la maille élémentaire, à partir des raies (hkl)

Les paramètres cristallins a et b sont évalués, après détermination du paramètre c, à partir des positions angulaires des deux réflexions les plus intenses, caractéristiques de la structure orthorhombique, grâce à la relation (2) définie précédemment. Ces deux réflexions, situées entre 10 et 12°, sont indexées comme les sommes (110+111) et (020+021), car la sensibilité de détection de notre appareillage et la valeur relativement importante prise par le paramètre c rendent difficile la dissociation de ces couples de réflexions. Les interactions latérales entre les molécules étant indépendantes de la longueur moyenne des molécules, il est donc raisonnable d'admettre que les paramètres a et b restent constants d'une phase orthorhombique à l'autre.

➢ Calcul des nombres d'atomes de carbone moyens par chaîne de chaque phase cristallisée

Le nombre d'atomes de carbone moyen $\overline{n}_c$ d'une phase est déterminé à l'aide de la représentation linéaire du paramètre c en fonction du nombre d'atomes de carbone n_c, établie par Chevallier et al. (1999c, 2000a) pour les n-alcanes impairs de structure orthorhombique, en identifiant $\overline{n}_c$ à n_c dans la formule suivante :

$$c(\text{Å}) = 2{,}5448\,.\,\overline{n}_c + 3{,}7504 \qquad (3)$$

3.1.3. Présentation des résultats expérimentaux de l'étude structurale à température ambiante des mélanges allant du C_{22}-C_{36} au C_{14}-C_{36}

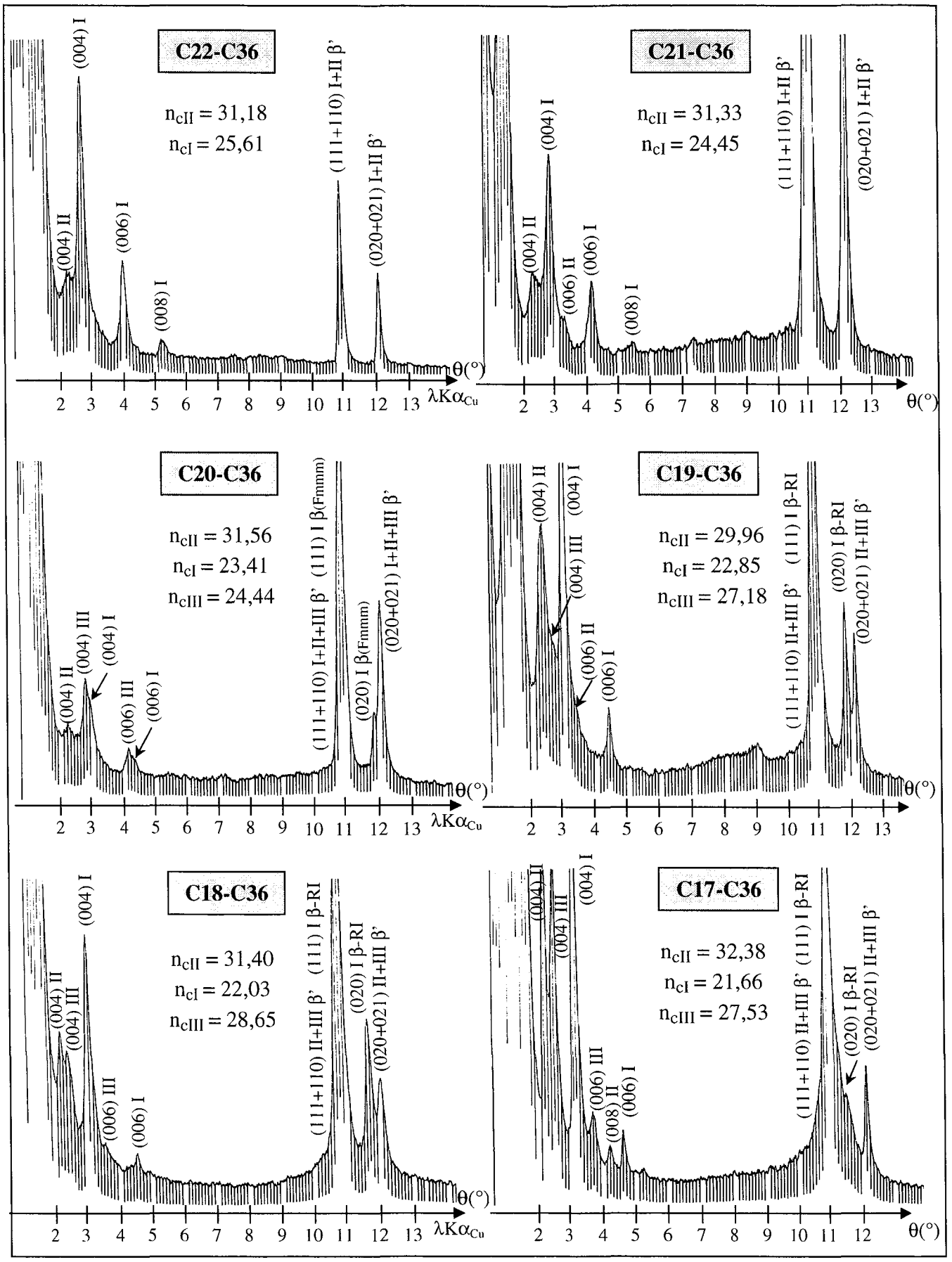


Figure 21 : Diffractogrammes des pastilles cristallisées avec orientation préférentielle des mélanges allant du C_{22}-C_{36} au C_{17}-C_{36}, enregistrés à température ambiante, montrant l'existence de plusieurs solutions solides (deux et trois)

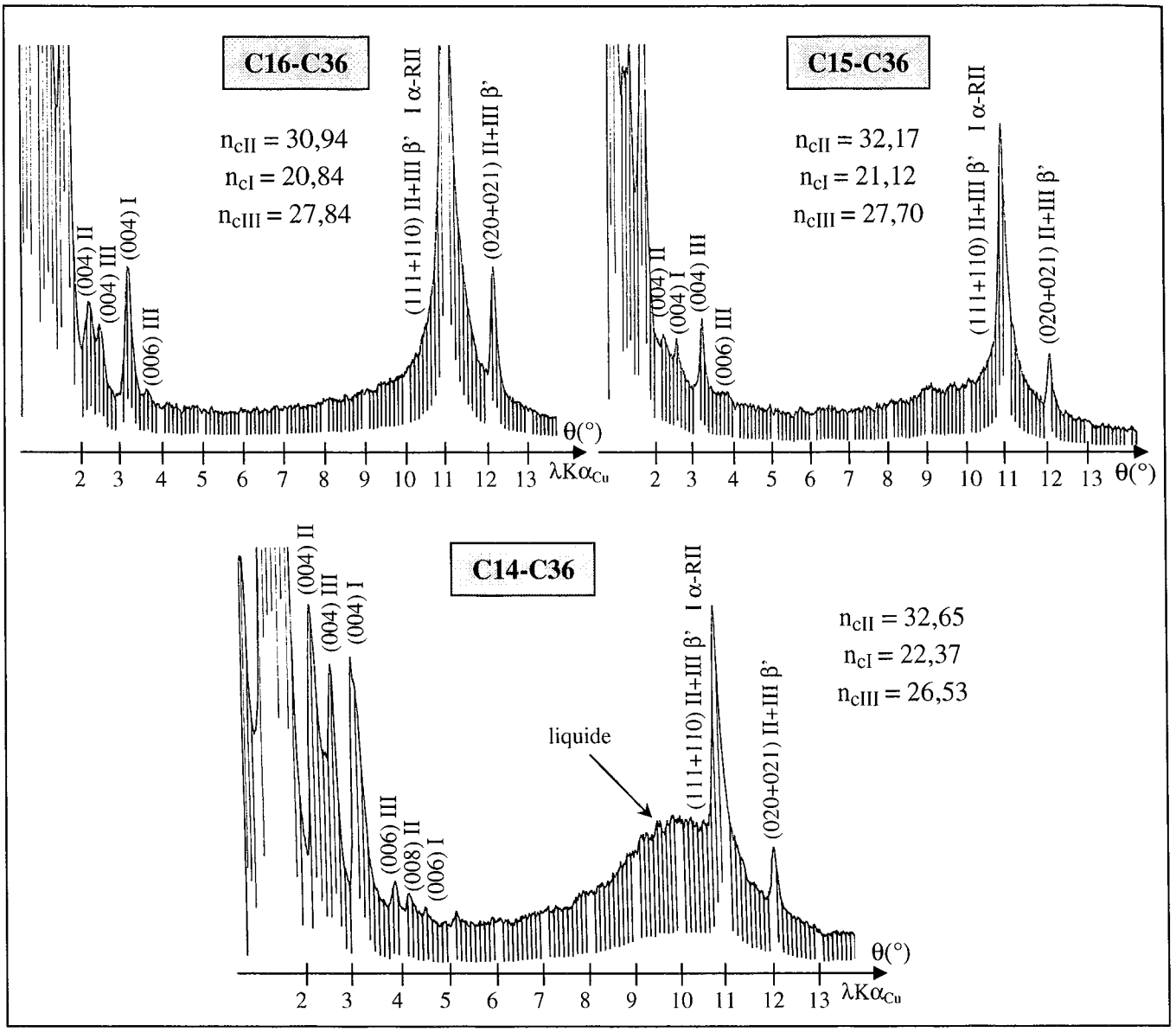


Figure 22 : Diffractogrammes des pastilles cristallisées avec orientation préférentielle des mélanges allant du C_{16}-C_{36} au C_{14}-C_{36}, enregistrés à température ambiante, montrant l'existence de plusieurs solutions solides (trois et quatre)

Les diffractogrammes enregistrés à température ambiante (20-21°C) pour chaque pastille de paraffine sont présentés sur les figures 21 et 22, avec pour informations : l'indexation de chaque réflexion, la phase à laquelle elle appartient et la structure cristalline observée pour les raies (hkl) caractéristiques. Les différentes phases sont indicées en fonction de leur ordre d'apparition au cours de la cristallisation (sur la base des observations structurales à venir) : phase I = première phase à apparaître au cours du refroidisssement. L'ensemble des tableaux de résultats regroupant les positions angulaires lues et corrigées, les distances interplanaires et les nombres d'atomes de carbone moyens calculés pour chaque phase (évalués par la méthode graphique du tracé de l = f ($1/d_{00l}$)) est rassemblé dans l'annexe 2.

La première observation que l'on peut dégager de l'analyse de ces diffractogrammes est que, à température ambiante, tous les mélanges sont dans un état solide cristallin polyphasé, avec un nombre de phases cristallisées qui augmente avec le nombre de n-alcanes du mélange. En effet,

ces profils de diffraction font clairement apparaître, aux petits angles, plusieurs séries harmoniques de raies (00l), ce qui révèle l'existence de plusieurs périodicités d'empilement des couches moléculaires et donc, la présence de plusieurs solutions solides ayant chacune son propre nombre d'atomes de carbone moyen. Ainsi, à température ambiante, le mélange est biphasé pour les deux distributions les plus courtes, à savoir C_{22}-C_{36} et C_{21}-C_{36} et devient triphasé à partir du C_{20}-C_{36} et pour tous les autres mélanges de distribution plus large.

Il est vrai qu'à ce stade de l'étude, on ne peut affirmer de façon catégorique le nombre de phases cristallisées, mais tous ces résultats sont présentés à la lumière des expérimentations futures, notamment les analyses réalisées à différentes températures au chauffage et au refroidissement. En l'occurrence, le suivi du comportement structural de ces mélanges au cours de la cristallisation, que nous présenterons dans la suite de ce mémoire, vient confirmer ces premières interprétations.

Par ailleurs, les études menées à différentes températures mettent en évidence un comportement singulier du mélange C_{20}-C_{36}. En effet, au cours de la cristallisation de ce dernier, on observe, après l'apparition d'une « phase légère » I et d'une phase lourde II, l'émergence et la disparition, sur quelques degrés, d'une troisième phase de nombre d'atomes de carbone moyen intermédiaire. Cette phase va devenir plus stable dans les mélanges de plus large distribution, à partir du C_{19}-C_{36}, avec un nombre d'atomes de carbone moyen pratiquement constant, de l'ordre de 27 atomes de carbone. Pour ce mélange C_{19}-C_{36}, l'émergence de cette nouvelle solution solide III est caractérisée, sur les diffractogrammes, par l'épaulement qui apparaît entre les raies (004) des deux premières phases (figure 21).

Pour la distribution la plus large C_{14}-C_{36}, l'intense halo de diffusion, visible dans le domaine angulaire 9-11° (figure 22), caractérise la présence de liquide piégé au sein du solide, tous les n-alcanes n'ayant pas encore cristallisés. Ainsi, il est donc fort probable que le système évolue, au cours de refroidissement, vers un mélange tétraphasé, avec l'apparition d'une quatrième phase de nombre d'atomes de carbone moyen intermédiaire, par analogie avec le comportement en cristallisation des mélanges triphasés précédents.

En résumé, à température ambiante, le système est biphasé pour les mélanges C_{22}-C_{36} et C_{21}-C_{36} et triphasé pour ceux allant du C_{20}-C_{36} au C_{15}-C_{36}, la distribution C_{14}-C_{36} n'étant pas complètement solidifiée, elle présente trois phases solides et une phase liquide. Le nombre de solutions solides cristallisées allant de pair avec le nombre de constituants du mélange, on est alors en droit de se demander quelle relation existe t-il entre le nombre de phases, leur évolution structurale et compositionnelle et l'étendue de la distribution en n-alcanes ?. Afin de répondre à cette interrogation, le tableau de synthèse suivant (tableau 1) rassemble l'ensemble des résultats pertinents fournis par les différents diffractogrammes et permet leur comparaison d'une distribution à l'autre.

☞ *Variations des nombres d'atomes de carbone moyens $\overline{n}_c$ (ou paramètres c) de chaque solution solide en fonction de l'étendue de la distribution*

Le tableau suivant récapitule le paramètre cristallographique c, le nombre d'atomes de carbone moyen et la structure de chacune des solutions solides constituant le système cristallin polyphasé, avec, à titre indicatif, les caractéristiques de la distribution en n-alcanes (nombre de n-alcanes, nombre d'atomes de carbone moyen théorique).

Mélanges	22-36	21-36	20-36	19-36	18-36	17-36	16-36	15-36	14-36
Nombre de n-alcanes	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Nombre de phases cristallisées	2	2	3	3	3	3	3	3	3
$\bar{n}$ théorique	26,37	25,53	24,68	23,82	22,95	22,06	21,16	20,26	19,34
Phase solide lourde II									
c(Å)	83,09	83,65	84,07	80,00	83,67	86,15	82,49	85,61	86,83
$\bar{n}_c$	**31,18**	**31,33**	**31,56**	**29,96**	**31,40**	**32,38**	**30,94**	**32,17**	**32,65**
structure	β'	β'	β'	β'	β'	β'	β'	β'	β'
Phase solide légère I									
c(Å)	68,93	65,97	63,32	61,90	59,80	58,88	56,78	57,50	60,69
$\bar{n}_c$	**25,61**	**24,45**	**23,41**	**22,85**	**22,03**	**21,66**	**20,84**	**21,12**	**22,37**
structure	β'	β'	β'+β-RI	β-RI	β-RI	β-RI	β-RI+α-RII	α-RII	α-RII
Phase solide intermédiaire III									
c(Å)	–	–	65,94	72,91	76,66	73,80	74,59	74,25	71,26
$\bar{n}_c$	–	–	**24,44**	**27,18**	**28,65**	**27,53**	**27,84**	**27,70**	**26,53**
structure	–	–	β'	β'	β'	β'	β'	β'	β'

Tableau 1 : Evolution du nombre de solutions solides cristallisées, de leur nombre d'atomes de carbone moyen respectif et de leur structure en fonction de l'étendue de la distribution en n-alcanes

L'évolution des nombres d'atomes de carbone moyens $\bar{n}_c$ de chaque solution solide est portée, sur la figure 23, en fonction du nombre de n-alcanes du mélange, afin de mieux visualiser les phénomènes caractéristiques.

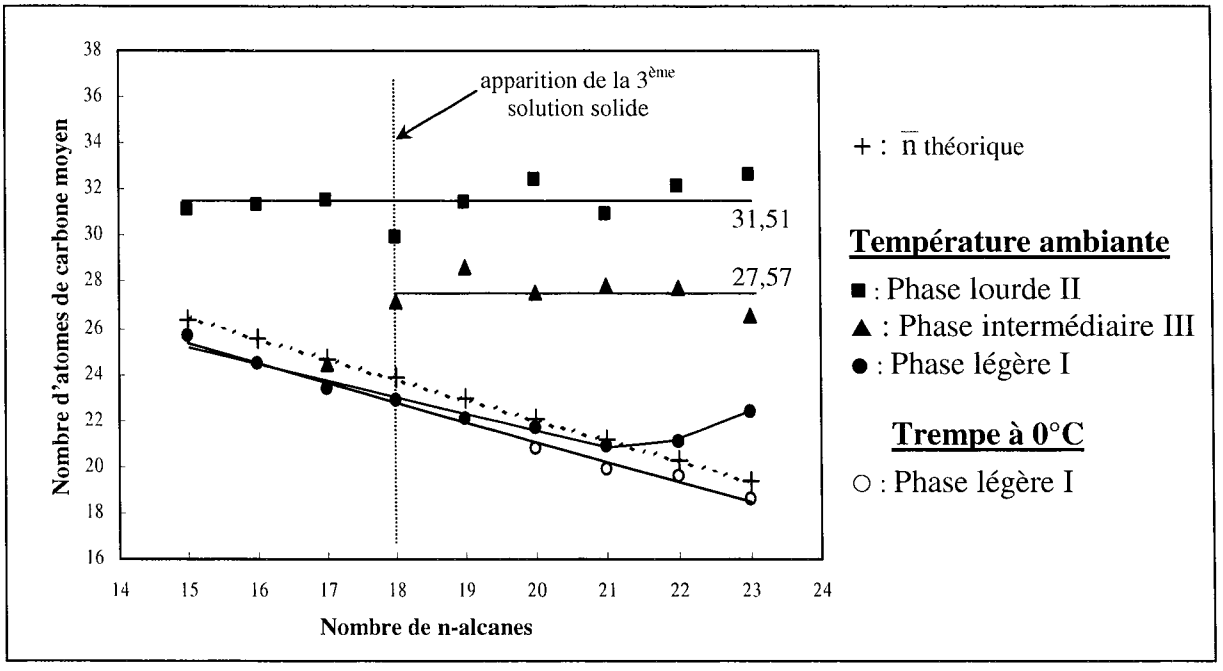


Figure 23 : Evolution des nombres d'atomes de carbone moyens de chaque phase en fonction du nombre de n-alcanes constitutifs de la distribution

Ainsi, au vu de ce graphique, on constate que le nombre d'atomes de carbone moyen $\bar{n}_c$ de la phase la plus légère I diminue linéairement lors de l'ajout successif d'un n-alcane plus léger à la distribution. Néanmoins, deux exceptions à cette variation décroissante linéaire apparaissent dans le cas des deux mélanges C_{15}-C_{36} et C_{14}-C_{36}, qui s'écartent de cette évolution avec des valeurs supérieures. En effet, ce comportement singulier peut s'expliquer par le fait que la cristallisation de cette phase n'est pas terminée, les n-alcanes les plus légers restant dans la phase liquide, et la fin de ce processus de cristallisation intervient à des températures d'autant plus basses que la composition globale de la distribution paraffinique se trouve déplacée vers les n-alcanes de bas poids moléculaire. Cette interprétation implique l'existence d'une phase liquide au sein du mélange C_{15}-C_{36}, ce qui est difficilement prévisible au niveau du diffractogramme, contrairement au mélange C_{14}-C_{36}, compte tenu probablement de la faible quantité de liquide piégé entre les cristallites solides et du manque de sensibilité de notre technique expérimentale. Une analyse du mélange C_{15}-C_{36} au microscope optique à lumière polarisée ne nous a pas non plus permis de détecter la présence de liquide.

Afin de mieux cerner le comportement en cristallisation des mélanges solides en équilibre avec le liquide, notamment au niveau de l'évolution du nombre de solutions solides cristallines observables et du nombre d'atomes de carbone moyen de la phase la plus légère, nous avons fait subir à nos pastilles une trempe à 0°C. Pour ce faire, nous disposons les pastilles sur un porte-échantillon à température programmable, préalablement refroidi et stabilisé à 0°C. Cette trempe nous donne ainsi une idée sur l'évolution du système après cristallisation complète du liquide restant. Deux observations essentielles se dégagent des diffractogrammes enregistrés après trempe des pastilles :

- la phase la plus légère I voit son nombre d'atomes de carbone moyen diminuer (par comparaison avec celui calculé à température ambiante) d'autant plus que la distribution en n-alcanes est large et le système riche en liquide à la température ambiante : les valeurs de ces nombres d'atomes de carbone moyens, reportées sur la figure 23, s'inscrivent désormais dans la continuité de l'évolution linéaire précédemment évoquée,
- l'apparition d'une quatrième phase, de nombre d'atomes de carbone moyen intermédiaire (voisin de 23 atomes de carbone), se confirme pour la distribution C_{14}-C_{36} la plus large.

Au final, on constate que les variations du nombre d'atomes de carbone moyen de la phase légère sont ainsi étroitement liées à celles de la composition du mélange ($\bar{n}_{\text{théorique}}$) car elles suivent toutes deux des droites parfaitement parallèles, de pente équivalente à 0,8 atomes de carbone (figure 23).

En ce qui concernent la phase intermédiaire et la phase lourde, on ne peut dégager aucune loi de variation remarquable pour leur nombre d'atomes de carbone moyen mais plutôt, une dispersion autour d'une valeur moyenne : 31,51 atomes de carbone pour la phase lourde et 27,57 atomes de carbone pour la phase intermédiaire. Les compositions de ces phases ne sont donc pas affectées par l'extension de la distribution en n-alcanes. Cependant, on note une légère variation du nombre d'atomes de carbone moyen de ces phases lorsqu'une nouvelle solution solide apparaît, ce qui traduit bien une redistribution des concentrations en n-alcanes dans les phases les plus lourdes. Ainsi, lors de l'émergence de la troisième solution solide dans le mélange C_{19}-C_{36}, le nombre d'atomes de carbone moyen de la phase lourde chute de 31,56 à 29,96 atomes de carbone (-1,6), et la diminution de 27,70 à 26,53 atomes de carbone (-1,17) de la phase intermédiaire dans le mélange C_{14}-C_{36} permet d'envisager l'apparition d'une quatrième phase intermédiaire en nombre d'atomes de carbone aux plus basses températures. Ces dernières

remarques sont néanmoins à relativiser compte tenu de la dispersion de nos données expérimentales et de la précision associée au calcul des nombres d'atomes de carbone moyens.

En résumé, l'extension de la distribution en n-alcanes de ces mélanges n-paraffiniques et l'enrichissement en n-alcanes plus légers affectent essentiellement la solution solide la plus légère et ne perturbent pas les phases les plus lourdes.

☞ ***Evolution des structures cristallines des solutions solides n-paraffiniques en fonction de l'étendue de la distribution***

Les changements de structure sont, de toute évidence, étroitement corrélés au nombre d'atomes de carbone moyen de chaque phase, car les températures de transition solide/solide sont fonctions du nombre d'atomes de carbone par molécule, comme on l'a déjà explicité lors du paragraphe consacré au polymorphisme des n-alcanes purs (chapitre I, paragraphe IV.2.6.).

Au regard des valeurs assez élevées prises par les nombres d'atomes de carbone moyens des phases lourdes et intermédiaires et de leur invariance quelle que soit la distribution, ces solutions solides cristallines conservent une structure de symétrie orthorhombique β' pour tous les mélanges étudiés. L'identification de cette structure orthorhombique β' se fait par l'apparition des deux raies caractéristiques (111+110) et (020+021) (figures 21 et 22), indexées par analogie avec la structure des n-alcanes purs impairs et des phases intermédiaires des systèmes modèles binaires et ternaires de n-alcanes, décrite dans le chapitre I.

A contrario, la structure de la phase légère évolue graduellement de la symétrie orthorhombique (β') pour les distributions les plus étroites à la symétrie rhomboédrique (Rotator α-RII) pour les distributions les plus larges, en passant par la structure intermédiaire orthorhombique Rotator β-RI (figures 21 et 22). Cette variation structurale, à température ambiante, est à mettre en parallèle avec la diminution linéaire du nombre d'atomes de carbone moyen de cette phase et donc des températures de transition solide/solide. La phase orthorhombique désordonnée $\beta_{(Fmmm)}$ apparaît (au travers d'un domaine biphasé $\beta'/\beta_{(Fmmm)}$) à partir du mélange C_{20}-C_{36} et se caractérise, sur les diffractogrammes, par l'émergence d'une nouvelle raie (020). Le déplacement progressif de cette nouvelle raie vers les petits angles, à partir de la distribution C_{19}-C_{36}, marque l'apparition de la phase Rotator β-RI$_{(Fmmm)}$. La structure hexagonale Rotator α-RII$_{(R\bar{3}m)}$, mise en évidence par la superposition de la raie mobile (020) et de la raie la plus intense (111+110), est observée à partir de la distribution C_{16}-C_{36}. Les phases légères de ces deux mélanges C_{20}-C_{36} et C_{16}-C_{36} présentent un équilibre entre deux structures, respectivement $\beta'/\beta_{(Fmmm)}$ et β-RI$_{(Fmmm)}$/α-RII$_{(R\bar{3}m)}$, alors que toutes celles des autres mélanges sont de structure monophasée. Il est à noter que la solution solide légère est souvent en proportions majoritaires par rapport aux deux autres phases, ce qui s'explique compte tenu du fait que les n-alcanes les plus courts sont majoritaires dans ces distributions exponentiellement décroissantes.

☞ ***Variations des paramètres cristallins a et b de chaque solution solide en fonction de l'étendue de la distribution***

Hormis lors des transitions structurales de la phase légère, toutes les solutions solides cristallisent dans une structure de même symétrie orthorhombique β', de même sous-maille orthorhombique et donc de même paramètres a et b. En fait, la seule différence structurale entre

ces différentes phases solides réside dans l'épaisseur des couches moléculaires et donc dans la valeur du grand paramètre cristallin c (direction des axes des chaînes). L'invariance des paramètres cristallographiques a et b se traduit par la superposition des réflexions d'indice (hk0) de chaque phase, notamment les raies (020+021) et (110+111), si bien que l'on n'observe que les deux réflexions caractéristiques de la structure orthorhombique même si le mélange est polyphasé. D'ailleurs, les résultats expérimentaux, détaillés dans l'annexe 2, ne révèlent aucune variation notable de ces paramètres a et b d'une distribution à l'autre. Ces deux paramètres sont dispersés autour d'une valeur moyenne, estimée à 4,964 Å pour le paramètre a et à 7,445 Å pour le paramètre b. Ces valeurs sont ainsi comparables à celles observées dans les n-alcanes purs de structure orthorhombique. Néanmoins, ces remarques ne sont valables que pour les structures orthorhombiques β' car les paramètres cristallins a et b varient dès lors qu'apparaissent les phases désordonnées : dans le domaine d'existence de la structure Rotator β-RI(Fmmm), le rapport b/a évolue avec la température, ce qui se traduit par le déplacement de la raie caractéristique (020) vers les plus petits angles.

3.1.4. Conclusion

L'analyse structurale menée à température ambiante sur des mélanges synthétiques, de distribution exponentielle décroissante, nous a permis de caractériser les différentes phases solides et de les dénombrer. Ainsi, pour une meilleure compréhension et pour une bonne représentation thermodynamique des mécanismes de cristallisation, il faut prendre en compte les résultats suivants :

① Le nombre de solutions solides cristallisées augmente graduellement lorsque l'on élargit la distribution par ajout d'un n-alcane plus léger. Hormis la phase solide légère qui peut passer d'un état ordonné à un état désordonné en s'allégeant, toutes les autres phases présentent une structure ordonnée orthorhombique (β').

② D'une distribution à l'autre, seuls la structure et le nombre d'atomes de carbone moyen de la phase la plus légère varient. Les autres phases, plus lourdes, voient leurs propriétés structurales inchangées. L'ajout d'un n-alcane plus court influence uniquement la phase la plus légère (majoritaire en proportions) dont la structure est étroitement liée à l'évolution de la composition globale du mélange. Cette observation sous-tend alors une nouvelle question : l'ajout d'un n-alcane plus lourd produirait-il un effet similaire sur la phase la plus lourde ?.

③ Le fait d'ajouter un n-alcane pair ou impair à la distribution, pourtant de symétrie moléculaire différente, ne provoque aucune discontinuité dans les structures observées.

Nota Bene : Des mesures de reproductibilité des analyses structurales, à température ambiante, au goniomètre à compteur, ont été entreprises sur plusieurs échantillons. Toutes révèlent la fiabilité des résultats proposés, les réflexions caractéristiques et leur position angulaire étant strictement similaire d'une expérimentation à l'autre (seules les intensités relatives peuvent éventuellement varier suivant la disposition de la pastille de cire, la position en réflexion parfaite étant difficilement reproductible).

3.2. Etude des échantillons en poudre en chambre photographique

En parallèle des analyses réalisées au diffractomètre à compteur sur des pastilles de paraffine, des expériences en chambre photographique Guinier de Wolff ont été menées, à température

ambiante, sur l'ensemble de nos mélanges synthétiques réduits en poudre. Cette technique de diffraction, décrite dans l'annexe TE1, permet d'observer toutes les raies de diffraction, même celles de faible intensité, grâce à des temps d'exposition suffisamment longs pour les révéler sur un film d'une sensibilité adéquate. Elle offre également une meilleure séparation des raies grâce à leur finesse. Cependant, le fond continu généré par le faisceau incident masque les raies de diffraction situées vers les petits angles, notamment les raies (00l).

La caractérisation structurale complète de nos mélanges impose donc inévitablement la mise en œuvre de ces deux techniques : le diffractogramme nous renseigne principalement sur le nombre de solutions solides cristallines et leur composition respective ($\bar{n}_c$), alors que les clichés photographiques nous informent sur la structure de chacune de ces phases. Ainsi, au cours de l'analyse des diffractogrammes enregistrés à température ambiante, on a affirmé précipitamment que les solutions solides étaient de structure orthorhombique β', or, c'est à la lumière des résultats obtenus sur les clichés photographiques que l'on peut parvenir à cette conclusion : les deux réflexions (hkl) observables sur les diffractogrammes entre 10 et 12° ne sont associées qu'à la symétrie orthorhombique et ce sont les raies situées vers 21° qui permettent de différencier les deux phases orthorhombiques β' et β''. Cette différence se remarque par une démultiplication de ces raies, or, ce phénomène, difficilement visible sur un diffractogramme, devient beaucoup plus net sur les clichés photographiques. A ce stade de l'étude structurale, on peut alors uniquement certifier que toutes nos solutions solides sont de symétrie orthorhombique, car seule l'obtention des clichés photographiques permet l'identification de la structure de nos différentes solutions solides (toutes les phases cristallisées ne sont pas forcément isostructurales et on peut, éventuellement, avoir des mélanges de structure β' ou β''au sein de nos systèmes paraffiniques).

Les analyses en chambre photographique sont menées sur des échantillons solides, réduits en poudre, puis répartis dans les fenêtres du porte-échantillon en aluminium. Le temps d'exposition des films est fixé à 24 heures et l'analyse se fait à température ambiante (23°C), avec un rayonnement incident analogue à celui utilisé avec le goniomètre à compteur (anticathode au cuivre). Le décalage du zéro de la chambre est corrigé, en utilisant dans l'une des fenêtres du porte-échantillon, une très fine poudre d'or dont les positions angulaires des raies caractéristiques sont tabulées avec précision dans les fichiers ASTM.

L'ensemble des clichés photographiques de nos mélanges synthétiques est présenté sur la figure 24, en comparaison avec ceux de deux mélanges binaires de n-alcanes de structures β' et β''. La structure β' se caractérise par 2 raies intenses (quasiment superposées) vers 21°, tandis que la structure β'' se matérialise par 3 raies, les deux raies plus intenses encadrant une raie intermédiaire plus fine

Par comparaison des positions et des intensités des raies situées vers 21° entre les clichés des deux mélanges binaires de structures orthorhombiques β' et β'' et ceux de nos mélanges n-aires, on en déduit aisément que toutes les solutions solides des mélanges polyphasés cristallisent, à température ambiante, dans la structure de symétrie orthorhombique β' (hormis la phase légère qui peut être dans une structure désordonnée Rotator). Ces clichés nous permettent également de confirmer les transitions de la phase la plus légère vers les deux structures désordonnées Rotators : l'émergence puis le déplacement vers les petits angles d'une nouvelle raie intermédiaire marque l'apparition de la structure Rotator orthorhombique β-RI ; la disparition de cette raie mobile avec la raie la plus intense, en donnant naissance à une raie large et diffuse, caractérise la transition vers la structure Rotator hexagonale α-RII. Quelques raies (00l) sont visibles aux petits angles mais le fond continu intense généré par la diffusion du faisceau incident empêche leur exploitation et le dénombrement du nombre de séries harmoniques de raies (00l).

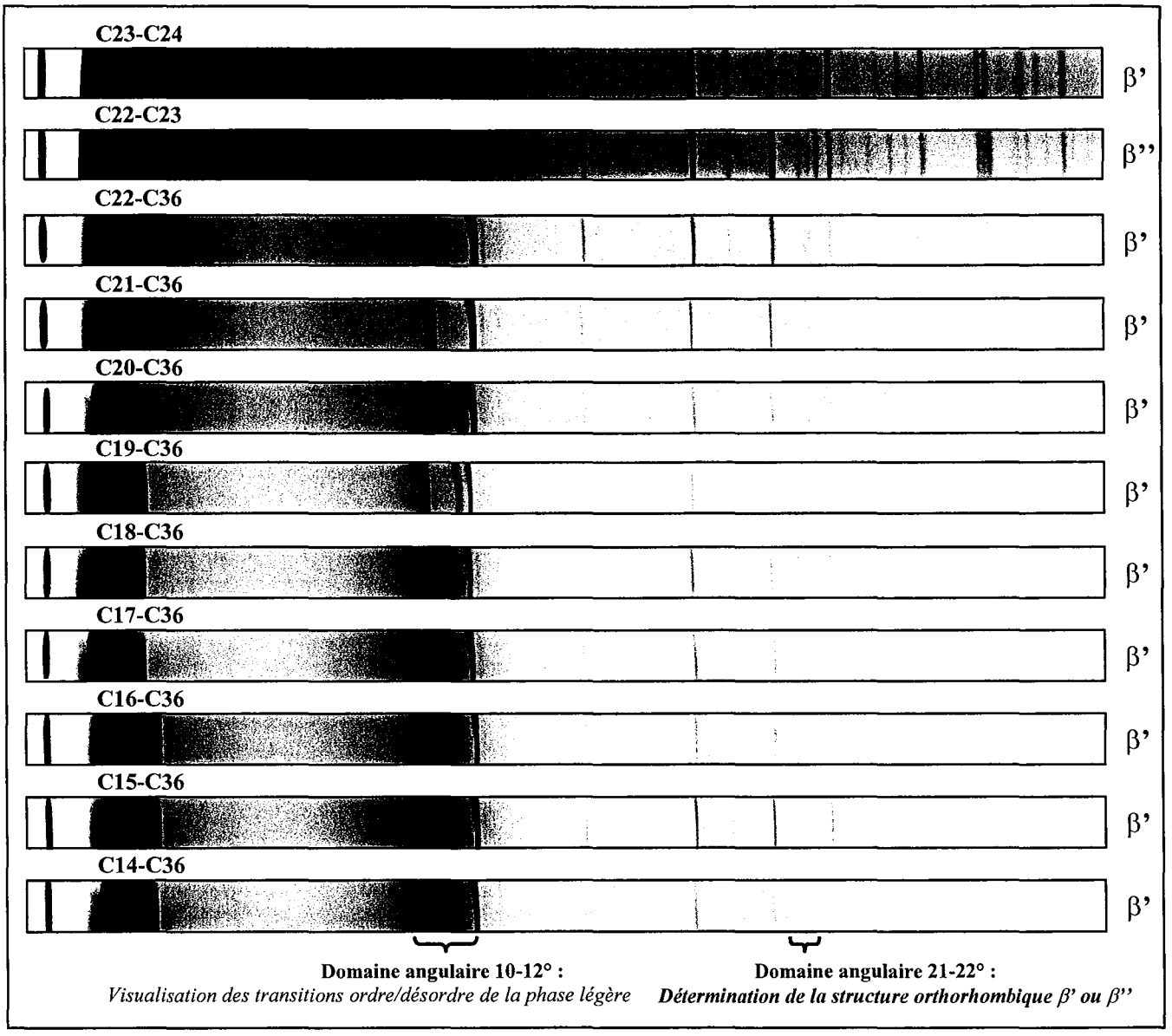


Figure 24 : Clichés photographiques des échantillons synthétiques allant du C_{22}-C_{36} au C_{14}-C_{36}, et de deux mélanges binaires de structure orthorhombique β' et β'' pour l'identification structurale (rayonnement $\lambda K\alpha_{Cu}$)

3.3. Influence du mode de préparation des échantillons

Etant donné la diversité des méthodes de préparation des échantillons analysés par diffraction des rayons X :

- obtention des pastilles minces, par fusion et refroidissement long à la surface de l'eau
- préparation d'échantillons massifs par fusion et refroidissement dans un creuset
- broyage d'échantillons massifs pour obtenir une poudre fine
- broyage après trempe du liquide dans de l'azote liquide,

il est donc impératif de s'assurer que ces modes de préparation n'altèrent pas les résultats des analyses structurales. Les résultats des analyses structurales réalisées, à température ambiante, sur des échantillons massifs et sur des poudres sont présentés sur la figure 25 et sont à comparer avec ceux obtenus sur des pastilles, décrits précédemment.

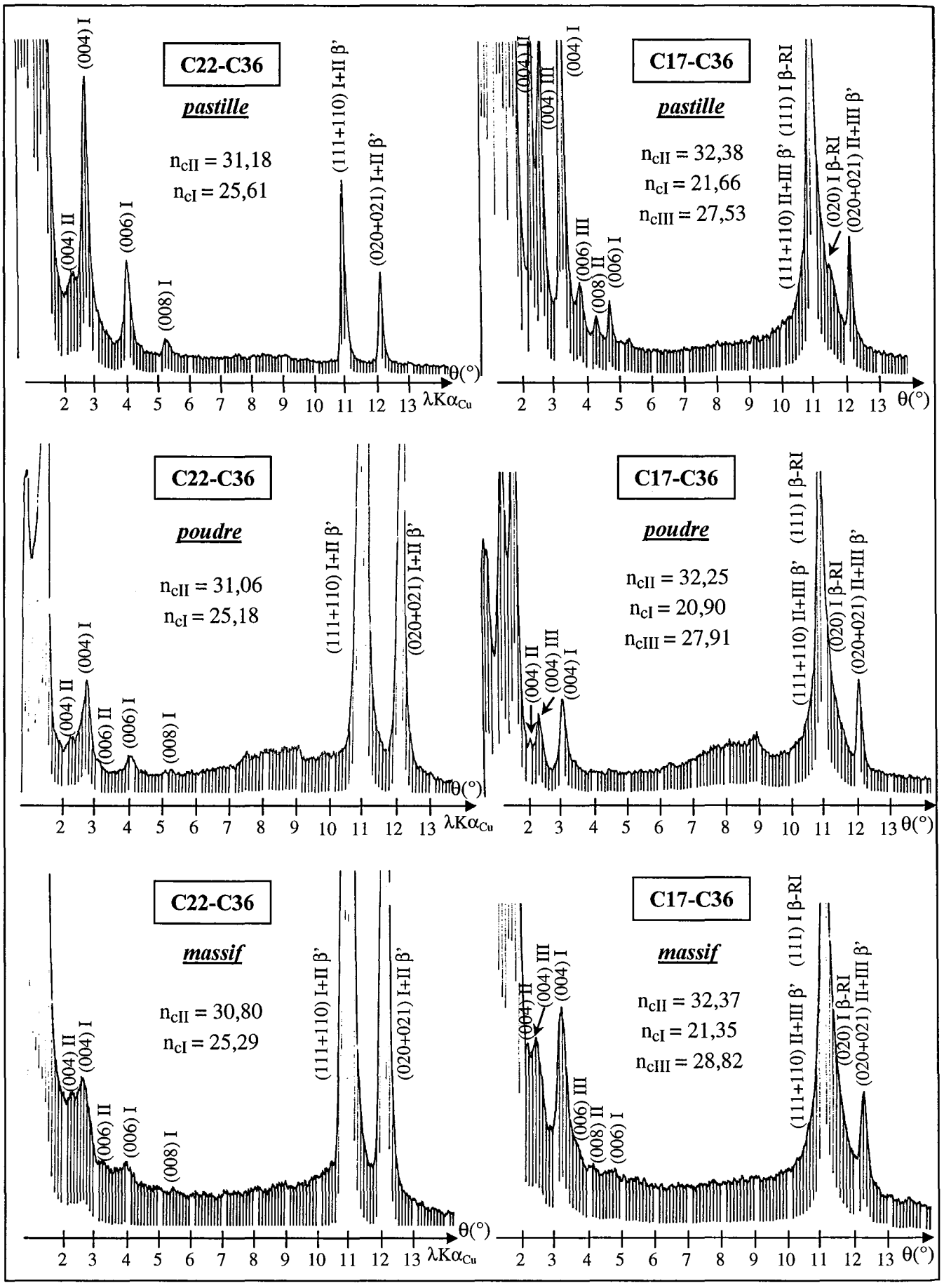


Figure 25 : Diffractogrammes obtenus à température ambiante sur des échantillons en poudre et massifs pour le mélange biphasé C_{22}-C_{36} et triphasé C_{17}-C_{36}

Au vu des diffractogrammes, on peut donc énoncer clairement que le mode de préparation n'a aucune incidence ni sur la nature, ni sur le nombre de phases solides à l'équilibre dans les mélanges étudiés car :

- dans tous les cas, on observe le même nombre de séries harmoniques de raies (00l) et donc le même nombre de solutions solides cristallisées
- les positions angulaires des différentes réflexions (00l), caractéristiques des périodicités d'empilement, sont identiques, aux erreurs expérimentales près, d'une forme à l'autre, ce qui implique des compositions invariantes pour chaque solution solide (un décalage angulaire lié à la variation de la position de l'échantillon par rapport au faisceau incident peut apparaître par modification du support, de la quantité ou de l'épaisseur de cire analysée)
- les raies (hkl) sont également identiques quelle que soit la forme de l'échantillon, ce qui montre que les structures de nos solutions solides ne subissent aucune modification après traitement thermique ou mécanique.

Les différences visibles concernent uniquement l'intensité et la forme des raies : les raies (hkl) sont plus intenses pour les échantillons d'orientation quelconque (en poudre et à l'état massif) et la largeur des raies augmente avec l'épaisseur et les irrégularités de surface (effets de bord) de l'échantillon soumis au faisceau incident de rayons X.

En s'attachant toujours à l'influence du mode de préparation des échantillons sur l'état structural final, il semble désormais impératif de s'intéresser à l'effet de la vitesse de cristallisation de nos mélanges. Pour ce faire, les différents mélanges paraffiniques, initialement à l'état liquide sur une plaque d'aluminium, sont plongés instantanément dans un bain d'azote, puis très rapidement analysés par diffraction des rayons X. Le diffractogramme obtenu pour le mélange triphasé C_{17}-C_{36} est présenté sur la figure 26, avec pour comparaison, celui de la pastille correspondante.

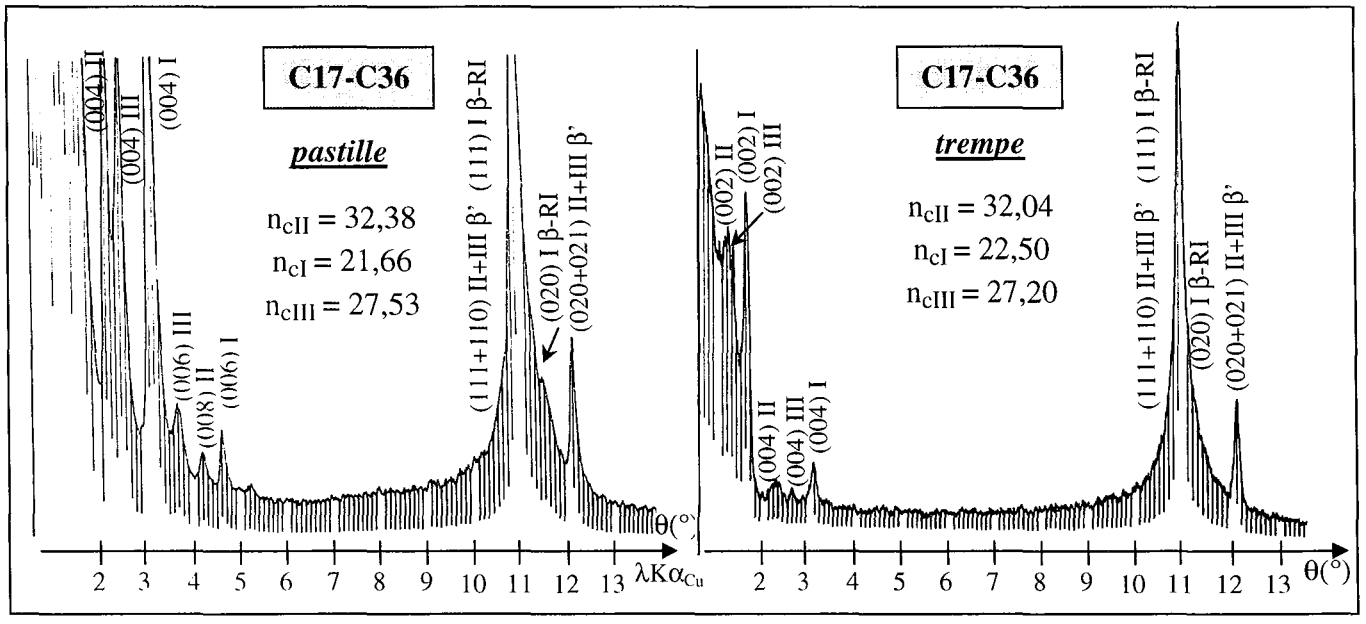


Figure 26 : Diffractogramme enregistré à température ambiante du mélange triphasé C_{17}-C_{36}, cristallisé par trempe dans l'azote liquide

La trempe subie par l'échantillon est néfaste aux mouvements moléculaires et à l'orientation préférentielle des plans cristallographiques, ce qui explique le peu de raies (00l) visualisables et leur faible intensité. Cependant, bien qu'il soit difficile de dénombrer avec exactitude le nombre de séries harmoniques de raies (00l) et donc le nombre de solutions solides cristallines, le

mélange cristallise toujours en un système polyphasé, de structure ordonnée orthorhombique β', et aucune phase amorphe n'apparaît lors de la trempe. La vitesse de refroidissement de l'échantillon n'a donc visiblement aucune influence sur la structure finale et ne perturbe que l'organisation des cristallites entre eux.

3.4. Influence du vieillissement sur l'état structural final des mélanges

Des phénomènes diffusionnels et ségrégationnels des molécules peuvent éventuellement apparaître, non seulement au cours du refroidissement imposé lors de la préparation mais également lors du vieillissement si nos échantillons ont été cristallisés hors de leur état d'équilibre final. Il semble donc nécessaire de s'assurer de l'équilibre thermodynamique et de la stabilité structurale de nos mélanges au cours du temps. Dans cette optique, les pastilles de cire précédemment analysées ont été soigneusement stockées à l'abri de la lumière et de toutes variations de température. Après un vieillissement d'environ deux ans, chacune des pastilles a de nouveau été caractérisée par diffraction des rayons X, à température ambiante (23°C). Les diffractogrammes caractéristiques des mélanges C_{22}-C_{36} (biphasé) et C_{18}-C_{36} (triphasé) sont présentés sur la figure 27.

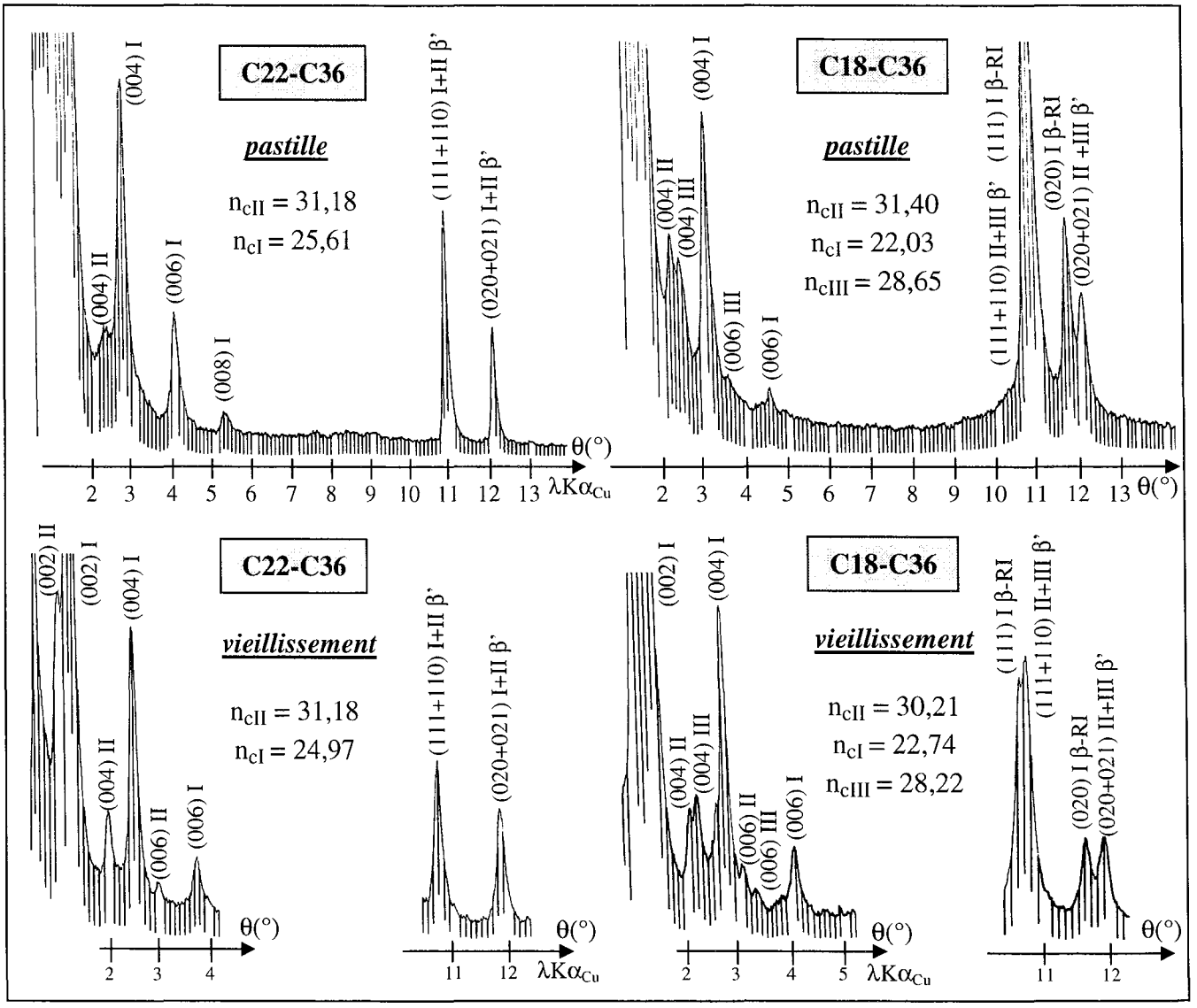


Figure 27 : Diffractogrammes des mélanges C_{22}-C_{36} et C_{18}-C_{36} enregistrés à température ambiante, après un vieillissement de deux ans

Les diffractogrammes enregistrés sont en tous points comparables à ceux des mélanges fraîchement préparés : même nombre de phases cristallisées, même structure et même composition pour chaque phase. On peut donc conclure que nos mélanges cristallisent dans un état d'équilibre thermodynamiquement stable après leur préparation et ne subiront aucune évolution notable au cours du temps.

4. Etude des mécanismes de la cristallisation et de la fusion en fonction de la température

4.1. Suivi par calorimétrie différentielle à balayage

L'objectif premier de l'étude de ces mélanges synthétiques à distribution exponentielle décroissante repose sur le suivi de leur cristallisation et la caractérisation des phénomènes qui lui sont associés. Les analyses structurales à température ambiante ne représentent alors qu'une première étape. Elles permettent de caractériser l'état dans lequel se trouvent ces systèmes après solidification (le nombre de phases, leur structure et leur longueur de chaîne moyenne). Pour une caractérisation complète des processus de cristallisation, la combinaison de techniques complémentaires telles que la calorimétrie et la diffraction des rayons X est nécessaire. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) donne accès aux effets thermiques et à leur succession, aux températures et aux enthalpies de transformation. Ainsi, on peut mieux cibler les domaines de température à explorer par la diffraction des rayons X afin d'identifier les transformations structurales associées aux différents effets thermiques observés en DSC. Cette identification permet de suivre l'évolution structurale de chaque solution solide et l'ordre de leur apparition au cours de la cristallisation.

Les études calorimétriques ont été réalisées grâce à un microcalorimètre différentiel à flux thermique (microDSC III, de marque Setaram), utilisé en programmation linéaire de la température. Le principe et les expressions caractéristiques de la calorimétrie, l'appareillage, le déroulement et l'exploitation des mesures expérimentales sont décrits, de façon très détaillée, dans l'annexe TE2. L'étalonnage du signal calorimétrique et de la température a été effectué par le constructeur. Tous les échantillons massifs sont soigneusement pesés puis introduits dans la cellule de mesure en acier inoxydable, la cellule de référence restant vide. Les quantités de réactif sont de l'ordre de 10 mg pour tous les mélanges afin d'éviter toute influence cinétique sur la forme des endothermes visualisés. Une circulation continue d'argon dans le bloc calorimétrique permet de conserver une atmosphère sèche tout au long des expérimentations.

La programmation en température est strictement analogue pour toutes les analyses calorimétriques :

① un palier isotherme de 300 secondes à 70°C
② un refroidissement linéaire en température de 70°C à –10°C (vitesse = 0,5°C/min)
③ un nouveau palier isotherme de 300 secondes à -10°C
④ un chauffage linéaire en température de -10°C à 70°C (vitesse = 0,5°C/min)
⑤ un dernier palier isotherme de 300 secondes à 70°C.

Les thermogrammes de nos échantillons synthétiques, présentés sur les figures 28 et 29, sont ceux enregistrés au cours du chauffage. Les analyses au chauffage évitent ainsi tout retard à la transformation et garantissent l'état d'équilibre du système. L'exploitation de nos thermogrammes consiste à dénombrer le nombre d'effets thermiques observés et à déterminer leur température de début et de fin de transformation. La température de début de pic ou de transformation est prise comme l'intersection de la tangente au point d'inflexion avec la ligne de base linéaire, la température de fin de transformation est associée au sommet de l'endotherme.

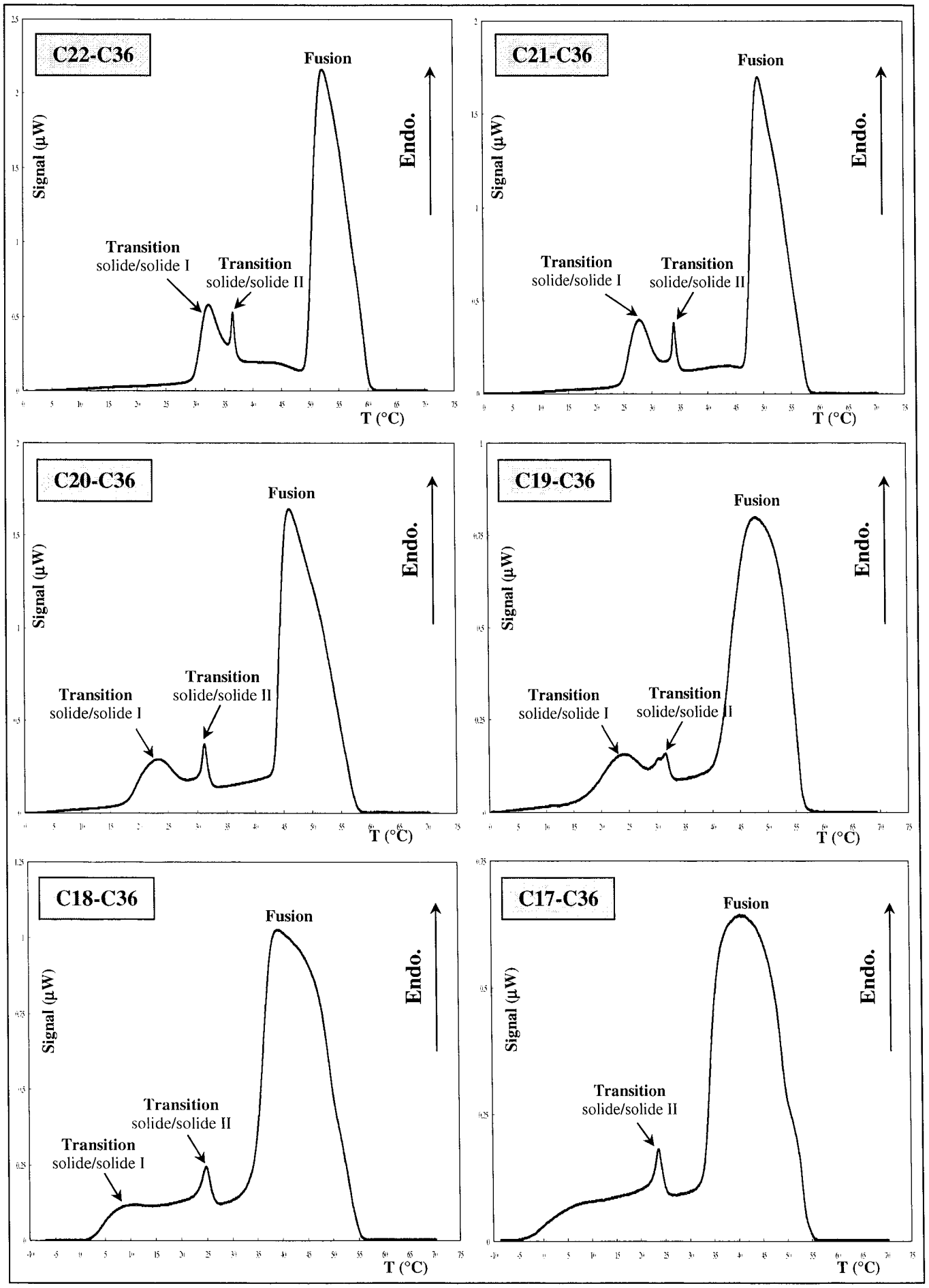


Figure 28 : Thermogrammes d'ATD des mélanges allant du C_{22}-C_{36} au C_{17}-C_{36}

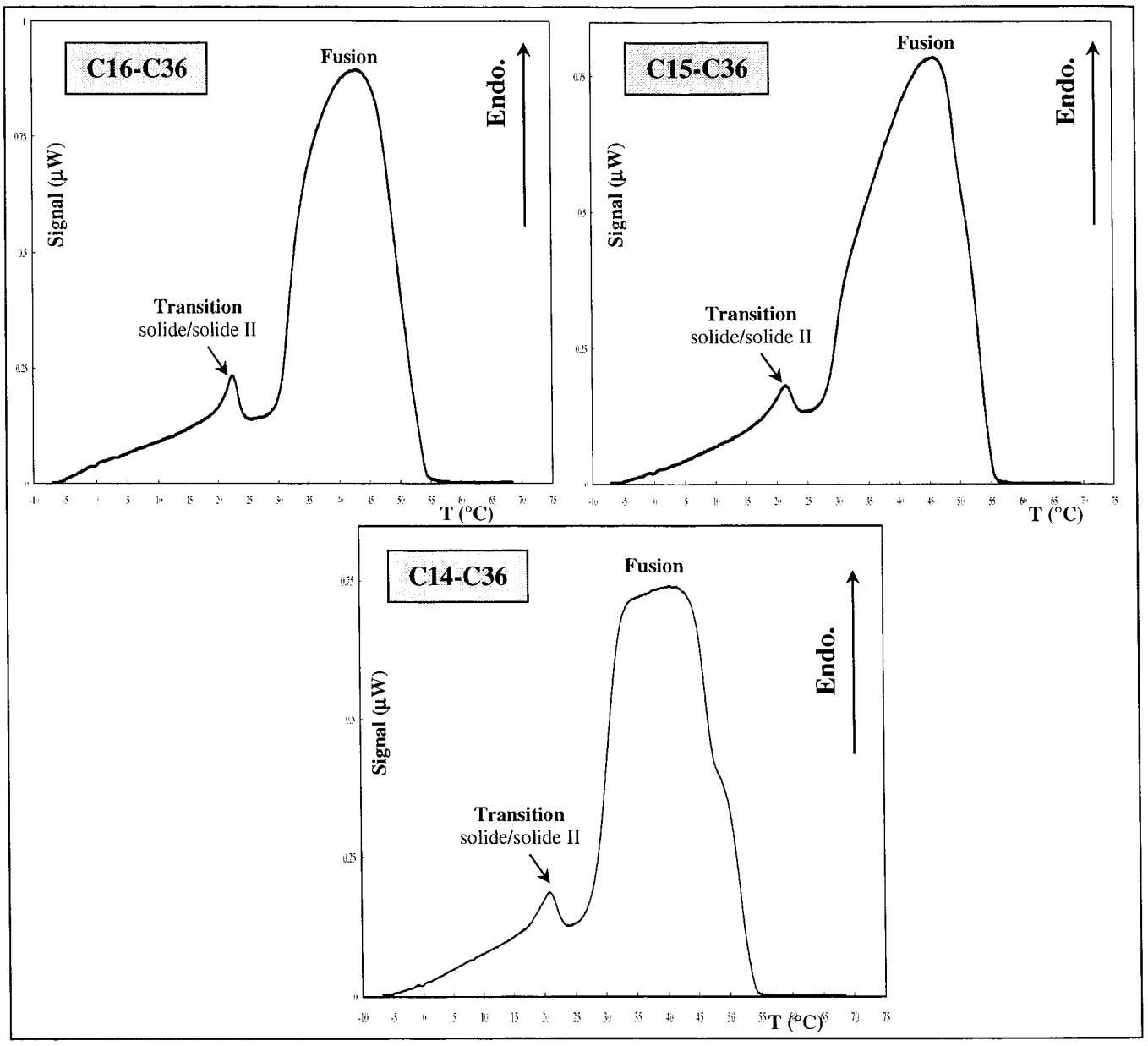


Figure 29 : Thermogrammes d'ATD des mélanges allant du C_{16}-C_{36} au C_{14}-C_{36}

L'identification des phénomènes structuraux associés à chaque endotherme ne peut se faire qu'après connaissance des résultats des analyses structurales en température qui vont suivre, mais on peut d'ores et déjà distinguer, sur les thermogrammes, quatre effets thermiques différents :

① un premier endotherme, assez large et peu intense, associé à une transition solide/solide (I)

② un deuxième endotherme, très fin et peu intense, associé à une deuxième transition solide/solide (II)

③ une consommation d'enthalpie (non retour du signal à la ligne de base entre le deuxième endotherme et le pic de la fusion)

④ la fusion dont le signal est le plus intense, et dont la largeur évolue avec celle de la distribution du mélange étudié.

Les températures de début et de fin de transition solide/solide, de début de fusion, de début de cristallisation et la largeur ΔT du domaine de la fusion ($\Delta T = |T_{fus.} - T_{retour\ ligne\ de\ base}|$) sont regroupées dans le tableau 2 et leur évolution en fonction du nombre de n-alcanes du mélange est

schématisée sur la figure 30. Les températures de début de fusion et de cristallisation sont déterminées, respectivement, au chauffage et au refroidissement. L'écart entre la température de retour à la ligne de base de l'endotherme de la fusion et la température de cristallisation est en moyenne de 1,5°C. Les températures de fin de fusion ne sont pas mentionnées en raison de la position aléatoire du sommet du pic de fusion.

	Transition solide/solide I		***Transition solide/solide II***		*Transition solide/liquide*		
Mélanges	**Tdébut (°C)**	**Tfin (°C)**	**Tdébut (°C)**	**Tfin (°C)**	**Tfus. (°C)**	**Tcrist.(°C)**	**ΔT (°C)**
C_{22}-C_{36}	29,85	32,31	35,77	36,48	49,41	57,47	10,76
C_{21}-C_{36}	24,79	27,87	33,36	34,01	47,01	55,53	10,74
C_{20}-C_{36}	18,22	23,51	29,95	31,22	43,32	54,98	14,00
C_{19}-C_{36}	16,91	24,16	27,72	31,60	40,08	55,68	16,22
C_{18}-C_{36}	–	–	21,66	24,84	33,91	53,79	20,44
C_{17}-C_{36}	–	–	20,58	23,68	32,57	53,50	21,59
C_{16}-C_{36}	–	–	16,67	22,39	28,91	52,41	24,99
C_{15}-C_{36}	–	–	13,53	20,96	27,05	51,74	27,10
C_{14}-C_{36}	–	–	12,45	20,44	26,14	53,25	27,64

Tableau 2 : Températures de changement de phase

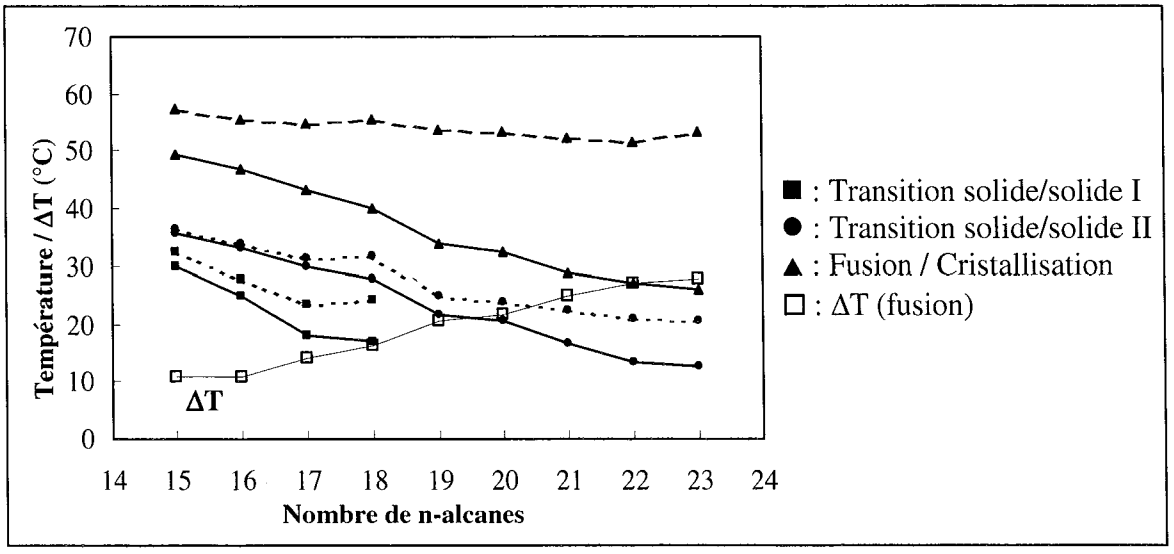


Figure 30 : Evolutions des températures de transformation

Les températures de début de transition solide/solide et de fusion diminuent progressivement lorsque le nombre de n-alcanes de la distribution augmente. En revanche, la température de cristallisation commençante reste pratiquement constante pour tous les mélanges synthétiques analysés. La largeur ΔT et la dissymétrie du pic de fusion augmentent au fur et à mesure de l'extension de la distribution vers les n-alcanes de plus en plus légers, ce qui va de pair avec le nombre croissant de solutions solides cristallines. On constate également que l'écart entre les températures de début et de fin de transition solide/solide s'amplifie avec le nombre de n-alcanes et que la diminution des températures de transformation n'est pas analogue pour les deux transitions solide/solide, ce qui entraînent les observations suivantes : d'une part, ces deux endothermes sont de mieux en mieux déconvolués, et d'autre part, l'endotherme associé à la première transition solide/solide devient de plus en plus étendu en température et moins intense pour finalement disparaître pour les distributions les plus larges.

4.2. Suivi par diffraction des rayons X en fonction de la température

A ce stade de l'étude, il s'avère incontournable de coupler aux mesures calorimétriques des analyses structurales en fonction de la température afin, d'une part, d'identifier les transformations structurales associées aux différents endothermes visibles sur les thermogrammes, et d'autre part, de permettre une caractérisation complète des phénomènes structuraux intervenant lors de la cristallisation de nos mélanges.

Nos échantillons seront analysés structuralement au refroidissement puis au chauffage avec un protocole opératoire invariant pour toutes les expériences : le mélange paraffinique est fondu sur la plaque porte-échantillon du module à effet Peltier maintenu en position horizonthale puis refroidi lentement jusqu'à obtention d'un état solide pâteux ; une fois l'échantillon figé, le module est placé verticalement au centre de la platine goniomètrique du diffractomètre à compteur, en position de réflexion par rapport au trajet du faisceau incident. L'échantillon est disposé sur une plaque de cuivre faisant office d'étalon interne, cette plaque étant elle-même insérée dans la fenêtre du support en aluminium du module à effet Peltier. Ce module, constitué de thermocouples connectés en série, est asservi à un programmateur-régulateur de température qui contrôle le chauffage ou le refroidissement selon le sens de passage du courant. Le domaine de température exploré varie globalement entre –30°C et 70°C, la température minimale d'analyse étant fixée par la température de l'eau car le refroidissement des faces du module se fait par circulation continue d'eau. La régulation de la température est réalisée avec une précision de 0,3°C et la vitesse de chauffe ou de refroidissement est constante et fixée à 0,5°C/min. Pour toutes nos expériences de diffraction des rayons X en fonction de la température, l'échantillon est analysé d'abord au refroidissement, jusqu'à cristallisation complète des différentes solutions solides marquée par l'invariance des compositions, puis au chauffage jusqu'à la fusion totale du mélange (l'échantillon « coule » alors du porte-échantillon). Chaque montée ou descente en température est suivie d'un palier isotherme à la température d'analyse, d'environ 30 minutes, pour garantir l'homogéneité en température et le retour à l'état d'équilibre de l'échantillon avant le lancement de l'enregistrement du diffractogramme.

Tous nos mélanges synthétiques n'ont pas été analysés structuralement en fonction de la température car leurs comportements structuraux suivent certaines tendances caractéristiques qui pourront par la suite être extrapolées aux mélanges non étudiés. En fait, notre attention s'est essentiellement focalisée sur les conditions d'apparition des phases intermédiaires en nombre d'atomes de carbone et notre choix s'est alors naturellement porté sur sept de nos échantillons synthétiques : C_{22}-C_{36}, C_{20}-C_{36}, C_{19}-C_{36}, C_{18}-C_{36}, C_{15}-C_{36} et C_{14}-C_{36}.

Les observations structurales présentées ici seront valables tant au refroidissement qu'au chauffage car ces deux séries de résultats sont strictement similaires, à une température donnée, tant au niveau des structures que des nombres d'atomes de carbone moyens de chaque solution solide cristallisée. Cependant, il est à noter que l'étude au chauffage garantit l'état d'équilibre du système bien qu'aucun phénomène de métastabilité n'ait été observé, seule une légère surfusion pouvant éventuellement apparaître (notamment au niveau des transitions solide/solide).

4.2.1. Etude structurale en fonction de la température du mélange biphasé C_{22}-C_{36}

Quelques diffractogrammes caractéristiques, enregistrés en fonction de la température, sont présentés sur la figure 31. Les solutions solides sont numérotées en fonction de leur ordre d'apparition au cours de la cristallisation (phase I = première phase observée).

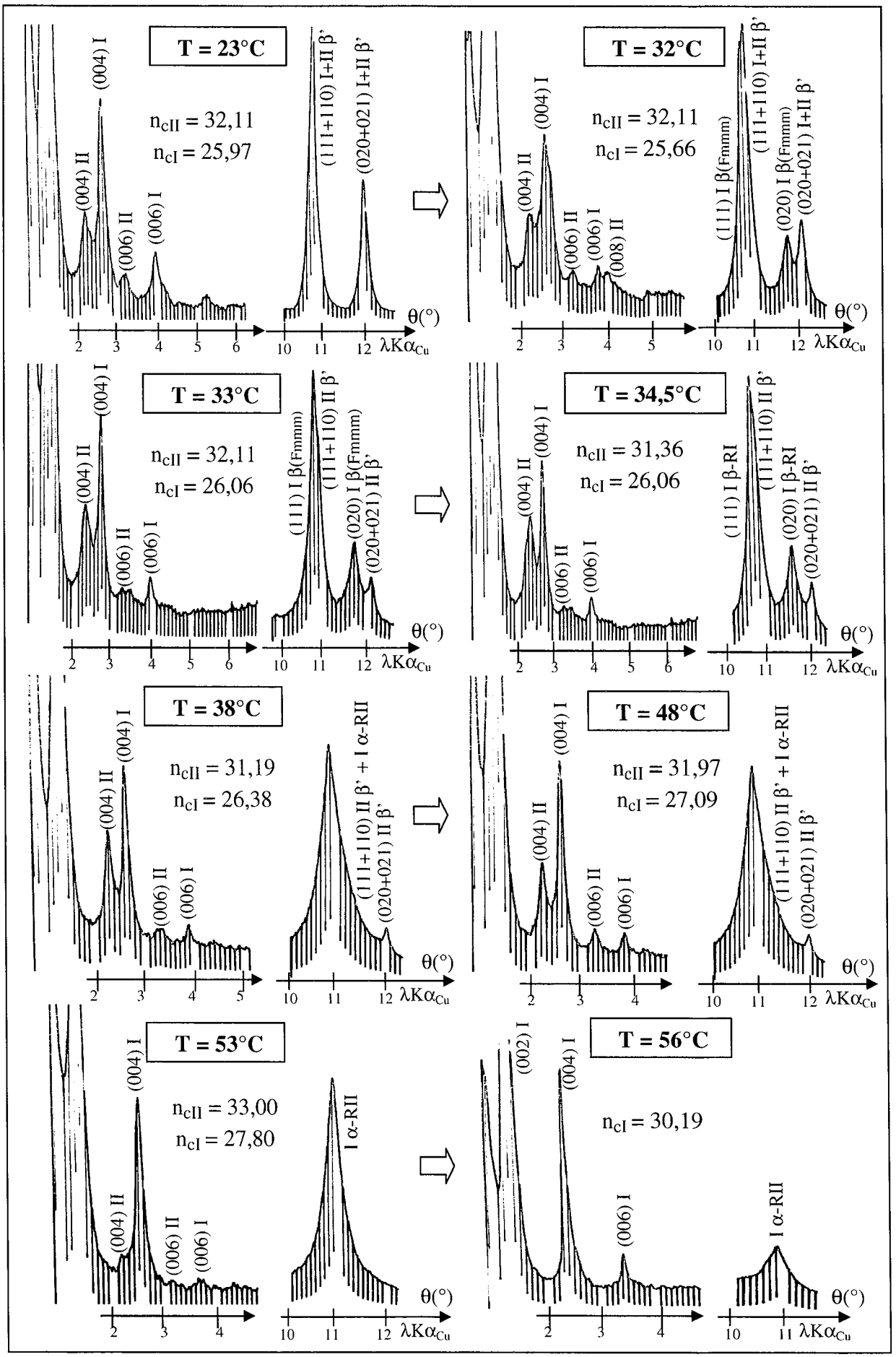


Figure 31 : Diffractogrammes du mélange C_{22}-C_{36} enregistrés au cours du chauffage

Les observations structurales caractéristiques, relevées sur les différents diffractogrammes précédents, et leur interprétation sont répertoriées dans le tableau suivant. La présentation détaillée de l'évolution des diffractogrammes en fonction de la température ne sera évoquée qu'une seule fois dans ce mémoire, car les observations structurales identifiables sur ces diffractogrammes sont récurrentes pour tous les mélanges synthétiques étudiés.

Observations	Signification / Interprétation
① Cristallisation de deux solutions solides de structure orthorhombique β'	
• 2 séries de raies harmoniques (00l) aux petits angles (0-5°)	⇨ 2 solutions solides de nombre d'atomes de carbone moyen $\overline{n}_c$ différent
• 2 raies caractéristiques (110+111) et (020+021) aux grands angles (10-12°)	⇨ structures orthorhombiques de type β' pour les 2 phases
② Evolution des compositions des deux solutions solides	
• glissement des deux séries harmoniques de raies (00l) vers les plus petits angles, au cours du chauffage	⇨ allongement de la longueur de chaîne moyenne des deux solutions solides
③ Transitions structurales de type ordre/désordre et désordre/désordre de la phase légère I	
• émergence, aux grands angles, d'une raie intermédiaire (020) entre les deux raies (hkl) et dédoublement de la raie la plus intense (110+111) avec apparition de la raie (111) (T = 32°C)	⇨ transition ordre/désordre de la phase légère vers la structure désordonnée orthorhombique β(Fmmm) de hautes températures, domaine biphasé β'+ β(Fmmm)
• invariance de position de la raie intermédiaire (020) et inversion des intensités entre les deux raies (020) (T = 33°C)	⇨ fin de la transition ordre/désordre, domaine monophasé de la structure désordonnée orthorhombique β(Fmmm) de la phase légère
• déplacement de la raie intermédiaire (020) vers la raie la plus intense (110+111), au fur et à mesure du chauffage (T = 34,5°C)	⇨ l'amorce du glissement de la raie (020) marque l'apparition de la structure désordonnée Rotator orthorhombique β-RI(Fmmm) de la phase légère
• disparition de la raie intermédiaire (020), existence d'une unique raie large et diffuse aux grands angles (T = 38°C)	⇨ transition désordre/désordre de la phase légère vers la structure désordonnée Rotator hexagonale α-RII($R\bar{3}m$)
④ Disparition de la phase lourde II, aux hautes températures, avant la phase la plus légère	
• diminution progressive des intensités des raies (00l) et (hkl) caractéristiques de la phase lourde (T = 53°C)	⇨ fusion de la phase lourde en structure orthorhombique β', pas de transition structurale ordre/désordre visible
• existence d'une seule série de raies (00l) et d'une unique raie (hkl) large et diffuse, leur intensité diminuant graduellement au cours du chauffage (T = 56°C)	⇨ il ne persiste que la phase légère, de structure Rotator hexagonale α-RII($R\bar{3}m$) en équilibre avec le liquide

Tableau 3 : Interprétation qualitative de l'évolution des diffractogrammes au cours du chauffage du mélange C_{22}-C_{36}

L'évolution des nombres d'atomes de carbone moyens et des structures de chaque solution solide, au cours du chauffage, est détaillée dans le tableau 4 et représentée graphiquement sur la figure 32.

T (°C)	*Solution solide I (légère)*			*Solution solide II (lourde)*		
	c(Å)	$\bar{n}_c$	structure	c(Å)	$\bar{n}_c$	structure
0	69,03	25,65	β'	84,76	31,83	β'
11	69,03	25,65	β'	84,76	31,83	β'
23	69,83	25,97	β'	85,46	32,11	β'
32	71,6	26,66	β' + β_{Fmmm}	85,46	32,11	β'
33	70,06	26,06	β_{Fmmm}	85,46	32,11	β'
34,5	70,06	26,06	β-RI	83,55	31,36	β'
36	70,88	26,38	α-RII	83,11	31,19	β'
38	70,88	26,38	α-RII	83,11	31,19	β'
42	71,61	26,67	α-RII	84,42	31,70	β'
48	72,70	27,09	α-RII	85,11	31,97	β'
53	74,49	27,80	α-RII+L	87,74	33,00	β'
56	80,57	30,19	α-RII+L	–	–	L
59	83,62	31,39	α-RII+L	–	–	L
62	–	–	L	–	–	L

Tableau 4 : Evolutions des nombres d'atomes de carbone moyens et des structures de chaque solution solide du mélange C_{22}-C_{36}

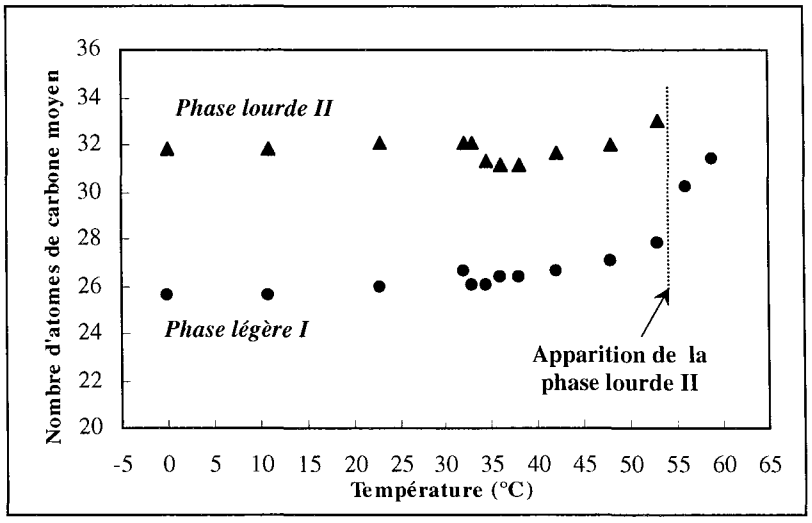


Figure 32 : Variations des nombres d'atomes de carbone moyens en fonction de la température des phases solides du mélange C_{22}-C_{36}

Après solidification, par refroidissement à partir de l'état liquide, le mélange C_{22}-C_{36} cristallise en deux solutions solides, de même structure orthorhombique β' mais de périodicité d'empilement différente. Au cours du chauffage, la phase la plus riche en n-alcanes légers (phase I) subit des transitions ordre/désordre et désordre/désordre, à l'état solide, analogues à celles présentées par les n-alcanes et par leurs solutions solides orthorhombiques binaires ou ternaires. Ces transitions solide/solide de la phase légère I révèlent alors successivement les structures

désordonnées Rotators orthorhombique β-RI(Fmmm) et hexagonale α-RII($R\bar{3}m$), via le passage par des domaines d'équilibre biphasés. La phase lourde II, en proportion toujours minoritaire et de structure orthorhombique β', ne subit aucune transformation structurale observable jusqu'à sa disparition aux hautes températures.

Les deux solutions solides voient leur nombre d'atomes de carbone moyen évoluer, au cours du chauffage, dans deux gammes de température particulières : premièrement, lors des transitions structurales de la phase légère vers les phases désordonnées Rotators de hautes températures, et, deuxièmement, à l'approche de leur température de fusion et de leur disparition aux hautes températures. Aux basses températures (32-36°C), la diminution des longueurs de chaîne moyennes est certainement associée à une diffusion des n-alcanes lourds de la phase légère I vers la phase lourde II (les chaînes les plus longues de la phase I étant sans doute les plus courtes de la phase II, au vu de leur composition respective). Cette diffusion des molécules à l'état solide favorise ainsi la réorganisation des chaînes dans les couches lamellaires de la phase légère, réorganisation nécessaire pour accéder à des structures de plus en plus ordonnées, au cours du refroidissement. Aux hautes températures, dans les domaines d'équilibre solide/liquide, les variations de composition sont essentiellement liées à la fusion progressive des deux solutions solides et au passage des n-alcanes les plus légers dans la phase liquide.

Il est assez étonnant de constater que la phase lourde II fond avant la phase I, plus légère, et qu'elle ne subit visiblement aucune transition structurale vers les phases désordonnées de hautes températures. Cette phase lourde disparaît entre 53 et 56°C, avec un nombre d'atomes de carbone moyen voisin de 33 atomes de carbone. La phase « légère » I, qui atteint quand même une longueur de chaîne moyenne de 31,4 atomes de carbone avant sa disparition, est la dernière à fondre, en structure Rotator hexagonale α-RII($R\bar{3}m$).

4.2.2. Etude structurale en fonction de la température des mélanges triphasés allant du C_{19}-C_{36} au C_{15}-C_{36}

L'enjeu du suivi de la cristallisation en fonction de la température de ces mélanges synthétiques, triphasés à température ambiante comme à basses températures (d'après les expériences de trempe), porte essentiellement sur la compréhension des phénomènes structuraux accompagnant l'apparition de la phase intermédiaire en nombre d'atomes de carbone. Tous les mélanges triphasés étudiés ici, en l'occurrence les distributions C_{19}-C_{36}, C_{18}-C_{36} et C_{15}-C_{36}, seront traités simultanément car les observations structurales et l'évolution des diffractogrammes au cours du chauffage sont sensiblement similaires, seules diffèrent les températures de transition et les compositions des différentes solutions solides. De même, si les deux mélanges triphasés extrêmes C_{19}-C_{36} et C_{15}-C_{36} présentent des évolutions similaires au cours de la cristallisation, on peut alors prédire que tous les mélanges intermédiaires allant du C_{18}-C_{36} au C_{16}-C_{36} auront des comportements structuraux récurrents et l'étude des deux mélanges C_{17}-C_{36} et C_{16}-C_{36} s'avèrerait nécessairement superflue.

Le tableau 5 présente les évolutions structurales observées, au cours du chauffage, pour les trois solutions solides rencontrées dans le mélange triphasé C_{15}-C_{36}. Les variations des nombres d'atomes de carbone moyens de chaque solution solide en fonction de la température sont représentées, sur la figure 33, pour les deux mélanges triphasés extrêmes C_{19}-C_{36} et C_{15}-C_{36}, afin de comparer leur évolution structurale au cours de la cristallisation.

T (°C)	*Solution solide I (légère)*			*Solution solide II (lourde)*			*Solution solide III (inter.)*		
	c(Å)	$\bar{n}_c$	structure	c(Å)	$\bar{n}_c$	structure	c(Å)	$\bar{n}_c$	structure
-20	50,46	18,36	β'	86,12	32,37	β'	64,42	23,84	β'
-10	50,46	18,36	β'	86,12	32,37	β'	64,42	23,84	β'
-8,5	50,46	18,36	β-RI	86,12	32,37	β'	64,42	23,84	β'
0	52,61	19,20	β-RI	86,12	32,37	β'	64,42	23,84	β'
10	55,25	20,24	β-RI	86,12	32,37	β'	67,93	25,22	β'
15,5	57,29	21,04	β-RI+ α-RII	86,12	32,37	β'	70,64	26,29	β'
21	58,88	21,66	α-RII	86,12	32,37	β'	73,58	27,44	β'
24	60,39	22,26	α-RII	86,12	32,37	β'	76,21	28,47	β'
28	60,91	22,46	α-RII+L	86,12	32,37	β'	79,09	29,60	β'
32	64,42	23,84	α-RII+L	86,12	32,37	β'	–	–	–
36	65,82	24,39	α-RII+L	86,12	32,37	β'	–	–	–
40	67,93	25,22	α-RII+L	86,49	32,51	β'	–	–	–
44	71,49	26,62	α-RII+L	86,49	32,51	β'	–	–	–
48	74,57	27,83	α-RII+L	86,49	32,51	β'	–	–	–
52	80,27	30,07	α-RII+L	–	–	L	–	–	–
56	–	–	L	–	–	L	–	–	–

Tableau 5 : Evolutions des nombres d'atomes de carbone moyens et des structures de chaque solution solide du mélange C_{15}-C_{36}

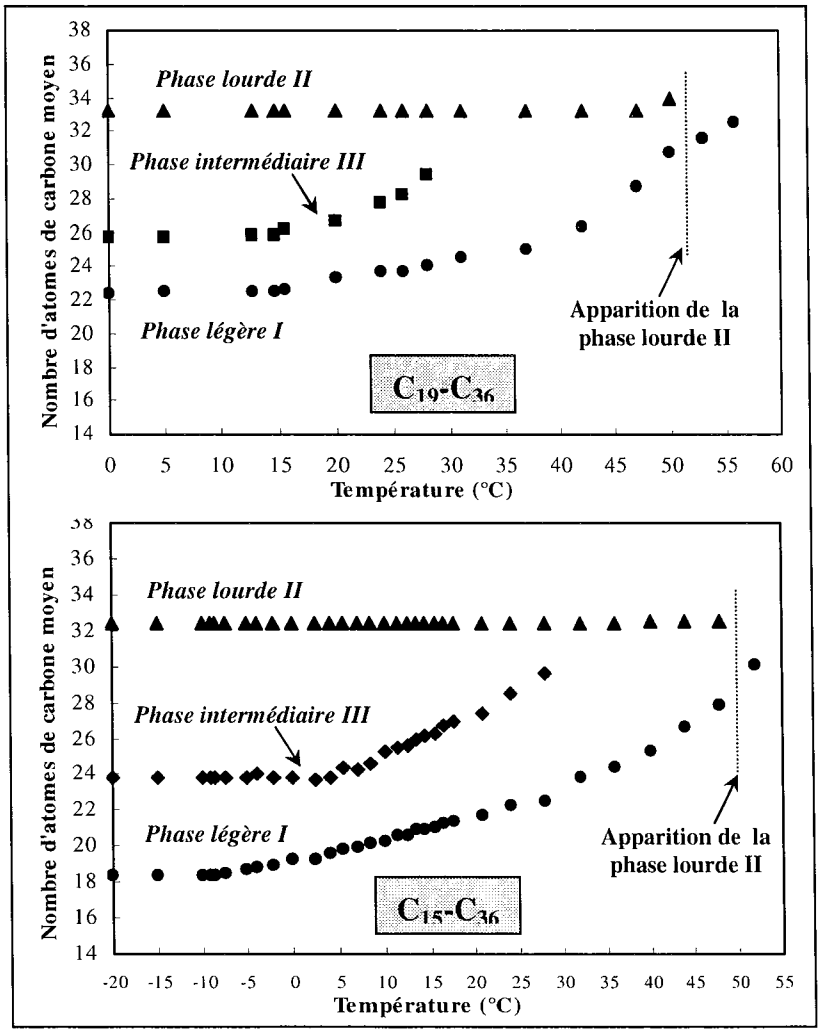


Figure 33 : Variations des nombres d'atomes de carbone moyens des phases solides des mélanges triphasés C_{19}-C_{36} et C_{15}-C_{36}

Les diffractogrammes suivants mettent en évidence l'apparition d'une troisième phase solide, de nombre d'atomes de carbone moyen intermédiaire, se traduisant par l'émergence d'une nouvelle série de raies (00l) entre les deux séries harmoniques préexistantes.

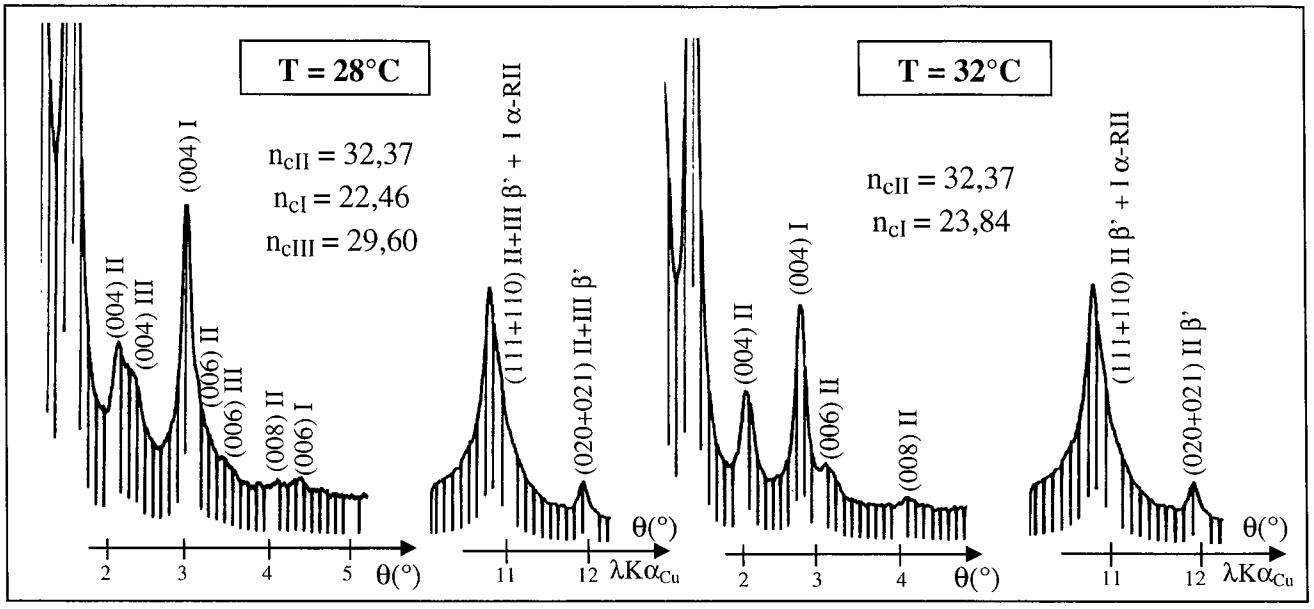


Figure 34 : Diffractogrammes du mélange triphasé C_{15}-C_{36} mettant en évidence l'apparition d'une troisième solution solide intermédiaire

Pour tous les mélanges triphasés étudiés, la phase lourde II, toujours minoritaire en proportions et de structure orthorhombique β', ne subit aucune transition structurale solide/solide jusqu'à sa disparition aux hautes températures. Son nombre d'atomes de carbone moyen est invariant tout au long du chauffage (autour de 32-33 atomes de carbone) et les seules variations notables de composition sont enregistrées quelques degrés avant sa fusion. Cette phase lourde disparaît toujours avant la phase I, plus légère, à des températures situées au voisinage de 50°C (dans l'intervalle de température 50-53°C pour le mélange C_{19}-C_{36} et 48-52°C pour le mélange C_{15}-C_{36}).

La phase I la plus légère subit, au cours du chauffage, les transitions solide/solide vers les phases désordonnées de hautes températures avec l'apparition successive des deux phases Rotators orthorhombique et hexagonale. Cette phase se retrouve toujours en proportions majoritaires par rapport aux deux autres et son nombre d'atomes de carbone moyen par chaîne diminue progressivement tout au long du refroidissement puis se stabilise aux basses températures, au terme de la cristallisation du mélange. Deux régimes apparaissent lors de cette diminution du nombre d'atomes de carbone moyen de la phase I : l'amplitude de variation est très importante dans le domaine biphasé puis devient nettement plus faible après l'apparition de la troisième solution solide. En ce qui concernent les transitions structurales caractéristiques de cette phase légère, une observation importante est mise en exergue au travers de l'étude de ces mélanges triphasés : le domaine d'existence en température de la phase rotatoire orthorhombique β-RI s'élargit de manière considérable lors de l'extension de la distribution vers les n-alcanes plus légers. En effet, d'un domaine de stabilité en température s'étendant sur une dizaine de degrés pour la distribution C_{19}-C_{36}, celui-ci couvre désormais environ 25°C pour le mélange synthétique C_{15}-C_{36}.

La phase III, de nombre d'atomes de carbone moyen intermédiaire, se démarque par un comportement structural intermédiaire entre celui des deux autres phases. En effet, bien que son nombre d'atomes de carbone moyen évolue progressivement au cours du chauffage, avec une amplitude de variation plus importante que celle de la phase légère sur un même domaine de

température, sa structure orthorhombique β' reste conservée jusqu'à sa disparition, de façon analogue au comportement de la phase lourde. Cette phase III, minoritaire en proportions quelques degrés après son apparition, se retrouve, aux basses températures, à des proportions moyennes entres celles de la phase lourde (toujours minoritaire) et celles de la phase légère (majoritaire). Pour tous les mélanges triphasés étudiés, cette solution solide intermédiaire apparaît toujours à des températures comprises entre 28 et 32°C et sa longueur de chaîne moyenne, immédiatement après sa cristallisation, est invariante, voisine de 29 atomes de carbone. Il est à noter que, pour la distribution C_{19}-C_{36}, la température de cristallisation de cette phase intermédiaire III se situe au voisinage immédiat de la température de transition désordre/désordre de la phase I la plus légère.

4.2.3. Etude structurale en fonction de la température du mélange tétraphasé C_{14}-C_{36}

L'intérêt de l'étude structurale de ce mélange synthétique porte, cette fois-ci, sur la caractérisation des phénomènes structuraux associés à l'apparition de la quatrième solution solide. Le tableau 6 et la figure 35 présentent les variations des nombres d'atomes de carbone moyens et des structures de chaque solution solide en fonction de la température. Les diffractogrammes mettant en évidence l'apparition de la quatrième solution solide sont reportés sur la figure 36.

T(°C)	*Solution solide I (légère)*			*Solution solide II (lourde)*			*Solution solide III (intermédiaire)*			*Solution solide IV (intermédiaire)*		
	c(Å)	$\bar{n}_c$	structure	c(Å)	$\bar{n}_c$	structure	c(Å)	$\bar{n}_c$	structure	c(Å)	$\bar{n}_c$	structure
-20	47,02	17,00	β'	88,32	33,23	β'	71,34	26,56	β'	63,00	23,28	β'
-15	47,92	17,36	β'+β_{Fmmm}	88,32	33,23	β'	71,34	26,56	β'	63,00	23,28	β'
-10	49,26	17,88	β-RI	88,54	33,32	β'	71,34	26,56	β'	63,18	23,35	β'
0	51,71	18,85	β-RI	88,30	33,23	β'	71,34	26,56	β'	63,55	23,50	β'
5	53,07	19,38	β-RI	88,05	33,13	β'	71,24	26,52	β'	66,65	24,72	β'
10	54,92	20,11	β-RI	88,37	33,25	β'	71,48	26,61	β'	68,26	25,35	β'
12,5	55,42	20,31	β-RI+α-RII	88,28	33,22	β'	71,48	26,61	β'	70,18	26,10	β'
15	56,46	20,71	β-RI+α-RII	88,17	33,17	β'	71,00	26,43	β'	–	–	–
20	59,46	21,89	β-RI+α-RII	87,73	33,00	β'	73,08	27,24	β'	–	–	–
25	62,53	23,10	α-RII	87,83	33,04	β'	76,50	28,59	β'	–	–	–
30	66,63	24,71	α-RII+L	87,86	33,05	β'	78,20	29,25	β'	–	–	–
32,5	67,50	25,05	α-RII+L	88,12	33,16	β'	79,67	29,83	β'	–	–	–
35	69,26	25,74	α-RII+L	88,12	33,16	β'	–	–	–	–	–	–
40	72,70	27,09	α-RII+L	88,05	33,13	β'	–	–	–	–	–	–
45	76,78	28,70	α-RII+L	88,24	33,20	β'	–	–	–	–	–	–
47,5	79,05	29,59	α-RII+L	86,08	32,35	β'	–	–	–	–	–	–
50	84,83	31,07	α-RII+L	–	–	L	–	–	–	–	–	–
56	–	–	L	–	–	L	–	–	–	–	–	–

Tableau 6 : Evolutions des nombres d'atomes de carbone moyens et des structures de chaque solution solide du mélange C_{14}-C_{36}

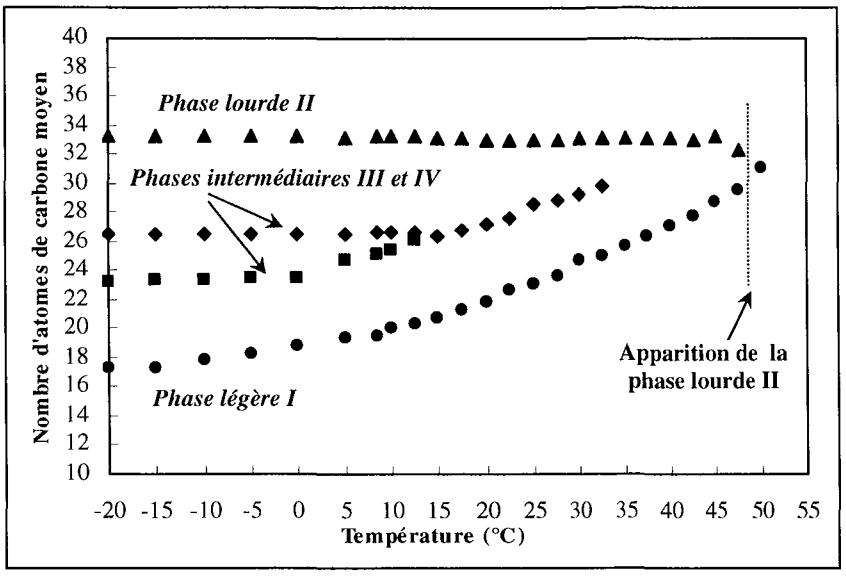


Figure 35 : Variations des nombres d'atomes de carbone moyens avec la température des phases solides du mélange tétraphasé C_{14}-C_{36}

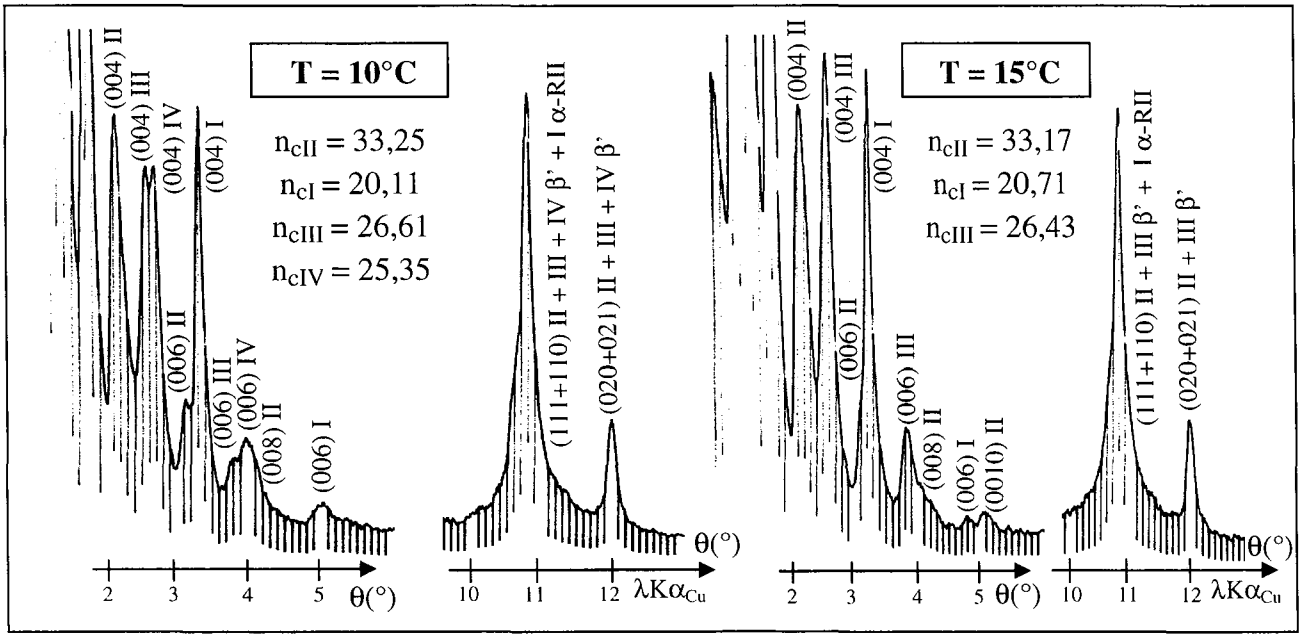


Figure 36 : Diffractogrammes du mélange C_{14}-C_{36} mettant en évidence l'apparition de la quatrième solution solide intermédiaire

Les observations structurales sont sensiblement analogues à celles mises en avant pour les mélanges triphasés, la seule différence repose désormais sur l'apparition, aux basses températures, d'une quatrième solution solide, de nombre d'atomes de carbone moyen intermédiaire. Les propriétés structurales de la phase lourde II (structure orthorhombique β' et nombre d'atomes de carbone moyen) sont toujours invariantes au cours du chauffage jusqu'à sa disparition aux hautes températures, avant la phase légère I. Les seules variations notables de sa composition sont enregistrées quelques degrés avant sa fusion. Les transitions structurales vers les phases désordonnées Rotators de hautes températures ne concernent que la phase I la plus légère, les températures de transformation étant étroitement corrélées à la valeur prise par son nombre d'atomes de carbone moyen. De manière analogue au mélange triphasé C_{15}-C_{36}, le domaine d'existence en température de la phase Rotator orthorhombique β-RI s'étend sur

environ 25°C. On remarque également une forte amplitude de variation du nombre d'atomes de carbone moyen de cette phase légère qui atteint environ 12 atomes de carbone des basses aux hautes températures, ce qui témoigne d'une cristallisation très progressive des n-alcanes les plus légers.

La solution solide III, de nombre d'atomes de carbone moyen intermédiaire, la troisième à apparaître au cours de la cristallisation, présente des caractéristiques structurales communes à tous les mélanges triphasés et tétraphasés. Cette phase intermédiaire cristallise toujours au voisinage d'une température de 30°C (ici entre 32,5 et 35°C), est de structure invariante orthorhombique β' tout au long du chauffage, et voit son nombre d'atomes de carbone moyen varier sur une gamme de température assez étendue. On remarque également que l'apparition de la quatrième solution solide stabilise définitivement la composition de cette troisième phase.

La particularité du mélange synthétique C_{14}-C_{36} tient dans l'apparition d'une quatrième solution solide au cours de la cristallisation, à une température voisine de 12,5°C. Cette nouvelle phase, de nombre d'atomes de carbone moyen intermédiaire entre la phase légère et la troisième solution solide, a exactement les mêmes propriétés structurales que cette dernière (structure invariante orthorhombique β' et évolution de la longueur de chaîne moyenne). La seule différence entre ces deux phases intermédiaires réside dans leur nombre d'atomes de carbone moyen respectif et donc implicitement dans leur température d'apparition. On remarque, de nouveau, que la température de cristallisation de cette phase intermédiaire IV se situe au voisinage immédiat de la température de transition désordre/désordre de la phase I la plus légère.

4.2.4. Etude structurale en fonction de la température du mélange biphasé C_{20}-C_{36}

Les variations des structures et des nombres d'atomes de carbone moyens de chaque solution solide, en fonction de la température, sont rassemblées dans le tableau 7 et représentées sur la figure 38. Les diffractogrammes montrant la démixtion en phase solide aux basses températures et le passage par un système triphasé lors la cristallisation du mélange synthétique C_{20}-C_{36} sont présentés sur la figure 37.

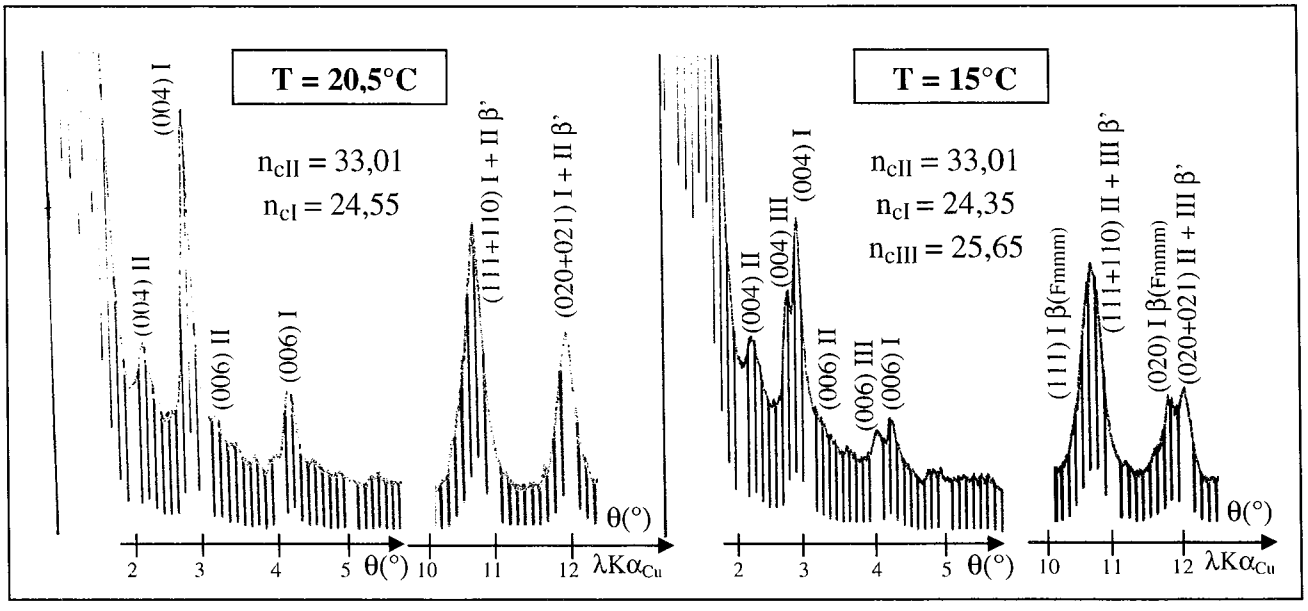


Figure 37 : Diffractogrammes du mélange C_{20}-C_{36} mettant en évidence l'instabilité de la troisième solution solide au cours du refroidissement

T (°C)	*Solution solide I (légère)*			*Solution solide II (lourde)*			*Solution solide III (inter.)*		
	c(Å)	$\bar{n}_c$	structure	c(Å)	$\bar{n}_c$	structure	c(Å)	$\bar{n}_c$	structure
0	65,63	24,32	β'	87,56	32,94	β'	–	–	–
10	63,63	24,32	β'	87,56	32,94	β'	–	–	–
18,5	65,72	24,35	β'+β_{Fmmm}	87,74	33,01	β'	68,59	25,48	β'
20	65,72	24,35	β-RI	87,74	33,01	β'	69,03	25,65	β'
21	66,23	24,55	β-RI	87,92	33,08	β'	–	–	–
23	66,55	24,68	β-RI	87,92	33,08	β'	–	–	–
26,5	66,97	24,84	β-RI	87,92	33,08	β'	–	–	–
29	67,18	24,92	β-RI	87,92	33,08	β'	–	–	–
32,5	67,50	25,05	α-RII	88,29	33,22	β'	–	–	–
35	68,59	25,48	α-RII	88,66	33,37	β'	–	–	–
40	69,03	25,65	α-RII	88,85	33,44	β'	–	–	–
43	69,95	26,01	α-RII	88,85	33,44	β'	–	–	–
45	72,70	27,09	α-RII+L	90,17	33,96	β'	–	–	–
48	74,88	27,95	α-RII+L	86,12	32,37	L	–	–	–
51	78,35	29,32	α-RII+L	–	–	L	–	–	–
54	79,67	29,83	α-RII+L	–	–	L	–	–	–
57	81,51	30,55	α-RII+L	–	–	L	–	–	–
60	–	–	L	–	–	L	–	–	–

Tableau 7 : Evolutions des nombres d'atomes de carbone moyens et des structures de chaque solution solide du mélange C_{20}-C_{36}

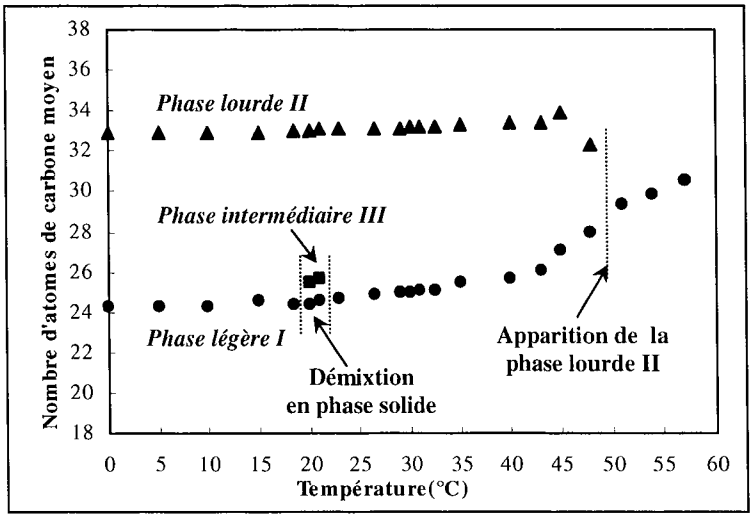


Figure 38 : Variations des nombres d'atomes de carbone moyens des phases solides du mélange C_{20}-C_{36}

Le mélange C_{20}-C_{36} est un cas particulier parmi tous nos mélanges analysés car il présente un comportement intermédiaire entre un système biphasé et triphasé. Les observations structurales qui se dégagent du suivi de la cristallisation de ce mélange C_{20}-C_{36} sont assez similaires à celles décrites pour l'échantillon biphasé C_{22}-C_{36}, la seule différence étant la démixtion en phase solide aux basses températures. La phase lourde II de structure orthorhombique β', toujours minoritaire en proportions, ne subit aucune transition structurale au cours du chauffage et ne voit sa

composition évoluer, de façon notable, que quelques degrés avant sa disparition (entre 48 et 51°C), sa disparition ayant lieu avant celle de la phase la plus légère. La phase légère I subit toujours les transitions ordre/désordre et désordre/désordre et son nombre d'atomes de carbone moyen augmente graduellement à partir de 23°C. Par comparaison avec le mélange C_{22}-C_{36}, les transitions structurales de la phase légère I interviennent ici à des températures plus basses et le domaine de stabilité en température de la structure Rotator orthorhombique β-RI s'élargit.

Le phénomène marquant de l'étude structurale de ce mélange C_{20}-C_{36} est la démixtion en phase solide, en dehors du domaine de cristallisation, de la phase légère I en deux solutions solides, stables sur un intervalle de température se limitant à quelques degrés. Cette séparation de phases, au voisinage de la température ambiante, en une phase plus légère et une phase intermédiaire en nombre d'atomes de carbone se retrouve au chauffage comme au refroidissement. L'apparition de la troisième solution solide est à mettre en paralléle avec la transition ordre/désordre de la phase légère, ces deux phénomènes apparaissant exactement dans le même intervalle de température. Pour rappel, dans le cas du mélange biphasé C_{22}-C_{36}, la transition structurale ordre/désordre de la phase légère I s'accompagnait de variations des compositions des deux solutions solides. Au cours du refroidissement, le passage de la phase légère I vers un état plus ordonné nécessite manifestement une réorganisation moléculaire dans la structure lamellaire orthorhombique, se traduisant par une diffusion des molécules à l'état solide entre les deux solutions solides dans le cas du mélange biphasé C_{22}-C_{36}, et, par une démixtion en phase solide avec l'apparition d'un domaine triphasé dans le cas du mélange C_{20}-C_{36}. Au vu de l'étroitesse en température du domaine triphasé du mélange C_{20}-C_{36}, le mélange C_{21}-C_{36}, non évoqué jusqu'à présent, doit visiblement rester biphasé tout au long de la cristallisation et présenter un comportement structural similaire à celui de l'échantillon C_{22}-C_{36}.

Remarques : Tout au long de ces expériences d'analyse structurale en fonction de la température, nous avons volontairement omis de parler des deux paramètres cristallographiques a et b de la surface basale de la maille élémentaire orthorhombique car ceux-ci ne subissent aucune variation notable, pour toutes les solutions solides, au cours du chauffage (hormis lors des transitions structurales solide/solide de la phase légère).

4.3. Bilan du suivi structural et calorimétrique de la cristallisation de nos mélanges synthétiques en fonction de la température

4.3.1. Interprétation des mécanismes caractéristiques de la cristallisation

Le suivi structural, en fonction de la température, de la cristallisation des mélanges synthétiques à distribution exponentiellement décroissante des longueurs de chaîne de n-alcanes nous a permis, d'une part, de montrer la similitude du comportement en cristallisation de tous les mélanges étudiés, et, d'autre part, de dégager les phénomènes caractéristiques apparaissant au cours du refroidissement :

① la cristallisation, dans la gamme de température 50-60°C, d'une solution solide (phase I) en structure Rotator hexagonale α-RII($R\bar{3}m$) et de nombre d'atomes de carbone moyen voisin de 31 atomes de carbone

② l'évolution de la composition de cette solution solide, en équilibre avec le liquide, se traduisant par un enrichissement progressif en n-alcanes plus légers

③ la cristallisation, au voisinage de 50°C, d'une solution solide (phase II) de structure orthorhombique β' et de nombre d'atomes de carbone moyen voisin de 32,5 atomes de carbone
④ pour les mélanges triphasés, la cristallisation, au voisinage de 30°C, d'une solution solide (phase III) de structure orthorhombique β' et de nombre d'atomes de carbone moyen voisin de 30 atomes de carbone
⑤ pour le mélange tétraphasé, la cristallisation, au voisinage de 12°C, d'une solution solide (phase IV) de structure orthorhombique β' et de nombre d'atomes de carbone moyen voisin de 26 atomes de carbone
⑤ l'invariance, au cours du refroidissement, de la composition et de la structure de la phase lourde II
⑥ la présence des transitions structurales des phases désordonnées Rotators vers la phase ordonnée de basses températures de structure orthorhombique β' pour la phase I la plus légère
⑥ l'absence de transformation structurale pour les deux phases intermédiaires en nombre d'atomes de carbone
⑦ l'évolution, tout au long du refroidissement, des compositions de la phase légère I et des deux phases intermédiaires III et IV, soit par cristallisation du liquide restant, riche en n-alcanes légers, soit, par diffusion à l'état solide des molécules de n-alcanes d'une solution solide à l'autre.

Remarques : Afin de vérifier la reproductibilité de nos résultats expérimentaux et la validité de notre protocole opératoire sur le suivi de la cristallisation, en fonction de la température, des mélanges n-paraffiniques par diffraction des rayons X, des analyses similaires, avec un dispositif expérimental légèrement différent, ont été réalisées au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, à la Faculté des Sciences de Nancy. En effet, la position verticale de notre porte-échantillon ne garantit pas nécessairement l'établissement des équilibres liquide/solide attendus aux fortes proportions en phase liquide, car, aux hautes températures, le liquide a parfois tendance « à couler » du porte-échantillon. Le montage diffractométrique est globalement similaire, la seule différence réside dans l'orientation du module à effet Peltier et de la platine goniométrique. Le goniomètre étant fixé sur une table verticale, son axe devient horizontal. La table est animée d'un mouvement -θ, de telle sorte que le plan du porte-échantillon, initialement dans une position horizontale, reste fixe dans l'espace au cours de la mesure. Par ce dispositif, l'horizontalité de l'échantillon est ainsi conservée quelque soit le domaine angulaire exploité.

Le suivi de la cristallisation par diffraction des rayons X a été réalisé, pour comparaison directe entre les deux méthodes, sur deux échantillons précédemment analysés : les mélanges biphasé C_{22}-C_{36} et triphasé C_{15}-C_{36}. Les résultats structuraux enregistrés sont strictement similaires à ceux précédemment explicités, tant au niveau du nombre de solutions solides cristallisées, de leur nombre d'atomes de carbone moyen à une température donnée ou des températures de cristallisation et de transition solide/solide. Ces analyses structurales confirment ainsi la validité du protocole opératoire utilisé au laboratoire et la fiabilité de la caractérisation structurale de la cristallisation de nos mélanges multiparaffiniques.

Connaissant l'enchaînement des phénomènes caractéristiques de la cristallisation de nos mélanges, nous allons maintenant essayer de comprendre comment les n-alcanes cristallisent et s'arrangent entre eux, au cours du refroidissement d'un système n-aire. Pour ce faire, nous avons schématisé, sur la figure 39, l'allure probable des distributions des proportions en n-alcanes (en nombre de molécules) des différentes solutions solides au cours des étapes marquantes de la cristallisation du mélange triphasé C_{15}-C_{36}. Ces différents schémas ne sont que des

représentations hypothétiques mais qui apportent néanmoins des explications cohérentes à chacune de nos observations structurales expérimentales.

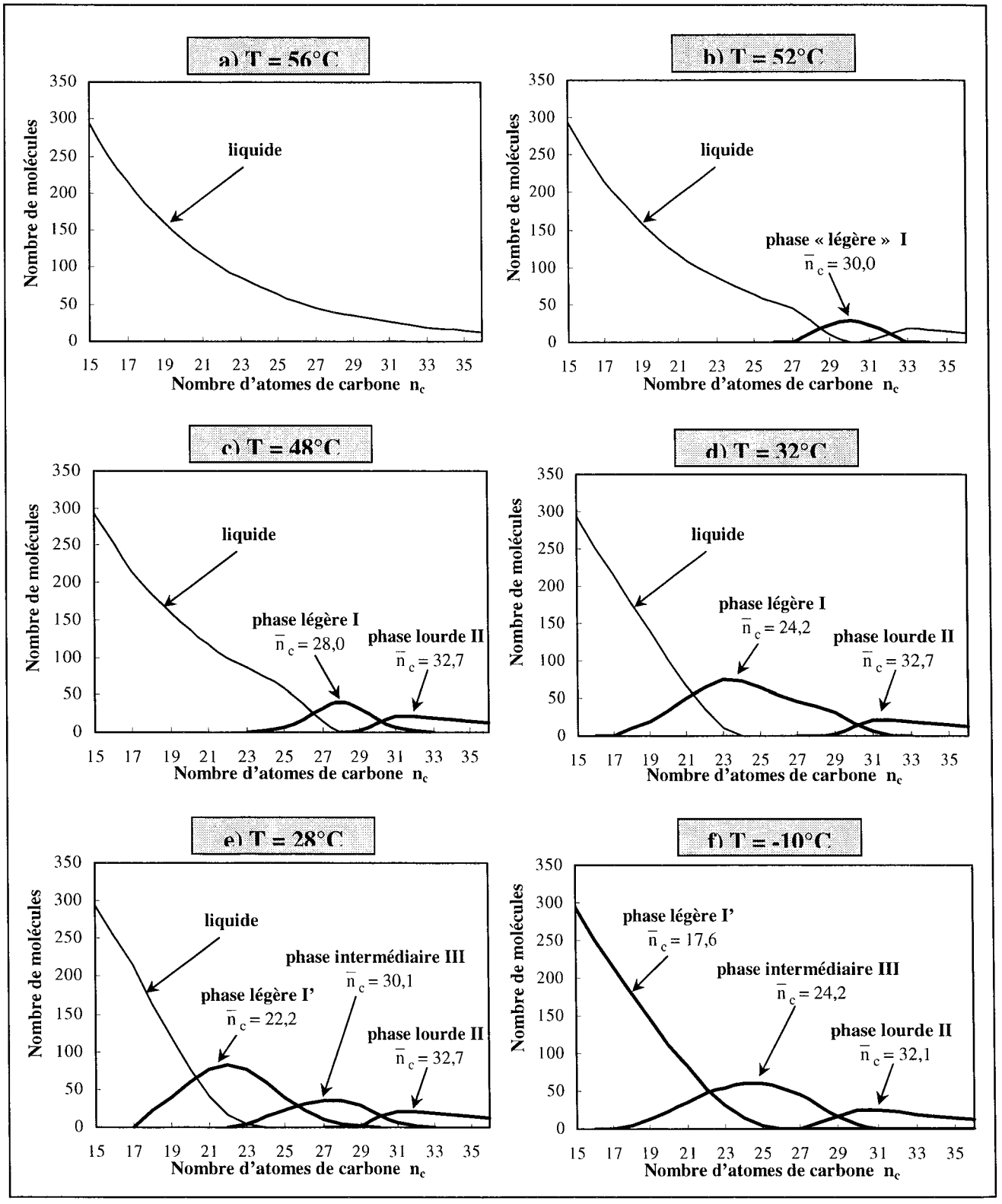


Figure 39 : Représentation schématique des distributions attendues pour chacune des solutions solides lors des étapes caractéristiques de la cristallisation du mélange triphasé C_{15}-C_{36}

L'interprétation des différentes étapes caractéristiques de la cristallisation de nos mélanges synthétiques à distribution exponentielle décroissante des longueurs de chaîne est la suivante :

a) Le mélange n-paraffinique est à l'état liquide, la répartition des proportions en n-alcanes suit la loi de distribution exponentielle décroissante, de décrément logarithmique α fixé à 0,858.

d) La première solution solide, de distribution normale, cristallise avec un nombre d'atomes de carbone moyen voisin de 30 atomes de carbone. On est alors en droit de se demander pourquoi les n-alcanes les plus lourds (entre 32 et 36 atomes de carbone) ne cristallisent pas tous en premier et en l'occurrence dans cette solution solide. La solubilité d'un n-alcane en phase liquide est fonction de sa longueur de chaîne et de sa proportion relative au sein du système soluté/solvant. Ici, les n-alcanes les plus lourds sont en proportions très minoritaires et restent donc, en partie, en solution dans la phase liquide paraffinique. Par contre, les n-alcanes légèrement plus courts sont en proportions plus importantes, ce qui provoque leur cristallisation en plus grandes proportions, à une température donnée. Après la cristallisation de cette solution solide, la distribution de la phase liquide restante s'organise autour de deux groupes : celui des n-alcanes légers majoritaires et celui des n-alcanes très lourds minoritaires (on peut alors se demander si on n'est pas en présence d'une démixtion en phase liquide).

Ces observations sont en accord avec celles rapportées par Chevallier (2000a, 2000b, 2000c, 2001b) lors de l'étude de la cristallisation de mélanges n-aires à distribution de type normal, dans un solvant. Elle avait en effet constaté que les n-alcanes de longueurs de chaîne moyennes, en proportions plus importantes dans la distribution initiale, ont un taux de cristallisation plus élevé, aux hautes températures, que les n-alcanes lourds minoritaires, qui restent ainsi majoritairement dans le liquide quelques degrés en dessous du liquidus.

c) Au cours du refroidissement, la solution solide I, en équilibre avec le liquide, voit sa composition évoluer progressivement (son nombre d'atomes de carbone moyen diminue), par cristallisation des n-alcanes de plus en plus légers. L'introduction progressive de n-alcanes plus légers au sein de la solution solide amplifie la séparation de la distribution des proportions en n-alcanes dans la phase liquide en deux groupes distincts. La diminution de la température rend la phase liquide instable et provoque la cristallisation des n-alcanes les plus lourds en une nouvelle solution solide. Après cristallisation de cette solution solide II, de composition quasiment constante, les n-alcanes restants en phase liquide retrouvent une loi de distribution globalement exponentielle décroissante.

d) Les n-alcanes légers présents dans la phase liquide s'insèrent progressivement et exclusivement dans la solution solide I, au fur et à mesure de l'abaissement de la température. En effet, les n-alcanes cristallisent dans des arrangements de périodicité d'empilement compatible avec leur propre longueur de chaîne, ce qui explique que la solution solide II, trop riche en n-alcanes lourds, ne puisse accueillir des n-alcanes de plus en plus légers. La longueur de chaîne moyenne de la phase I évolue alors continuellement alors que celle de la solution solide II reste constante tout au long de la cristallisation. La distribution des proportions en n-alcanes de la solution solide légère ne suit plus une loi normale et prend désormais une allure bimodale de plus en plus prononcée.
Le fait que la phase I balaie toute la gamme des longueurs de chaîne est également lié aux spécificités de la structure désordonnée Rotator : la diffusion des molécules est en effet nettement plus rapide dans les phases Rotators que dans les phases ordonnées (Yamamoto (1994, 1995, 1997)).

e) L'enrichissement continuel de la solution solide I en n-alcanes de plus en plus légers renforce le caractère bimodal de sa distribution. L'augmentation de la disparité des longueurs de chaîne des n-alcanes, associée à une allure fortement dissymétrique de la distribution, rendent de plus en plus difficile l'arrangement de tous les n-alcanes en une structure lamellaire dense et stable. Cette instabilité provoque la démixtion de la solution solide I en deux phases solides (I' + III). Les n-alcanes lourds vont alors se réorganiser pour former une nouvelle solution solide, de nombre d'atomes de carbone moyen intermédiaire (phase III), avec une loi de distribution normale, il en est de même pour les n-alcanes légers (phase I'). Ces deux nouvelles phases sont nécessairement plus ordonnées que la phase mère qui leur a donnée naissance puisque les n-alcanes sont désormais associés par longueurs de chaîne compatibles, ce qui permet à la nouvelle phase légère I' d'accueillir les n-alcanes légers encore en phase liquide, la composition de la phase II la plus lourde restant constante.
Cette démixtion de la phase solide I, résultant, d'après nos schémas hypothétiques, de son instabilité lors de l'enrichissement progressif en n-alcanes légers, est à rapprocher de nos observations structurales : en effet, on a constaté que les températures de cristallisation des troisièmes et quatrième phases se situent toujours au voisinage des températures de transition ordre/désordre ou désordre/désordre de la phase légère I ; au cours de la cristallisation, l'évolution de cette phase vers des états de plus en plus ordonnés nécessite ainsi une réorganisation moléculaire dans les structures lamellaires, se traduisant par une démixtion en phase solide et par l'apparition de nouvelles phases cristallines (I' + III ou I'' + IV).

f) Les n-alcanes les plus légers cristallisent dans les deux solutions solides I' et III. Une fraction de ces n-alcanes est absorbée par la solution solide intermédiaire III, provoquant ainsi l'élargissement de sa distribution vers les n-alcanes légers (déplacement de la longueur de chaîne moyenne). Cependant, la majeure partie de ces n-alcanes légers cristallise dans la solution solide I', et, du fait de leurs proportions très importantes, sa distribution, initialement normale, devient de type exponentiel décroissant. La phase lourde II reste inchangée tout au long de la cristallisation.

Ainsi, au terme de la cristallisation, la solution solide légère I' (ou I'') présente toujours une loi de répartition des proportions en n-alcanes de type exponentiel décroissant, les autres solutions solides (phase lourde II, phases intermédiaires III et IV), une distribution normale. Cette remarque est valable pour tous les mélanges synthétiques étudiés, quelque soit le nombre de solutions solides visualisées. Il est à noter que le processus de cristallisation de la quatrième solution solide est strictement analogue à celui de la phase intermédiaire III : l'enrichissement de la solution solide I' en n-alcanes de plus en plus légers provoque sa démixtion en deux nouvelles phases solides (I'' + IV).

4.3.2. Exploitation des thermogrammes et suivi thermodynamique de la cristallisation

Une fois les analyses structurales en fonction de la température à notre disposition, il devient très aisé d'identifier les différents effets thermiques visibles sur les thermogrammes, présentés sur les figures 28 et 29 :

① Premier pic = Transition ordre/désordre $\beta' \rightarrow \beta(Fmmm)$ de la phase légère I (premier ordre)

② Deuxième pic = Transition désordre/désordre β-RI(Fmmm)$\rightarrow$ α-RII($R\bar{3}m$) de la phase légère I (premier ordre)

③ Consommation d'enthalpie avec un non retour à la ligne de base = Evolution de la composition de la structure Rotator hexagonale α-RII($R\bar{3}m$) de la phase légère I

④ Troisième pic = Fusion de deux ou trois solutions solides (premier ordre)

La diminution des températures de transition solide/solide et de début de fusion (correspondant au début de la fusion de la phase légère I) est la conséquence directe de la diminution progressive du nombre d'atomes de carbone moyen de cette phase légère d'un mélange à l'autre, lors de l'enrichissement de la distribution en n-alcanes de plus en plus légers. La température de cristallisation commençante est quasiment invariante pour tous les mélanges synthétiques analysés car le mécanisme de cristallisation de la première solution solide est identique, quelque soit le nombre de n-alcanes et la composition théorique de la distribution : cette solution solide (phase I) cristallise en structure Rotator hexagonale α-RII($R\bar{3}m$) et son nombre d'atomes de carbone moyen est toujours voisin de 31 atomes de carbone. La diminution progressive de la température de début de fusion et l'invariance de la température de cristallisation commençante provoquent l'augmentation de la largeur du domaine de fusion. Pour les mélanges triphasés et tétraphasé, la cristallisation des solutions solides intermédiaires ne s'accompagne d'aucun effet thermique identifiable. L'augmentation du nombre de solutions solides conduit à l'élargissement du pic de fusion.

L'élargissement de l'endotherme associé à la transition ordre/désordre de la phase légère I est lié à l'augmentation du désordre dans les couches lamellaires lors de l'enrichissement de cette phase en n-alcanes de plus en plus légers. La phase ordonnée est de moins en moins stable et la transformation devient de plus en plus diffuse, ce qui entraîne une cinétique de transformation ordre/désordre plus faible et un étalement du pic. A contrario, la transition désordre/désordre de cette phase I n'est pas affectée par l'augmentation de la disparité des longueurs de chaîne car elle n'implique que des phases déjà désordonnées.

IV. INFLUENCE DU NOMBRE DE N-ALCANES SUR L'ETAT STRUCTURAL DES MELANGES PRESENTANT UNE DISTRIBUTION EXPONENTIELLE DECROISSANTE DES LONGUEURS DE CHAINE

L'étude structurale et calorimétrique précédente s'attachait principalement à la caractérisation des phénomènes engagés dans la cristallisation de mélanges à distribution exponentielle décroissante, dont la gamme de longueurs de chaîne était choisie de manière à représenter le plus fidèlement les compositions observées dans les bruts pétroliers paraffiniques. Les conclusions obtenues lors de l'analyse de ces mélanges synthétiques modèles constituent une étape dans la compréhension du comportement des systèmes pétroliers réels complexes. Cependant, les mélanges synthétiques étudiés se différencient uniquement par le nombre de phases cristallisées et s'avèrent tous polyphasés. Notre intérêt va donc se porter sur la caractérisation du passage d'un système n-paraffinique monophasé à un système biphasé et sur les conditions d'apparition de cette deuxième phase, afin de répondre aux questions fondamentales suivantes :

- quelle est l'influence du nombre de n-alcanes sur l'état structural final de mélanges à distribution exponentielle décroissante des longueurs de chaîne ?
- existe-t-il des relations quantifiables entre le nombre de n-alcanes de la distribution et le nombre de solutions solides visualisées ?.

Dans cette optique, de nouveaux mélanges synthétiques de n-alcanes, dont les fractions molaires suivent toujours la même loi de récurrence exponentielle décroissante ($x_{n+1} = \alpha.x_n$ avec $\alpha = 0,858$), vont être préparés, en adoptant un mode opératoire similaire à celui décrit au paragraphe III.1. La stratégie de synthèse de nos échantillons consiste à partir de mélanges ternaires de n-alcanes, théoriquement monophasés d'après la littérature, et d'étendre

progressivement la gamme de longueurs de chaîne de la distribution de manière à cerner l'émergence de la deuxième solution solide cristalline (en ajoutant les n-alcanes toujours dans des proportions fixées par la même loi de récurrence). Seize nouveaux mélanges ont ainsi été préparés, comportant de 3 à 14 n-alcanes consécutifs.

La caractérisation structurale complète de nos échantillons est réalisée, à température ambiante (21-23°C), par combinaison des deux techniques de diffraction des rayons X : la chambre photographique Guinier de Wolff et le diffractomètre à compteur (la description de ces deux techniques expérimentales figurant dans l'annexe T.E.1). Les clichés photographiques, nécessaires à l'identification de la structure orthorhombique β' ou β'', sont obtenus sur les échantillons réduits en poudre, avec un temps d'exposition fixé à 72 heures. L'analyse structurale au goniomètre à compteur a été effectuée sur des pastilles de cire orientées préférentiellement et disposées en réflexion par rapport au trajet du faisceau incident. Le tableau 8 récapitule l'ensemble des informations caractéristiques de nos mélanges synthétiques, relevées sur les diffractogrammes (nombre de solutions solides cristallisées, nombres d'atomes de carbone moyens et paramètres cristallographiques a, b et c) et sur les clichés photographiques (identification de la nature de la structure orthorhombique).

Mélanges	c (Å)	$\bar{n}_c$	$\bar{n}$ théor.	Δn	a (Å)	b (Å)	structure
C22/C23/C24	63,51	**23,48**	23,90	0,42	4,940	7,406	β'
C23/C24/C25	63,51	**23,48**	23,90	0,42	4,940	7,406	β'
C24/C25/C26	66,79	**24,77**	24,90	0,13	4,950	7,420	β"
C21/C22/C23/C24	60,49	**22,30**	22,31	0,01	4,974	7,408	β'
C22/C23/C24/C25	62,74	**23,18**	23,31	0,13	4,980	7,437	β'
C21 ... C25	61,36	**22,64**	22,70	0,06	4,985	7,422	β"
C22 ... C26	64,37	**23,82**	23,70	0,12	4,963	7,436	β"
C22 ... C27	64,43	**23,84**	24,10	0,26	4,951	7,421	β"
C22 ... C28	66,27	**24,57**	24,40	0,17	4,962	7,436	β"
C22 ... C29	66,66	**24,72**	24,72	0,00	4,943	7,390	β'
C22 ... C30	67,83	**25,18**	25,01	0,17	4,922	7,405	β'
C22 ... C31	68,44	**25,42**	25,28	0,14	4,926	7,389	β'
C22 ... C32	69,70	**25,92**	25,54	0,38	4,926	7,389	β'
C22 ... C33	67,27	**24,96 +épaulement**	25,77	0,81	4,927	7,390	β'
C22 ... C34	66,65	**24,72**	25,99	-	4,927	7,390	β'
	72,07	**26,85**			4,927	7,390	β'
C22 ... C35	67,34	**24,99**	26,18	-	4,927	7,390	β'
	75,13	**28,05**			4,927	7,390	β'
C22 ... C36	67,49	**25,05**	26,37	-	4,927	7,390	β'
	82,12	**30,80**			4,927	7,390	β'

Tableau 8 : Données structurales caractéristiques des mélanges allant des ternaires au 15-aire

Les positions angulaires lues et corrigées des différentes réflexions visibles sur les diffractogrammes, accompagnées des distances interplanaires et des nombres d'atomes de carbone moyens calculés, sont rassemblés dans l'annexe 3. La grandeur Δn représente l'écart entre les valeurs mesurées et théoriques des nombres d'atomes de carbone moyens de l'unique solution solide. Quelques clichés photographiques sont présentés, pour illustration, sur la figure 40. Pour rappel, la distinction entre les deux structures orthorhombiques β' et β'' est marquée par une démultiplication des raies vers 21°, phénomène difficilement visualisable sur les diffractogrammes mais beaucoup plus net sur les clichés photographiques en raison de temps d'exposition au faisceau de rayons X beaucoup plus longs. Ainsi, la structure β' se caractérise, sur les clichés photographiques, par 2 raies intenses vers 21° (quasiment confondues), tandis que la structure β'' se matérialise par 3 raies, les deux raies plus intenses encadrant une raie intermédiaire plus fine (figure 40). Une fine poudre d'or fait toujours office d'étalon interne.

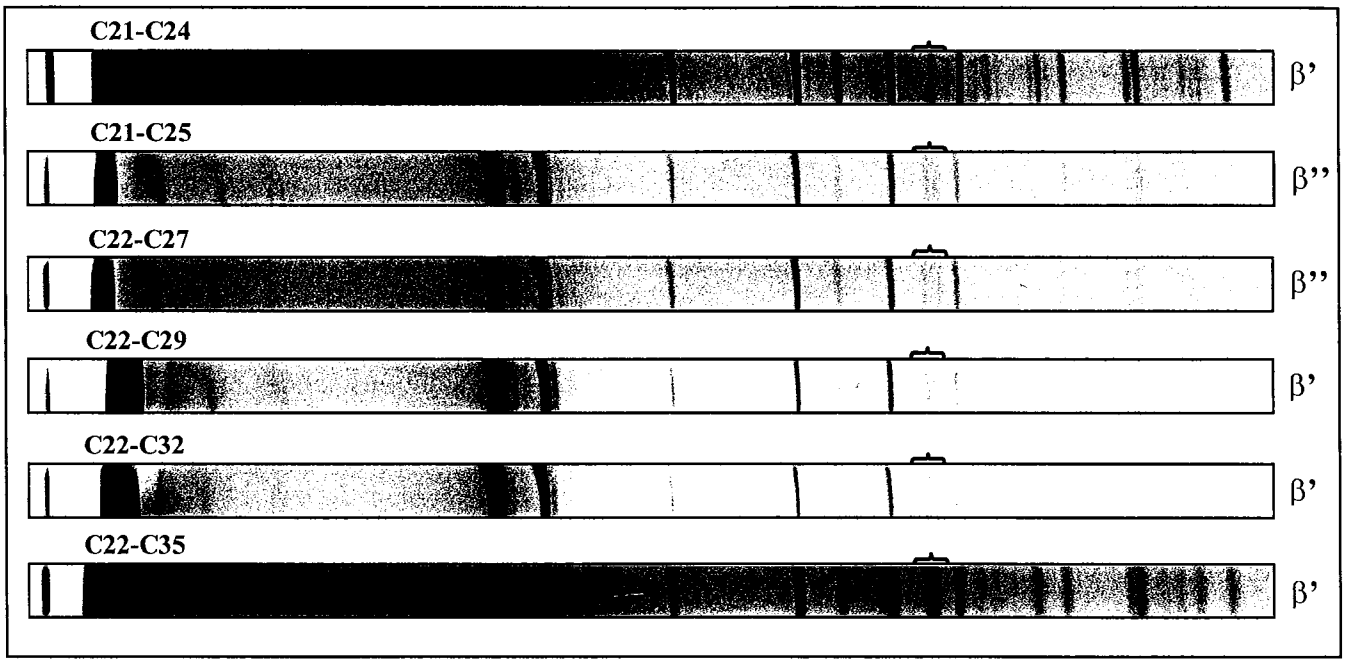


Figure 40 : Clichés photographiques de diffraction des rayons X (rayonnement $\lambda K\alpha_{Cu}$)

Pour nos observations structurales, on distingue le cas des systèmes monophasés de ceux des systèmes biphasés :

⇒ **Mélanges monophasés**

Tous les mélanges comportant de 3 à 11 n-alcanes consécutifs (des ternaires à la distribution C_{22}-C_{32}) cristallisent en une unique solution solide orthorhombique, isostructurale aux phases intermédiaires de structures β' et β'' rencontrées dans les systèmes binaires ou ternaires de n-alcanes et détaillées dans le chapitre I (paragraphe V.1.3.).

L'éventail de mélanges préparés nous permet également de mettre en évidence l'influence de la parité de la longueur de chaîne du n-alcane débutant la distribution sur la structure orthorhombique observée. Ainsi, pour les trois ternaires, la solution solide est de structure orthorhombique β' pour la distribution débutant par un n-alcane impair ($C_{23}/C_{24}/C_{25}$) et de structure β'' pour celles commençant par un n-alcane pair ($C_{22}/C_{23}/C_{24}$ et $C_{24}/C_{25}/C_{26}$). Ces observations structurales sont conformes aux résultats de la littérature (Nouar (1998a, 1998c, 1999)) et aux règles de succession des phases, établies dans les diagrammes de phases binaires de n-alcanes et extrapolables aux systèmes ternaires (chapitre I, paragraphe V.1.3.). Pour les

deux mélanges quaternaires, la solution solide est de structure orthorhombique β', alors que, pour les deux quinaires étudiés, elle est en symétrie orthorhombique β'', et ce quelle que soit la parité du n-alcane débutant la distribution. Hormis pour les systèmes binaires et ternaires de n-alcanes, la parité du n-alcane débutant la distribution n'a visiblement aucune influence sur la symétrie cristalline de la solution solide finale.

L'extension progressive de la distribution vers les n-alcanes lourds semble privilégier la cristallisation d'une solution solide de structure orthorhombique β'. En effet, tous les mélanges allant du 8-aire au 11-aire cristallisent en une unique phase de structure orthorhombique β'. Toutes les solutions solides rencontrées ici présentent un même arrangement structural dans les plans (a,b) car les paramètres cristallographiques a et b sont quasiment invariants pour tous les mélanges étudiés (tableau 10), leur seule différence réside dans l'épaisseur des couches moléculaires.

Ces mélanges de n-alcanes à distribution exponentiellement décroissante des longueurs de chaîne vérifient l'hypothèse de l'empilement moléculaire dans les solutions solides n-paraffiniques, établie par Chevallier (1999a, 1999c, 2000a) pour des mélanges n-aires modèles et réels à distribution de type normal. Cette hypothèse stipulait que la période d'identité de l'empilement moléculaire des structures lamellaires de mélanges n-aires correspond à la longueur de chaîne d'un hypothétique n-alcane impair C_n dont le nombre d'atomes de carbone $\overline{n}_c$ est équivalent au nombre d'atomes de carbone moyen théorique $\overline{n}$ du mélange, obtenu par analyse chromatographique pour les mélanges réels et par calcul direct pour les systèmes synthétiques. Les résultats recueillis dans le cadre de cette étude confirment ce résultat car les nombres d'atomes de carbone moyens $\overline{n}_c$ de chacune des solutions solides cristallines sont très voisins des nombres d'atomes de carbone moyens théoriques $\overline{n}$ calculés pour chaque distribution, l'écart entre ces deux valeurs étant toujours inférieur à 0,5 atomes de carbone.

⇒ **Mélanges biphasés**

A partir de la distribution C_{22}-C_{33}, soit à partir de 12 n-alcanes consécutifs au sein du mélange, le système devient biphasé avec la cristallisation d'une deuxième solution solide riche en n-alcanes lourds. L'apparition de cette phase lourde est détectable sur les diffractogrammes par l'épaulement entre les réflexions (00l), cependant, la détermination de son nombre d'atomes de carbone moyen $\overline{n}_c$ s'avère hasardeuse pour le premier mélange biphasé C_{22}-C_{33}, car aucune raie (00l) n'émerge distinctement de cet épaulement. Le glissement continu des positions angulaires des raies (00l) de cette nouvelle solution solide vers les petits angles, lié à un enrichissement progressif en n-alcanes lourds, et l'augmentation des proportions de cette phase au sein du système biphasé, aboutissent à une meilleure définition des raies (00l) et autorisent ainsi le calcul de son nombre d'atomes de carbone moyen pour tous les mélanges à partir du C_{22}-C_{34} (tableau 10). Cette phase lourde, de structure orthorhombique β', demeure toujours en proportions minoritaires vis-à-vis de la première solution solide. Pour tous les mélanges biphasés allant du C_{22}-C_{33} au C_{22}-C_{36}, l'apparition de la phase lourde fige la composition de la solution solide préexistante. En effet, le nombre d'atomes de carbone moyen de la phase la plus légère reste invariant et oscille autour de 25 atomes de carbone, alors que celui de la nouvelle phase lourde augmente assez rapidement dès lors que l'on ajoute un n-alcane plus lourd à la distribution.

En conséquence, l'extension de la distribution vers les n-alcanes lourds provoque l'apparition d'une deuxième phase par saturation et démixtion de la première phase, qui, afin de conserver une structure lamellaire dense et stable, se réorganise en deux phases. La nouvelle solution solide regroupe, majoritairement, les n-alcanes les plus lourds de la phase mère et ceux ajoutés entre chaque mélange, d'où les variations de composition enregistrées. Ce phénomène de démixtion en phase solide, avec apparition d'une phase plus lourde, est similaire à celui observé lors de la cristallisation de la troisième et de la quatrième solution solide, de nombre d'atomes de carbone moyen intermédiaire, dans le cas des distributions plus étendues allant du C_{22}-C_{36} au C_{14}-C_{36}.

En conclusion, ces observations structurales s'inscrivent dans la lignée de celles mises en évidence précédemment pour les mélanges allant du C_{22}-C_{36} au C_{14}-C_{36} : l'augmentation du nombre de n-alcanes de la distribution génère l'apparition, par démixtion en phase solide, de nouvelles solutions solides plus riches en n-alcanes lourds que la phase mère qui leur a donné naissance. Les mécanismes engagés dans la cristallisation de ces nouvelles solutions solides sont strictement analogues que l'on étende la distribution paraffinique vers les n-alcanes plus légers (distributions allant du C_{22}-C_{36} au C_{14}-C_{36}) ou vers les n-alcanes plus lourds (distributions allant du C_{22}-C_{24} au C_{22}-C_{36}). Cependant, les compositions des différentes solutions solides ne sont pas affectées de la même manière lors de l'ajout d'un n-alcane : ainsi, à température ambiante, l'extension de la distribution vers les n-alcanes de plus en plus légers provoque la diminution graduelle du nombre d'atomes de carbone moyen de la phase légère, les phases plus lourdes ne subissant aucune variation de composition, alors que l'extension de la distribution vers les n-alcanes de plus en plus lourds conduit à l'augmentation progressive du nombre d'atomes de carbone moyen de la phase lourde, la phase la plus légère restant, cette fois-ci, de composition invariante. Il est alors logique de constater que les n-alcanes ajoutés à la distribution se retrouveront essentiellement dans la solution solide dont la périodicité d'empilement sera la plus compatible avec leur longueur de chaîne, de manière à minimiser le désordre interne et les vides dans les couches moléculaires.

Par combinaison de l'ensemble des résultats relatifs à l'extension de la gamme de longueurs de chaîne des mélanges synthétiques à distribution exponentiellement décroissante, le système devient biphasé à partir de 12 n-alcanes consécutifs, triphasé à partir de 18 n-alcanes et tétraphasé à partir de 23 n-alcanes. A première vue, il n'y a pas de corrélation directe entre le nombre de n-alcanes ajoutés au mélange et l'apparition de nouvelles solutions solides. La seule affirmation possible est que le nombre de solutions solides cristallines augmente avec le nombre de n-alcanes de la distribution. D'autre part, un nombre de phases croissant semble être un facteur favorable à l'apparition de nouvelles phases intermédiaires, lors de l'extension de la gamme de longueurs de chaîne de la distribution en n-alcanes.

Remarques : L'analyse structurale d'échantillons massifs a conduit à des résultats analogues. Il semble donc que le mode de préparation des pastilles minces ne modifie en rien les mécanismes de la cristallisation.

V. INFLUENCE DE LA COMPOSITION SUR L'ETAT STRUCTURAL DES MELANGES PRESENTANT UNE DISTRIBUTION EXPONENTIELLE DECROISSANTE DES LONGUEURS DE CHAINE

Dans la continuité de l'étude structurale précédente sur l'influence du nombre de n-alcanes de la distribution sur l'état structural final des mélanges à distribution exponentielle décroissante,

on est désormais en droit de se demander si la composition du mélange, pour un même nombre de n-alcanes, a un effet sur le nombre de solutions solides visualisées. En d'autres termes, ceci revient à poser la question suivante : est-ce que le fait d'enrichir la distribution en n-alcanes lourds ou en n-alcanes légers a une quelconque influence sur la cristallisation et sur le nombre de phases cristallisées ?.

Pour ce faire, de nouveaux mélanges synthétiques à distribution exponentielle décroissante allant du C_{22}-C_{29} au C_{15}-C_{29} sont préparés. Ils sont comparables aux mélanges de distribution allant du C_{22}-C_{29} au C_{22}-C_{36} étudiés précédemment. Le nombre de n-alcanes est aussi identique pour deux distributions symétriques de composition différente, C_{22}-C_{32} et C_{19}-C_{29} par exemple.

Les huit mélanges n–aires allant du C_{22}-C_{29} au C_{15}-C_{29} sont ainsi préparés par ajout successif de n-alcanes de plus en plus légers, dans les proportions définies par la loi de distribution exponentielle décroissante ($x_{n+1} = \alpha.x_n$ avec $\alpha = 0,858$). Il est à noter que, contrairement au cas des mélanges allant du C_{22}-C_{29} au C_{22}-C_{36}, le n-alcane C_{n-1} additionné à la distribution C_n-C_{29} est désormais en proportions majoritaires et donc perturbe fortement la composition du mélange. La caractérisation structurale complète de ces mélanges a été réalisée, à température ambiante (21-23°C), par combinaison des deux techniques de diffraction des rayons X décrites précédemment. En raison de leurs fortes proportions en n-alcanes légers, ces échantillons ont un caractère très malléable et plastique, ce qui rend leur réduction en poudre très difficile, même par trempe dans un bain d'azote. Des essais en chambre photographique ont néanmoins été tentés mais ces derniers ont abouti à des clichés peu exploitables, qui ne seront donc pas présentés ici. La détermination des structures orthorhombiques des solutions solides se fera donc sur la base des observations structurales du paragraphe IV : en effet, pour les distributions allant du C_{22}-C_{29} au C_{22}-C_{36}, toutes les solutions solides sont de structure orthorhombique β' et on peut alors légitimement supposer, par analogie, qu'il en sera de même pour les mélanges étudiés ici allant du 8-aire au 15-aire, après cristallisation complète.

Le tableau 9 présente les données structurales caractéristiques de nos mélanges, extraites des différents diffractogrammes. L'annexe 4 rassemble l'ensemble des positions angulaires lues et corrigées des différentes raies visualisables, les distances interplanaires correspondantes, les paramètres cristallographiques et les nombres d'atomes de carbone moyens calculés de chacune des solutions solides observées.

Mélanges	**22-29**	**21-29**	**20-29**	**19-29**	**18-29**	**17-29**	**16-29**	**15-29**
Nombre de n-alcanes	8	9	10	11	12	13	14	15
$\bar{n}$ **théorique**	24,72	24,01	23,28	22,54	21,77	20,99	20,18	19,37
Phase solide I (légère)								
c(Å)	66,71	64,61	62,03	59,14	58,03	56,49	56,10	57,95
$\bar{n}_c$	**24,74**	**23,61**	**22,90**	**21,87**	**21,33**	**20,73**	**20,57**	**21,30**
structure	β'	β'	β-RI	β-RI	α-RII	α-RII + εL	α-RII + L	α-RII + L
Phase solide II(lourde)								
c(Å)	–	65,40	66,55	69,81	69,24	69,24	69,20	69,14
$\bar{n}_c$	–	**24,23**	**24,68**	**25,96**	**25,73**	**25,73**	**25,72**	**25,70**
structure	–	β'	β'	β'	β'	β'	β'	β'

Tableau 9 : Données structurales des mélanges allant du C_{22}-C_{29} au C_{15}-C_{29}

Une deuxième solution solide, légèrement plus riche en n-alcanes lourds que la phase initialement présente, apparaît dès l'ajout du premier n-alcane léger à la distribution C_{22}-C_{29}. Seule la distribution C_{22}-C_{29} cristallise en une unique solution solide, de structure orthorhombique β' et de nombre d'atomes de carbone moyen $\overline{n}_c$ très voisin du nombre d'atomes de carbone moyen théorique $\overline{n}$ de la distribution, tous les autres mélanges étant biphasés. Le nombre d'atomes de carbone moyen de la solution solide initiale (I) diminue progressivement lors de l'extension de la distribution, même après l'émergence de la deuxième phase solide (II). Cet enrichissement graduel en n-alcanes légers s'accompagne de l'apparition des transitions solide/solide vers les deux phases désordonnées Rotators successives, de structure orthorhombique puis hexagonale. La nouvelle solution solide, de structure orthorhombique β', voit son nombre d'atomes de carbone moyen augmenter pour les premiers mélanges biphasés puis se stabiliser assez rapidement, au voisinage de 25,7 atomes de carbone, pour les distributions les plus étendues.

Pour les trois dernières distributions allant du C_{17}-C_{29} au C_{15}-C_{29}, le halo de diffusion de la phase liquide indique que la cristallisation n'est pas terminée à température ambiante, les n-alcanes les plus légers restant en phase liquide. La proportion de n-alcanes légers non cristallisés et donc de liquide augmentent au fur et à mesure de l'extension de la distribution, ce qui explique la stabilisation puis l'augmentation du nombre d'atomes de carbone moyen de la phase I. Une analyse diffractomètrique après trempe à 0°C des pastilles de tous nos échantillons synthétiques s'est ainsi avérée nécessaire, afin de mieux cerner l'état de ces mélanges après cristallisation totale. Les résultats obtenus après cette trempe sont rassemblés dans le tableau 10 et aboutissent aux commentaires suivants :

- le mélange C_{22}-C_{29} reste monophasé et la composition de la solution solide varie peu entre la température ambiante et les basses températures
- les distributions allant du C_{21}-C_{29} au C_{18}-C_{29} cristallisent toujours en deux solutions solides dont les nombres d'atomes de carbone moyens évoluent peu au cours du refroidissement
- la cristallisation complète des distributions allant du C_{17}-C_{29} au C_{15}-C_{29} fait apparaître une troisième solution solide, de nombre d'atomes de carbone moyen intermédiaire situé autour de 22 atomes de carbone, et qui diminue avec l'extension de la distribution vers les n-alcanes légers ; le nombre d'atomes de carbone moyen de la phase légère I baisse fortement et adopte désormais une diminution linéaire lors de l'augmentation du nombre de n-alcanes, alors que celui de la phase la plus lourde II demeure constant.

Les observations faites lors de la cristallisation de ces mélanges allant du C_{22}-C_{29} au C_{15}-C_{29} sont à rapprocher de celles faites lors de l'étude des distributions allant du C_{22}-C_{36} au C_{15}-C_{36}. Ainsi, même avec une gamme de longueurs de chaîne moindre, l'ajout de n-alcanes plus légers à une distribution exponentielle décroissante s'accompagne, invariablement, des mêmes conséquences sur le comportement en cristallisation.

Notre objectif premier étant de comprendre l'influence de la longueur de chaîne moyenne théorique sur l'état structural de nos mélanges à distribution exponentielle décroissante, le tableau suivant nous permet de comparer directement les résultats caractéristiques des deux séries de distributions symétriques. Tous les résultats présentés dans ce tableau sont ceux issus de l'analyse structurale par trempe des pastilles à 0°C car il est essentiel de confronter l'état structural des deux séries de mélanges lorsque tous les n-alcanes sont cristallisés, afin d'obtenir des conclusions cohérentes.

Nombre de n-alcanes	8	9	10	11	12	13	14	15
Ajout d'un n-alcane lourd	**22-29**	**22-30**	**22-31**	**22-32**	**22-33**	**22-34**	**22-35**	**22-36**
Phase solide I(légère)								
$\bar{n}_c$	24,28	24,77	25,01	25,56	24,59	24,43	24,62	24,71
structure	β'	β'	β'	β'	β'	β'	β'	β'
Phase solide II(lourde)								
$\bar{n}_c$	–	–	–	–	25,89	26,48	27,59	30,31
structure	–	–	–	–	β'	β'	β'	β'
Ajout d'un n-alcane léger	**22-29**	**21-29**	**20-29**	**19-29**	**18-29**	**17-29**	**16-29**	**15-29**
Phase solide I(légère)								
$\bar{n}_c$	24,31	23,21	22,47	21,42	20,76	18,89	18,33	18,01
structure	β'	β'	β'	β'	β'	β'	β-RI	β-RI
Phase solide II(lourde)								
$\bar{n}_c$	–	23,76	24,30	25,55	25,53	25,17	25,16	25,25
structure	–	β'	β'	β'	β'	β'	β'	β'
Phase solide III(intermédiaire)								
$\bar{n}_c$	–	–	–	–	–	23,15	22,28	21,52
structure	–	–	–	–	–	β'	β'	β'

Tableau 10 : Comparaison entre les données structurales issues de la trempe à 0°C des mélanges allant du C_{22}-C_{29} au C_{22}-C_{36} et du C_{22}-C_{29} au C_{15}-C_{29}

La composition de la distribution a incontestablement une influence sur l'état structural final de ces mélanges, car toutes les distributions symétriques présentent un nombre de solutions solides différent au terme de la cristallisation. Ainsi, pour les distributions se différenciant par l'ajout d'un n-alcane plus léger, la deuxième solution solide apparaît dès le premier ajout et une troisième phase cristallise, aux basses températures, pour les distributions les plus larges. L'évolution des compositions des différentes phases, lors de l'extension de la distribution en n-alcanes, diverge également entre ces deux séries de mélanges.

Pourtant, pour un même nombre de n-alcanes et une même loi de distribution des proportions molaires, l'écart entre les longueurs de chaîne de deux n-alcanes consécutifs du mélange est strictement identique quelle que soit la longueur de chaîne moyenne théorique du mélange. Les différences de longueurs de chaîne étant parfaitement analogues entre deux mélanges de même nombre de constituants, ces derniers doivent donc logiquement posséder le même arrangement moléculaire dans les structures lamellaires et donc le même nombre de solutions solides cristallisées, la composition intervenant uniquement sur l'épaisseur des couches moléculaires. Or, ces affirmations vont à l'encontre des résultats observés expérimentalement. En toute logique, on peut donc supposer que les distributions paraffiniques allant du C_{22}-C_{29} au C_{22}-C_{36} vont également faire apparaître une deuxième phase à partir du mélange C_{22}-C_{30} et une troisième phase à partir du mélange C_{22}-C_{34}. Des températures de démixtion d'autant plus basses que le mélange est riche en n-alcanes lourds pourraient expliquer l'absence de ces nouvelles solutions solides à la température ambiante et à 0°C. Cependant, ces explications ne restent que des hypothèses d'étude qui non malheureusement pu être vérifiées expérimentalement : ainsi, pour

les trois mélanges C_{22}-C_{30}, C_{22}-C_{31}, et C_{22}-C_{32}, les analyses structurales réalisées à la température de 0°C n'ont mis en évidence aucune nouvelle solution solide et les analyses calorimétriques, dont la température minimale était fixée à –10°C, n'ont également révélé aucun effet thermique additionnel aux basses températures. Néanmoins, cette démixtion en phase solide de la phase légère peut se produire à des températures inférieures à 0°C et n'être accompagnée d'aucun endotherme décelable.

En conclusion, certaines observations structurales sont récurrentes pour les trois séries de mélanges étudiées dans ce chapitre, la première allant du C_{22}-C_{36} au C_{14}-C_{36}, la deuxième du C_{22}-C_{29} au C_{22}-C_{36}, et finalement la troisième allant du C_{22}-C_{29} au C_{15}-C_{29}. Ainsi, pour tous ces mélanges à distribution exponentielle décroissante des longueurs de chaîne, le nombre de phases cristallisées augmente avec le nombre de n-alcanes de la distribution, indépendamment de la longueur de chaîne du n-alcane ajouté (plus long ou plus court). De plus, l'apparition des nouvelles solutions solides se produit toujours par le même mécanisme moléculaire : au fur et à mesure de l'extension de la distribution, l'unique solution solide (pour les systèmes monophasés) et la première phase à cristalliser (pour les systèmes polyphasés) se saturent et deviennent instables ; pour retrouver une structure dense et stable et accueillir de nouveaux n-alcanes, cette solution solide se réorganise en deux nouvelles phases. Les n-alcanes ajoutés entre chaque distribution cristallisent préférentiellement dans la solution solide de périodicité d'empilement compatible avec leur propre longueur de chaîne : pour les systèmes polyphasés, l'extension de la distribution vers les n-alcanes légers et vers les n-alcanes lourds entraîne, respectivement, une modification de la composition de la phase la plus légère (I) et de la phase la plus lourde (II), les compositions des autres solutions solides restant globalement invariantes (à température ambiante). Finalement, la longueur de chaîne moyenne théorique de la distribution n'a, en théorie, aucune influence sur le nombre de solutions solides visualisées lors de la cristallisation de deux mélanges n-aires renfermant le même nombre de n-alcanes, seuls les nombres d'atomes de carbone moyens des différentes solutions solides et les températures de démixtion de la phase légère peuvent être sujets à des variations.

VI. CONCLUSION

Cette étude structurale et calorimétrique réalisée sur de nombreux mélanges, de distribution des proportions molaires en n-alcanes identique à celle rencontrée dans les bruts pétroliers paraffiniques (exponentielle décroissante), apportent de précieuses informations sur la cristallisation des fluides pétroliers réels. Cette étude a ainsi permis de caractériser les phénomènes intervenant lors de la cristallisation de ces mélanges et de mettre en évidence l'influence de paramètres tels que la température, le nombre de n-alcanes et la composition du système sur le nombre de solutions solides cristallines observées.

Le suivi de la cristallisation, en fonction de la température, de mélanges synthétiques à distribution exponentiellement décroissante allant du C_{22}-C_{36} au C_{14}-C_{36}, nous a permit, d'une part, d'extraire des comportements généralisables à tous les mélanges, et, d'autre part, d'expliciter les mécanismes responsables du nombre de phases observées, de leur ordre d'apparition et de l'évolution de leur composition au cours du refroidissement. Au cours de la cristallisation, la première phase qui apparaît (en structure Rotator hexagonale) couvre toute la gamme de longueurs de chaîne de la distribution, en se chargeant progressivement en n-alcanes de plus en plus légers. L'apparition des troisième et quatrième solutions solides, de nombre d'atomes de carbone moyen intermédiaire, est alors générée par la démixtion de la phase la plus

légère, qui, devenue instable au cours du refroidissement, se réorganise en deux phases solides plus stables. Cette instabilité de la phase légère est associée à l'augmentation de la disparité des longueurs de chaîne dans la structure lamellaire orthorhombique induite par la cristallisation progressive des n-alcanes de plus en plus légers, et/ou à la réorganisation moléculaire lors du passage vers les structures ordonnées de basses températures. Le nombre de solutions solides intermédiaires observées dépend de l'écart, au terme de la cristallisation, entre les nombres d'atomes de carbone moyens des phases lourde et légère.

Pour tous les mélanges à distribution exponentielle décroissante, le nombre de phases cristallisées augmente avec le nombre de n-alcanes de la distribution. L'apparition de nouvelles solutions solides, lors de l'extension de la gamme de longueurs de chaîne de la distribution (à température ambiante), est invariablement liée à la démixtion en phase solide de l'unique solution solide ou de la phase la plus légère. Ces nouvelles phases sont toujours plus riches en n-alcanes lourds que la phase mère qui leur a donné naissance. Pour un même nombre de n-alcanes, la composition n'a, en théorie, aucune influence sur le nombre de solutions solides cristallisées et peut seulement intervenir sur les températures de démixtion de la phase légère et sur l'évolution des nombres d'atomes de carbones moyens des différentes solutions solides, les n-alcanes cristallisant dans une phase solide donnée dont la périodicité de la structure est compatible avec leur longueur.

In fine, la récurrence de certains phénomènes structuraux lors de la cristallisation de nos mélanges synthétiques modèles permet leur extrapolation aux bruts pétroliers paraffiniques complexes. Ainsi, une meilleure description de la cristallisation de ces fluides pétroliers réels entraîne l'élaboration d'un modèle thermodynamique prédictif plus fiable et plus représentatif, car il peut désormais reposer sur des observations expérimentales et non plus sur des postulats hypothétiques non vérifiés.

Chapitre III

Caractérisation thermodynamique des n-alcanes et de leurs mélanges complexes synthétiques et réels

I. INTRODUCTION

La prévision des conditions de cristallisation des dépôts solides paraffiniques dans les fluides pétroliers lourds nécessite l'utilisation de modèles thermodynamiques adaptés, capables de restituer, pour une composition donnée du fluide, la température de cristallisation commençante (TCC) et la courbe de dépôt solide en fonction de la température. La capacité prédictive de ces modèles repose sur une caractérisation correcte et complète des phases en équilibre thermodynamique. L'élaboration de ces modèles nécessite, en premier lieu, l'identification des phases à prendre en compte, puis, la détermination de l'ensemble des propriétés thermodynamiques associées aux différentes phases engagées dans les différents équilibres thermodynamiques. En conséquence, la connaissance, la compréhension et la prévision du comportement des phases solides déposées sont indispensables à une bonne définition des paramètres du modèle et à l'amélioration de son pouvoir de prédiction. Dans cette optique et dans la continuité du chapitre précédent portant sur les mécanismes de la cristallisation de mélanges n-aires, ce chapitre est consacré à la détermination de leurs propriétés thermodynamiques.

A ce stade de notre travail, l'étude structurale précédente sur les mélanges de n-alcanes, à distribution exponentiellement décroissante, nous permet désormais de dégager certaines observations primordiales à la définition des hypothèses du modèle :

- la prévision de l'apparition d'une ou de plusieurs solutions solides cristallisées en fonction du nombre de n-alcanes de la distribution n-paraffinique permet de fixer le nombre de phases à l'équilibre dans le système

- la mise à l'écart de tous les modèles dont les hypothèses reposent, soit sur la cristallisation indépendante de tous les n-alcanes purs en un solide polyphasé, soit sur la formation d'une unique solution solide et donc d'un solide monophasé par miscibilité totale de tous les n-alcanes ; seuls les modèles (Lira-Galeana (1996), Coutinho (1996)) tenant compte d'une possible miscibilité partielle à l'état solide et proposant une décomposition du système en pseudoconstituants sont désormais valables.

Cette caractérisation structurale des mélanges paraffiniques, nécessaire à l'identification des phases en présence et à la compréhension du mécanisme de cristallisation, ne constitue cependant qu'une étude préliminaire, bien qu'indispensable, et la prévision des courbes de dépôt requière l'ensemble des données thermodynamiques relatives aux constituants purs ou pseudoconstituants intervenant dans les équilibres solide/liquide. Afin de minimiser la collecte de ces données thermodynamiques, des relations reliant les différentes propriétés thermodynamiques des changements de phase (températures, enthalpies, capacités calorifiques) à la longueur de chaîne du n-alcane pur ou au nombre d'atomes de carbone moyen du pseudoconstituant doivent être établies pour simplifier l'utilisation des modèles thermodynamiques. L'objectif est donc, dans un premier temps, d'obtenir ces relations en analysant méthodiquement les variations des propriétés thermodynamiques des n-alcanes purs en fonction de leur longueur de chaîne, puis, dans un deuxième temps, de vérifier la validité de l'extrapolation de ces relations aux mélanges synthétiques et réels.

Une revue bibliographique complète sur les propriétés thermodynamiques des n-alcanes purs et de leurs mélanges ne suffit pas à elle seule et, il apparaît nécessaire de mette en œuvre une campagne expérimentale, systématique, afin de répondre aux préoccupations évoquées

auparavant. En effet, malgré la pléthore d'articles consacrés aux données thermodynamiques des n-alcanes purs (températures, enthalpies de transition solide/solide et de fusion), la synthèse et la mise en commun de l'ensemble de ces résultats s'avèrent parfois confuses, compte tenu de la diversité des techniques expérimentales employées et du manque de clarté dans la définition de certaines grandeurs thermodynamiques. D'autre part, très peu d'auteurs ont réalisé des mesures des variations des propriétés thermodynamiques (enthalpies, capacités calorifiques) en fonction de la température, depuis les phases solides ordonnées de basses températures jusqu'à la phase liquide au dessus du point de fusion : ainsi, rares pour les n-alcanes légers de nombre d'atomes de carbone inférieur ou égal à 26 (Parks (1929), Finke (1954), Schaerer (1955, 1956a, 1956b), Messerly (1967), Andon (1976), Barbillon (1991), Jin (1991)), ces mesures deviennent inexistantes pour les n-alcanes plus lourds ($n_c > 27$). L'étude thermodynamique proposée ici vise donc à palier ces lacunes par des mesures calorimétriques des variations des propriétés thermodynamiques en fonction de la température, des phases ordonnées de basses températures jusqu'au liquide, d'un très grand nombre de n-alcanes.

Des problèmes similaires se rencontrent au niveau du recueil des données de la littérature consacrées aux propriétés thermodynamiques des mélanges complexes, auxquels vient s'ajouter la rareté des articles relatifs à des systèmes n-aires autres que les mélanges binaires et ternaires de n-alcanes. Au vu de ces observations, une campagne expérimentale de mesures sur des mélanges complexes de n-alcanes sera également entreprise.

La finalité de cette étude thermodynamique est donc double et se décompose en une partie descriptive, avec la caractérisation des différentes propriétés thermodynamiques des n-alcanes purs et de leurs mélanges, et une partie modélisation, au niveau de la détermination des relations entre les grandeurs thermodynamiques et la longueur de la chaîne. Pour ce faire, notre travail va adopter le cheminement méthodique suivant :

① le recueil et la synthèse pertinente de l'ensemble des données thermodynamiques de la littérature relatives aux n-alcanes purs
② le choix et l'ajustement d'expressions analytiques restituant avec fiabilité des grandeurs thermodynamiques telles que la température, l'enthalpie ou la capacité calorifique en fonction du nombre d'atomes de carbone par molécule
③ la détermination expérimentale, par calorimétrie différentielle à balayage en programmation discontinue de la température, des caractéristiques thermodynamiques d'un très grand nombre de n-alcanes (avec des longueurs de chaîne allant de 18 à 60 atomes de carbone) avec à terme, la vérification et l'affinement, si nécessaire, des relations déterminées à l'étape ②
④ la mesure, par la même technique calorimétrique, des grandeurs thermodynamiques relatives aux mélanges synthétiques présentant une distribution continue exponentiellement décroissante des longueurs de chaîne de n-alcanes, dont la caractérisation structurale détaillée a fait l'objet du chapitre II
⑤ la validité et les conditions de l'extrapolation des relations, déterminées pour les n-alcanes purs, aux mélanges complexes synthétiques
⑥ la détermination, en adoptant toujours le même protocole opératoire, des grandeurs thermodynamiques caractéristiques de mélanges réels comprenant une partie non paraffinique de concentration variable selon les cires commerciales analysées
⑦ les possibilités d'extrapolation des relations issues du traitement des n-alcanes purs aux mélanges multiconstituants complexes réels.

A notre connaissance, très peu d'auteurs ont réalisé une étude thermodynamique aussi systématique et les résultats qui vont en découler seront une précieuse contribution à la

compréhension et la modélisation thermodynamique de la formation des dépôts paraffiniques et de leur cristallisation dans les fluides pétroliers.

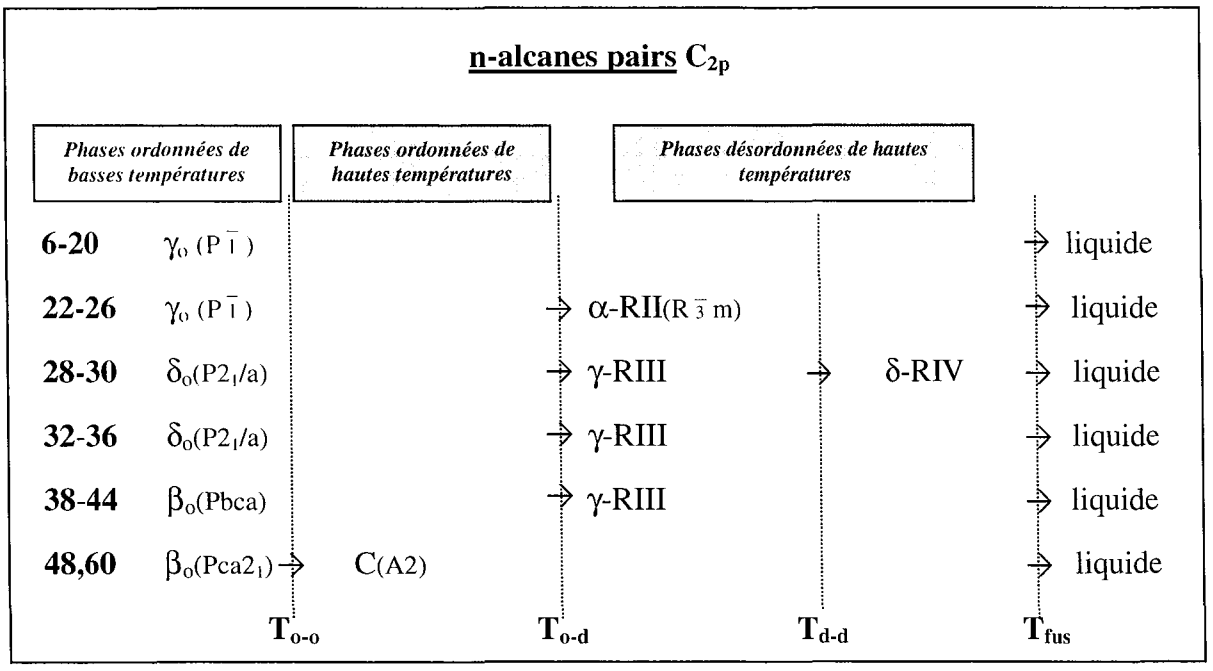
II. CARACTERISATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES N-ALCANES PURS : REVUE DES DONNEES DE LA LITTERATURE

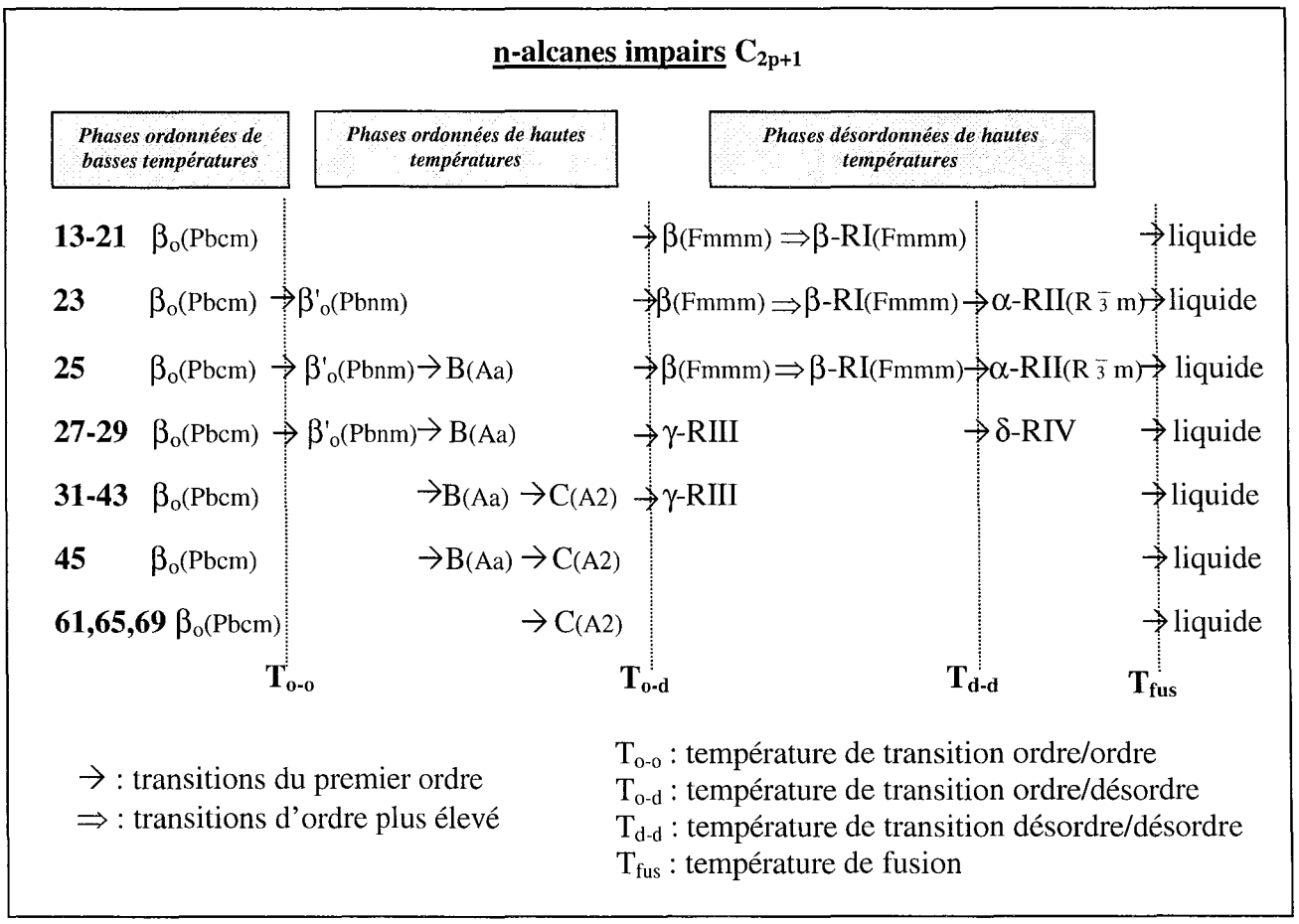
Avant d'entamer toute campagne expérimentale, il semble judicieux d'entreprendre une revue bibliographique détaillée, la détermination expérimentale des propriétés thermodynamiques des n-alcanes purs ayant fait l'objet d'une quantité innombrable d'articles dans la littérature. Ces données thermodynamiques des n-alcanes seront non seulement nécessaires à l'écriture des équilibres solide/liquide des fluides pétroliers lourds mais également à l'établissement des diagrammes de phases des systèmes binaires, ternaires ou n-aires de n-alcanes. L'objectif de cette synthèse bibliographique est de collecter tous les résultats de la littérature portant sur les grandeurs thermodynamiques caractéristiques des n-alcanes purs :

- températures et enthalpies des transitions solide/solide et de la fusion,
- enthalpie totale correspondant au passage de la phase ordonnée à la phase liquide, intégrée entre la température de transition ordre/désordre et la température de fusion,
- capacités calorifiques des phases solide et liquide,

puis de proposer des relations capables de restituer les variations de ces propriétés thermodynamiques en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne du n-alcane considéré.

Le polymorphisme des n-alcanes étant très riche et complexe, un bref rappel sur les transitions structurales rencontrées dans les n-alcanes paraît nécessaire pour une bonne compréhension de l'évolution des propriétés thermodynamiques des n-alcanes. Ce polymorphisme, détaillé dans le chapitre I (paragraphe IV), est fonction de la longueur de la chaîne du n-alcane, de sa parité et de la température. La succession des phases en température croissante se résume ainsi :





1. Températures de transition solide/solide et de fusion

Le recueil des données thermodynamiques des n-alcanes purs a fait l'objet d'une publication par Dirand et ses collaborateurs (Dirand (2002)) dans laquelle les températures et les enthalpies de transition solide/solide et de fusion ont été collectées et moyennées sur une soixantaine d'articles, pour une gamme de n-alcanes allant du méthane au C_{390}. On peut citer, par exemple, les handbooks de Timmermans (1965), Domalski (1990), Dreisbach (1995), Lide (1995-1996), les tables T.R.C (1986) ou les articles de Parks (1929, 1930, 1949), Finke (1954), Broadhurst (1962), Messerly (1967), Domanska (1987b, 1990), Espeau (1996) et Roblès (1998), chacun de ces auteurs ayant réalisé une étude thermodynamique systématique sur une large gamme de n-alcanes purs.

Toutes les températures moyennes de transition solide/solide (ordre/ordre, ordre/désordre, désordre/désordre) et les températures de fusion, déterminées à partir des valeurs expérimentales de la littérature, sont rassemblées dans les tableaux de l'annexe 5. L'évolution des différentes températures de transition (ordre/ordre, ordre/désordre, désordre/désordre et fusion) en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne à déjà été représentée dans le chapitre I (paragraphe IV.2.6., figure 15) pour la gamme de n-alcanes allant du C_8 au C_{45}, les n-alcanes de longueur de chaîne supérieure à 45 atomes de carbone ne présentant plus aucune transition ordre/désordre. La variation des températures de fusion en fonction du nombre d'atomes de carbone, pour les n-alcanes allant du méthane au C_{390}, est schématisée sur la figure 41. Cette courbe prend une allure asymptotique pour les n-alcanes de haut poids moléculaire et tend vers une température limite T_0, assimilable à la température de fusion du polyéthylène. Cette température limite varie selon

la forme de l'expression mathématique utilisée, par les auteurs, pour le calcul des températures de fusion : Garner (1931) : 408,15 K, Seyer (1944) : 410 K, Broadhurst (1963) : 414,3 K, Flory (1963) : 418,65 K, Atkinson (1969a) : 414,75 K, Dollhopf (1981) : 414,6 K, Riazi (1995) : 397 K. La valeur expérimentale de la température de fusion du polyéthylène s'échelonne entre 407,15 K et 411,65 K selon le degré de cristallinité et la masse molaire moyenne de ce dernier (Chiang (1961), Broadhurst (1966)). Cet écart entre la température de fusion asymptotique à longueur de chaîne infinie et la température de fusion du cristal de polyéthylène est induit principalement par les effets des plans des groupements méthyles terminaux caractéristiques des structures en couches moléculaires des n-alcanes.

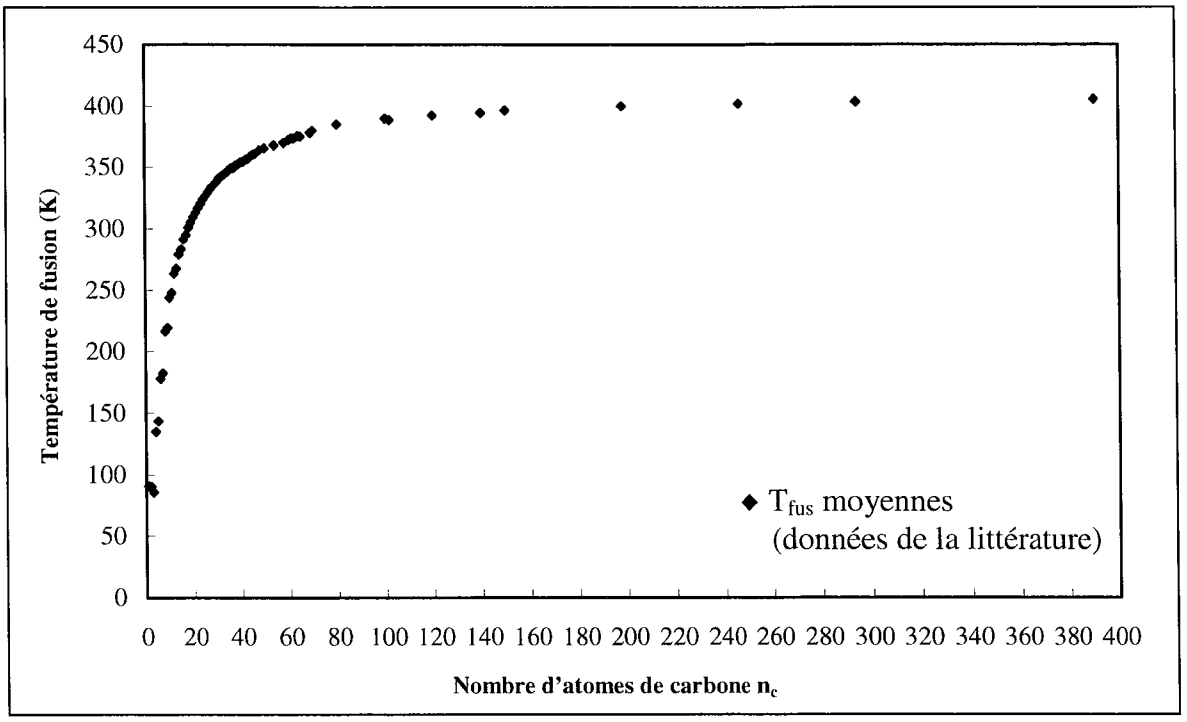


Figure 41 : Evolution des températures de fusion des n-alcanes en fonction du nombre d'atomes de carbone n_c ($1 \leq n_c \leq 390$)

Les mécanismes structuraux responsables de cette variation asymptotique des températures de fusion des n-alcanes ont déjà été décrits dans le paragraphe IV.2.6. du chapitre I, néanmoins, quelques rappels semblent nécessaires pour mieux fixer les idées : aux faibles longueurs de chaîne, l'augmentation rapide de la température de fusion des n-alcanes est étroitement liée à celle de la cohésion du cristal car l'extension progressive du squelette carboné se traduit par l'augmentation des interactions latérales entre les chaînes dans les couches (Mnyukh (1960, 1963)) ; pour des longueurs de chaîne plus importantes, l'augmentation de la concentration en défauts conformationnels dans les chaînes vient s'y opposer et induit l'allure asymptotique lorsque ces deux effets antagonistes ont tendance à s'équilibrer.

Une autre observation remarquable est l'alternance des températures de fusion entre les n-alcanes pairs et impairs (figure 15) de nombre d'atomes de carbone inférieur ou égal à 20 et la séparation de la courbe en deux branches parfaitement distinctes. Cet effet d'alternance est généré par la nature même de la phase qui fond, les n-alcanes impairs étant en structure désordonnée de hautes températures β-RI(Fmmm) et les n-alcanes pairs en structure ordonnée de basses températures γ_0 ($P\bar{1}$), immédiatement avant la fusion.

De nombreuses expressions analytiques sont disponibles dans la littérature pour représenter la variation des températures de fusion en fonction du nombre d'atomes de carbone des n-alcanes (Garner (1931), Seyer (1944), Broadhurst (1962), Flory (1963), Dollhopf (1981), Erickson (1993), Riazi (1987, 1995)). Cependant, notre choix va se porter principalement, après compilation et traitement des données de la littérature, sur l'expression proposée par Broadhurst (1962) de la forme :

$$T_{fus}(K) = T_0 \cdot \frac{n_c + a}{n_c + b} \quad \text{avec a, b et } T_0\text{, 3 paramètres ajustables.} \qquad (1)$$

En effet, c'est la seule forme analytique qui permet une bonne restitution des valeurs de la littérature pour toute la gamme de n-alcanes allant du C_4 au C_{390}. L'optimisation des trois paramètres a, b et T_0 conduit aux valeurs suivantes :

$$T_0(K) = \lim_{n_c \to \infty} T_{fus}(n_c) = 413{,}2 \text{ K, a} = -0{,}725 \text{ et b} = 5{,}754$$

La figure 42 représente ainsi les variations, en fonction du nombre d'atomes de carbone des n-alcanes, des températures de fusion moyennes collectées dans la littérature (motifs) et de celles calculées grâce à cette expression ajustée (trait plein).

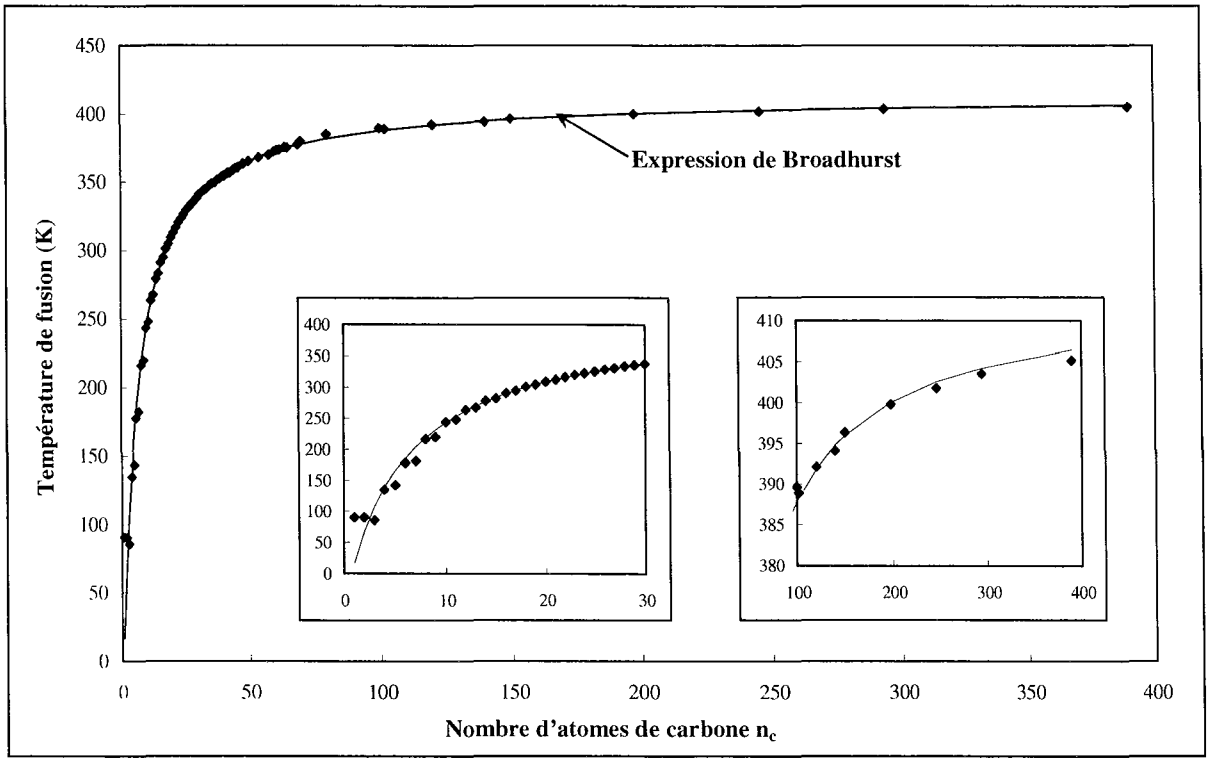


Figure 42 : Températures de fusion relevées dans la littérature et calculées par l'expression de Broadhurst (optimisée pour : $17 \leq n_c \leq 390$)

2. Enthalpies de changement de phase

Les valeurs moyennes des enthalpies de transition solide/solide (ordre/ordre, ordre/désordre et désordre/désordre), de fusion et des variations de l'enthalpie totale entre la température de transition ordre/désordre et la température de fusion des n-alcanes purs, déterminées à partir de l'ensemble des données de la littérature, sont rassemblées dans les tableaux de l'annexe 5.

2.1. Enthalpies de transition ordre/désordre

Les enthalpies de transition ordre/désordre $\Delta H_{o\text{-}d}$, associées au passage des différentes phases cristallines ordonnées vers les phases désordonnées Rotators, sont représentées, en fonction du nombre d'atomes de carbone n_c, sur la figure 43.

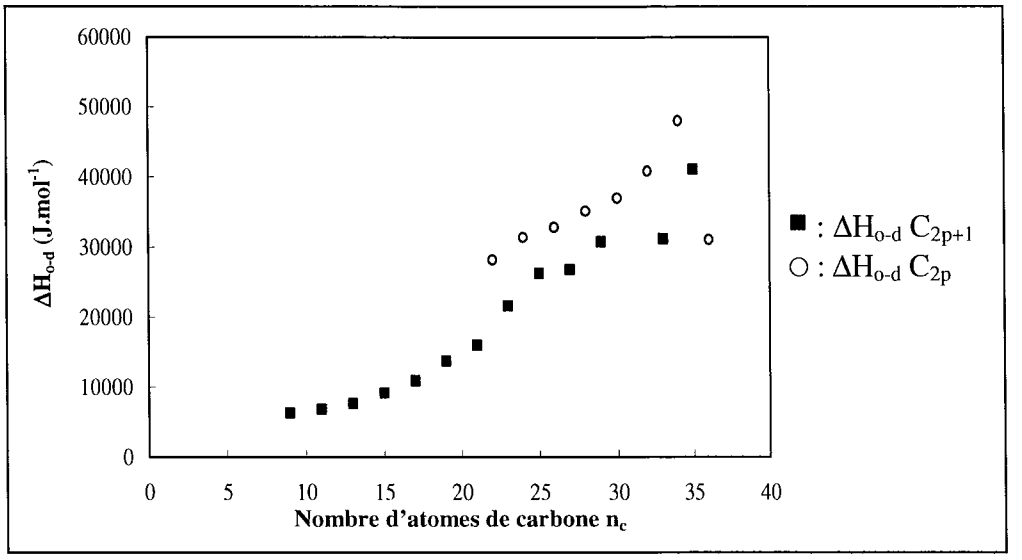


Figure 43 : Evolution des enthalpies de transition ordre/désordre des n-alcanes pairs et impairs en fonction du nombre d'atomes de carbone n_c

L'effet d'alternance des enthalpies de transition ordre/désordre en fonction de la parité s'explique par un polymorphisme différent, en fonction de la température, entre les n-alcanes de nombre d'atomes de carbone pair et impair (Schaerer (1955, 1956a, 1956b)). Deux cas sont à distinguer en fonction du domaine de longueurs de chaîne analysé :

- **pour $22 \leq n_c \leq 26$** : les n-alcanes pairs passent directement de l'état ordonné triclinique γ_0 ($P\bar{1}$) à l'état désordonné Rotator hexagonal α-RII($R\bar{3}m$), alors que les n-alcanes impairs font apparaître une phase désordonnée orthorhombique β-RI(Fmmm) et le passage vers l'état Rotator α-RII($R\bar{3}m$) se fait progressivement, avec une forte consommation enthalpique qui correspond à la différence entre les enthalpies de transition des deux familles, comme le montre la représentation de la figure 44

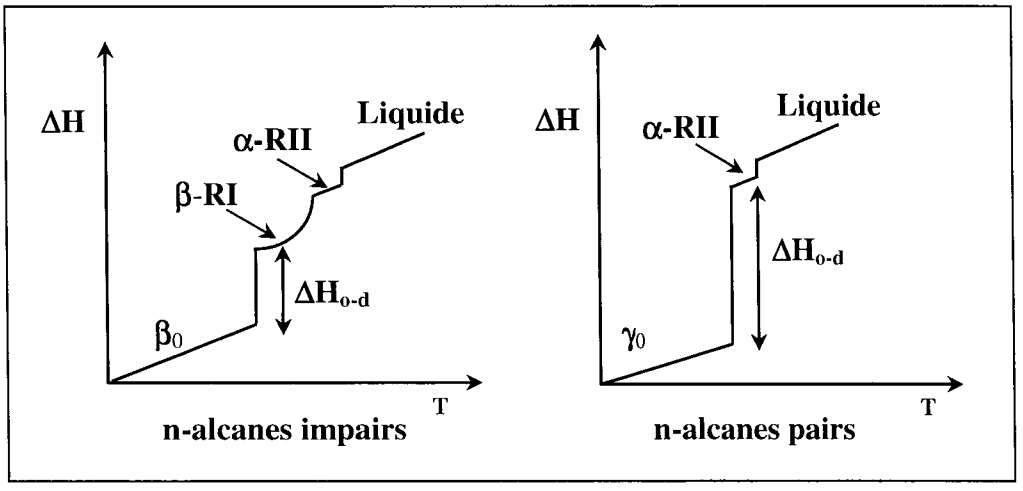


Figure 44 : Transformations structurales engagées dans la transition ordre/désordre des n-alcanes pairs et impairs ($23 \leq n_c(C_{2p+1}) \leq 25$ et $22 \leq n_c(C_{2p}) \leq 26$)

- **pour $27 \leq n_c \leq 44$** : tous les n-alcanes passent de l'état ordonné à l'état désordonné Rotator triclinique γ-RIII, indépendamment de la parité de leur longueur de chaîne ; dans ce cas, l'effet d'alternance en fonction de la parité est alors généré par les transitions ordre/ordre (transitions α, β et γ) subies par les n-alcanes impairs, qui, en introduisant une certaine concentration de défauts structuraux, consomment une partie de l'enthalpie engagée dans la transition ordre/désordre, cette dernière étant ainsi nécessairement plus faible que les enthalpies de transition des n-alcanes pairs.

Au vu de la figure 43, on constate que certaines valeurs enthalpiques sont contraires à l'augmentation graduelle de l'enthalpie de transition avec le nombre d'atomes de carbone. Ainsi, certaines enthalpies de transition semblent relativement imprécises. Cette dispersion des données est imputable à la pluralité des techniques expérimentales employées et/ou à une mauvaise définition des limites en température de la transition ordre/désordre, notamment pour les n-alcanes de haut poids moléculaire (prise en compte ou non de la consommation de l'enthalpie associée à l'augmentation graduelle de la concentration en défauts structuraux dans les chaînes au cours du chauffage, d'autant plus importante que le n-alcane est lourd). Finalement, cette observation nous conforte dans l'utilité de mettre en œuvre une campagne expérimentale sur un grand nombre de n-alcanes, en utilisant toujours la même systématique de mesure. Une nouvelle campagne expérimentale nous permettrait alors de remplacer les valeurs inexactes, de confirmer ou d'infirmer la validité de l'allure globale des variations de nos enthalpies de transition en fonction du nombre d'atomes de carbone et finalement, de proposer une représentation mathématique cohérente.

Remarques : Schaerer (1955), Jin (1991) et Dreisbach (1995) ont révélé, par analyse thermique, l'existence d'une transformation solide/solide au voisinage de 344,9 K, très proche de la température de transition ordre/désordre du C_{36} ($T_{o\text{-}d}$ = 347 K), et dont l'enthalpie varie, selon les auteurs, de 9916 $J.mol^{-1}$ (Schaerer (1955), Dreisbach (1995)) à 15300 $J.mol^{-1}$ (Jin (1991)). La valeur élevée de cette enthalpie ne nous permet pas de l'attribuer à une transition ordre/ordre mais peut expliquer la baisse anormale de l'enthalpie de transition ordre/désordre du C_{36}, la consommation d'une partie de cette enthalpie étant alors associée à l'introduction de désordre lors de cette première transition solide/solide.

2.2. Enthalpies totale et de fusion

Les différentes grandeurs enthalpiques analysées correspondent aux transformations suivantes :

① ***Phases ordonnées → Phase liquide : $\Delta H^{O/L}$ (enthalpie totale)***

Deux cas sont à distinguer en fonction du domaine de longueurs de chaîne étudié :

- pour $n_c(C_{2p+1}) \leq 7$ et $n_c(C_{2p}) \leq 20$, l'absence de polymorphisme et la stabilité des phases ordonnées jusqu'à la fusion entraînent l'égalité $\Delta H^{O/L} = \Delta H^{O}_{Fus}$, ΔH^{O}_{Fus} étant associée à l'enthalpie de fusion d'une phase ordonnée

- pour $9 \leq n_c(C_{2p+1}) \leq 43$ et $22 \leq n_c(C_{2p}) \leq 44$, l'enthalpie mesurée correspond au passage de la phase ordonnée à la température de transition ordre/désordre $T_{o\text{-}d}$ à l'état liquide à la température de fusion T_{fus}. Cette enthalpie se décompose en plusieurs termes caractéristiques selon l'écriture suivante :

$$\Delta H^{O/L}\ (J.mol^{-1}) = \Delta H_{o\text{-}d} + \int_{T_{o-d}}^{T_{fus}} C_{p(R)}.dT + \Delta H^{D}_{Fus} \qquad (2)$$

avec $C_{p(R)}$, la capacité calorifique de la phase solide désordonnée Rotator et ΔH^{D}_{Fus}, l'enthalpie de fusion d'une phase désordonnée Rotator

② ***Phases désordonnées Rotators → Phase liquide : ΔH^{D}_{Fus}***
La variation de l'enthalpie associée à ces transitions reflète alors l'enthalpie de fusion réelle.

③ La grandeur δ, lorsque la transition ordre/désordre existe ($9 \leq n_c(C_{2p+1}) \leq 43$ et $22 \leq n_c(C_{2p}) \leq 44$), correspond à la somme de l'enthalpie de transition ordre/désordre $\Delta H_{o\text{-}d}$ et de la consommation de l'enthalpie dans les phases solides Rotators entre la température de transition ordre/désordre $T_{o\text{-}d}$ et la température de fusion :

$$\delta\ (J.mol^{-1}) = \Delta H^{O/L} - \Delta H^{D}_{Fus} = \Delta H_{o\text{-}d} + \int_{T_{o-d}}^{T_{fus}} C_{p(R)}.dT \qquad (3)$$

Les variations de ces trois grandeurs enthalpiques, $\Delta H^{O/L}$, ΔH^{D}_{Fus} et δ, sont représentées, en fonction de la longueur de chaîne des n-alcanes, sur la figure 45.

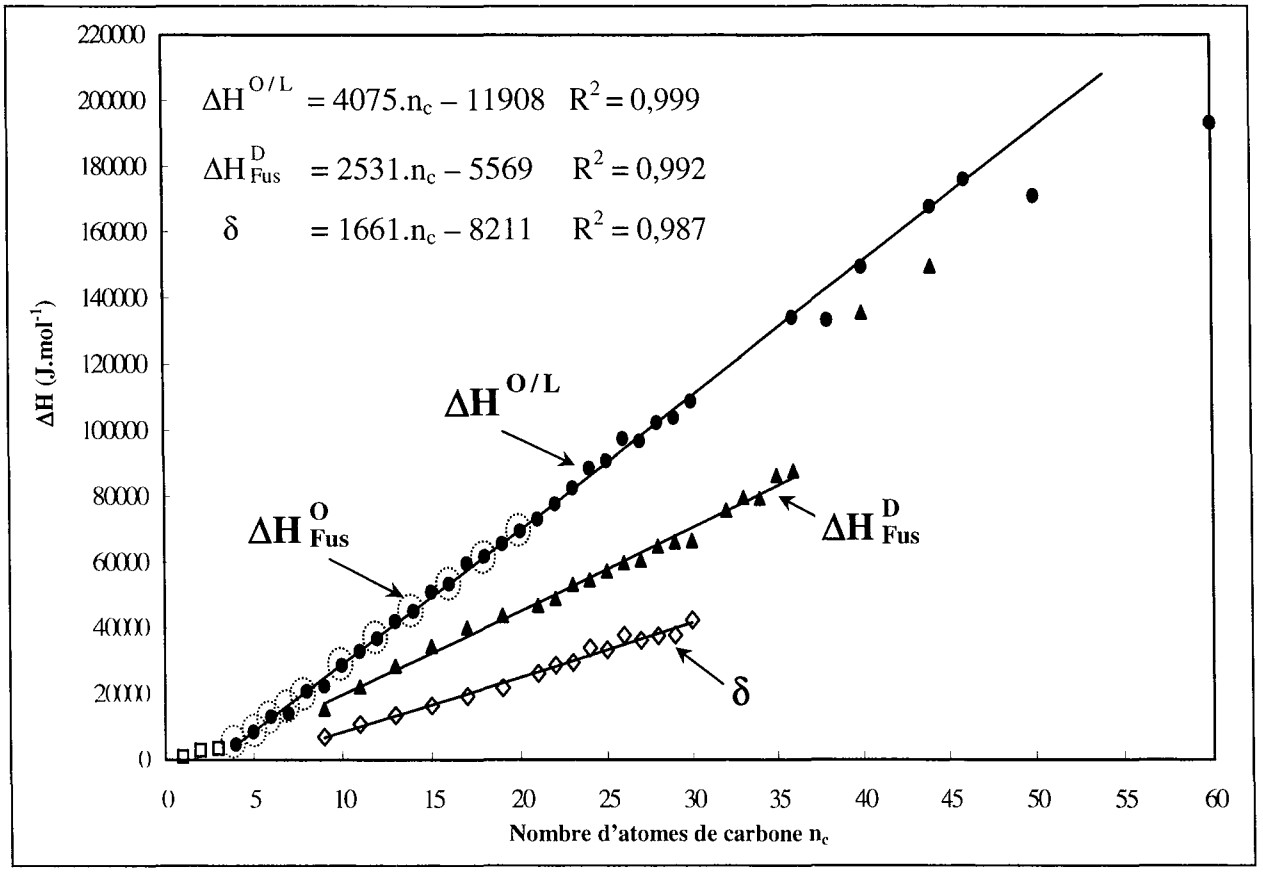


Figure 45 : Evolution des enthalpies totale et de fusion en fonction du nombre d'atomes de carbone des n-alcanes

D'après la figure 45, les variations de l'enthalpie totale $\Delta H^{O/L}$, de l'enthalpie de fusion ΔH^{D}_{Fus} et de leur différence δ sont toutes des fonctions linéaires croissantes du nombre d'atomes de carbone n_c. Ces différentes droites ne font manifestement apparaître, à cette échelle, aucun effet d'alternance lié à la parité des n-alcanes, contrairement aux observations avancées par

certains auteurs (Billmeyer (1957), Dollhopf (1981), Himran (1994), Laux (1999)). Les représentations analytiques des variations des enthalpies de transition en fonction du nombre d'atomes de carbone n_c, de la forme $a.n_c + b$ comme suggérée par certains auteurs (Garner (1931), Dollhopf (1981), Barbillon (1991), Erikson (1993), Achour (1998), Laux (1999)), sont ajustées sur les valeurs moyennes collectées dans la littérature et s'écrivent :

① Variations de l'enthalpie totale $\Delta H^{O/L}$ en fonction de n_c :

$4 \leq n_c \leq 46$: $\Delta H^{O/L}$ (J.mol^{-1}) = 4075. n_c - 11908 (4)

avec pour $n_c(C_{2p+1}) \leq 7$ et $n_c(C_{2p}) \leq 20$: $\Delta H^{O/L} = \Delta H^{O}_{Fus}$

② Variations de l'enthalpie de fusion ΔH^{D}_{Fus} en fonction de n_c :

$9 \leq n_c(C_{2p+1}) \leq 35$ et $22 \leq n_c(C_{2p}) \leq 36$: ΔH^{D}_{Fus} (J.mol^{-1}) = 2531. n_c - 5569 (5)

③ Variations de la différence de l'enthalpie δ en fonction de n_c :

$9 \leq n_c(C_{2p+1}) \leq 29$ et $22 \leq n_c(C_{2p}) \leq 30$: δ (J.mol^{-1}) = 1661. n_c - 8211 (6)

On remarque que certaines données des enthalpies des n-alcanes lourds s'écartent nettement de l'allure générale, comme le montre la figure 45, notamment en ce qui concernent les enthalpies de fusion des n-alcanes C_{41} et C_{44} et les enthalpies totales des n-alcanes C_{38}, C_{50} et C_{60}. Cette incohérence sur certaines données enthalpiques des n-alcanes lourds est induite par la diversité des techniques expérimentales employées dans la littérature, par la rareté des résultats pour les n-alcanes de plus en plus lourds et par la confusion, dans de nombreux cas, entre l'enthalpie de fusion et l'enthalpie totale pour les n-alcanes les plus lourds. En conséquence, devant le manque de détails sur les protocoles opératoires ou les modes d'intégration utilisés pour obtenir ces valeurs, il nous est souvent difficile, lors de la collecte des données, de disposer de données fiables et reproductibles.

Nota Bene : Il est fréquent de rencontrer, dans la littérature, l'étude des variations de la somme ($\Delta H_{o-d} + \Delta H^{D}_{Fus}$) en fonction du nombre d'atomes de carbone (Schaerer (1955, 1956a, 1956b), Billmeyer (1957), Andon (1976), Domanska (1991), Laux (1999), Srivastava (2000)). Cependant, cette somme n'a pas de réel sens physique puisque la variation de l'enthalpie $\int_{T_{o-d}}^{T_{fus}} C_{p(R)} dT$ dans les phases désordonnées de hautes températures n'est pas prise en considération. Or, cette variation de l'enthalpie est importante, notamment dans le cas des phases désordonnées Rotators des n-alcanes impairs. Ainsi, en tout état de cause, l'étude des variations de l'enthalpie totale $\Delta H^{O/L}$ des phases ordonnées jusqu'au liquide, en fonction du nombre d'atomes de carbone, sera nécessairement plus utile pour la modélisation du comportement thermodynamique de n-alcanes car elle englobe l'ensemble des informations thermodynamiques caractéristiques.

Les enthalpies massiques de fusion et totale des n-alcanes, obtenues par une moyenne sur l'ensemble des données de la littérature, sont indépendantes de la longueur de chaîne des n-alcanes et sont dispersées autour des valeurs moyennes suivantes :

- $17 \leq n_c \leq 30$: $\Delta H^{O/L}$ (J.g^{-1}) = 253,7 ± 13
- $13 \leq n_c(C_{2p+1}) \leq 35$ et $22 \leq n_c(C_{2p}) \leq 36$: ΔH^{D}_{Fus} (J.g^{-1}) = 165 ± 8

Il ressort, de cette analyse des données de la littérature, qu'il est nécessaire de mener une campagne de mesures sur une gamme la plus étendue de n-alcanes avec la même technique de mesure pour s'assurer de la cohérence des résultats et de la définition des grandeurs associées à ces résultats. Il est à noter que les enthalpies de transition ordre/ordre (transformations δ, γ, β vers les phases ordonnées de hautes températures) sont approximativement constantes pour une même transition ordre/ordre d'un n-alcane à l'autre (transition δ : $\Delta H_{o\text{-}o} = 311$ J.mol^{-1}, transition γ : $\Delta H_{o\text{-}o} = 2352$ J.mol^{-1}, transition β : $\Delta H_{o\text{-}o} = 4062$ J.mol^{-1}), et augmentent progressivement de la transformation δ à la transformation β par l'introduction d'une plus grande concentration en défauts conformationnels dans les chaînes au cours du chauffage.

3. Variations des capacités calorifiques en fonction de la température

L'élaboration d'un modèle thermodynamique nécessite, en plus des grandeurs de fusion et de transitions à l'état solide, la connaissance des capacités calorifiques du liquide et des phases solides ordonnées et désordonnées des n-alcanes purs. Nous nous sommes donc intéressés à l'élaboration de modèles de la capacité calorifique, pour le liquide et pour le solide dans la phase ordonnée, valables pour l'ensemble des n-alcanes rencontrés dans les fluides pétroliers et les systèmes paraffiniques.

3.1. Capacités calorifiques en phase solide ordonnée : application d'une expression dérivée du modèle d'Einstein

Dans les phases ordonnées, l'utilisation d'une expression dérivée du modèle du solide d'Einstein donne de très bons résultats pour la représentation des variations de la capacité calorifique des n-alcanes purs en fonction de la température. Ainsi, des variantes de l'expression proposée par Einstein restituent avec succès les variations des capacités calorifiques expérimentales en phase solide : Broadhurst (1963), Jin (1991), Achour (1994, 1997) et Jouti (1998).

Pour rappel, le calcul de l'énergie vibrationnelle par l'expression du modèle d'Einstein concerne uniquement les mouvements oscillatoires autour d'une position d'équilibre, et n'est applicable qu'à un ensemble d'oscillateurs monoatomiques ayant tous la même fréquence de vibration. Dans le cas des cristaux de n-alcanes, cette expression, représentative de la contribution des vibrations des groupements méthylènes et méthyles à l'énergie d'origine thermique et à la capacité calorifique, n'est transposable que sous réserve de certaines hypothèses sur les vibrations d'une molécule de n-alcane : chacun des groupements méthyles et méthylènes du squelette carboné est assimilé à une seule unité vibrationnelle qui oscille autour de sa position d'équilibre. Toutes ces unités vibrent indépendamment les unes des autres et de manière harmonique, avec la même fréquence d'oscillation. Une molécule de n-alcane constituée de N atomes de carbone sera alors assimilée à N oscillateurs harmoniques indépendants à trois degrés de liberté dont la fréquence d'oscillation correspond à une température caractéristique appelée température d'Einstein et notée, par la suite, θ.

Les expressions de l'enthalpie et de la capacité calorifique molaires des n-alcanes en fonction de la température, dans les phases ordonnées de basses températures, s'écrivent alors :

$$H(T) = \frac{3.N.R.\theta}{\exp^{\left(\frac{\theta}{T}\right)} - 1} \qquad (7)$$

et $$Cp(T) \approx Cv(T) = 3.N.R.\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 . \frac{\exp^{\left(\frac{\theta}{T}\right)}}{(\exp^{\left(\frac{\theta}{T}\right)} - 1)^2} \quad (8)$$

avec : H(T) ($J.mol^{-1}$) : l'enthalpie molaire en phase solide à la température T
T (K) : la température considérée
R = 8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$: la constante des gaz parfaits
θ (K) : la température d'Einstein caractéristique de la fréquence d'oscillation
N : le nombre d'oscillateurs par molécule
Cp ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) et Cv ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) : la capacité calorifique en phase solide à la température considérée, respectivement à pression constante ($P = P_o = 1$ atm.) et à volume constant

Cependant, ces deux expressions sont incomplètes car elles ne reflètent que la contribution des mouvements oscillatoires des différents unités indépendantes constituant la molécule à l'énergie d'origine thermique. Or, les vibrations de groupes ne représentent qu'une partie des mouvements rencontrés dans une molécule en général. Il est donc nécessaire de prendre également en considération les mouvements d'étirement des liaisons, de flexion des angles, de torsion, de balancement, en phase ou en opposition de phase, pour représenter l'ensemble des phénomènes engagés. La contribution de ces mouvements de squelette à l'énergie est, de façon analogue au modèle défini précédemment, fonction de la température et du nombre d'atomes de carbone par molécule. Par hypothèse et au vu de l'allure prise par les variations de capacités calorifiques expérimentales en fonction de la température, on se propose alors d'utiliser une méthode de contribution de groupes en se basant sur une expression polynomiale de degré 2 en fonction de la température pour représenter les contributions des groupements méthyles et méthylènes à la capacité calorifique. La méthode de contribution de groupes, utilisée ici, s'inspire de la méthode de contribution de groupes de Benson décrite dans le paragraphe suivant pour le liquide. Cette contribution à la capacité calorifique s'écrit sous la forme suivante :

$$\Rightarrow \quad Cp_{(sol)}^{C_nH_{2n+2}}(T) = 2.Cp^{CH_3}(T) + (n_c - 2).Cp^{CH_2}(T)$$

$$\Rightarrow \quad Cp_{(sol)}^{C_nH_{2n+2}}(T) = 2.(A^{CH_3}.T + B^{CH_3}.T^2) + (n_c - 2).(A^{CH_2}.T + B^{CH_2}.T^2)$$

$$\Rightarrow \quad Cp_{(sol)}^{C_nH_{2n+2}}(T) = a(n_c).T + b(n_c).T^2$$

Ainsi, la capacité calorifique totale s'écrit :

$$Cp(T) = 3.N.R.\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 . \frac{\exp^{\left(\frac{\theta}{T}\right)}}{(\exp^{\left(\frac{\theta}{T}\right)} - 1)^2} + a.T + b.T^2 \quad (9)$$

Les quatre paramètres N, θ, a et b sont obtenus par ajustement du modèle sur les variations expérimentales de l'enthalpie en fonction de la température, entre le zéro absolu et la température de transition ou de fusion, publiées par Finke (1954) et Messerly (1967) pour les n-alcanes allant du C_5 au C_{18}, et par Andon (1976) pour le n-alcane C_{26}. Les résultats de ces ajustements sont résumés dans le tableau ci-dessous et représentés sur les figures 46 et 47.

Paramètre	Expression	R^2	Gamme de n_c
θ (n_c)	$194,234.\left(\frac{-3,904.10^{-3}+n_c}{2,772+n_c}\right)$	0,997	$5 \leq n_c \leq 26$
N (n_c)	$0,306.n_c - 0,036$	0,999	$5 \leq n_c \leq 26$
a (n_c)	$0,034.n_c + 0,182$	0,984	$5 \leq n_c \leq 26$
b (n_c).10^{-4}	$-5,674 + \frac{36,653}{n_c} + 0,589.n_c$	0,980	$5 \leq n_c \leq 26$

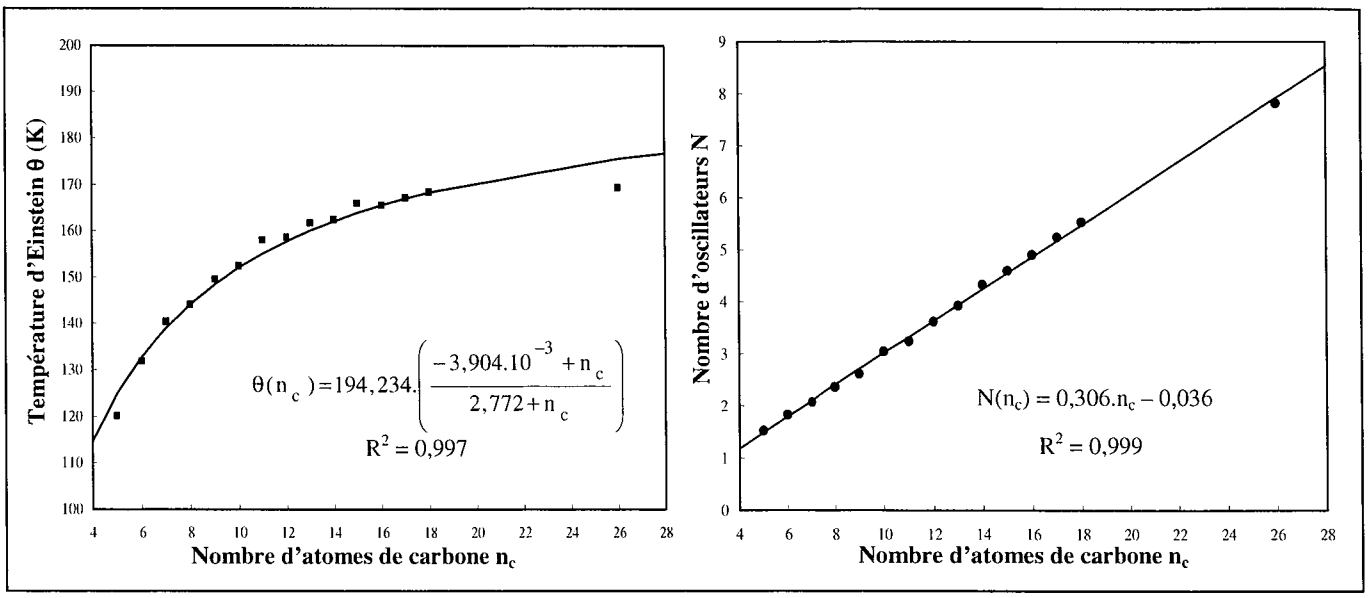


Figure 46 : Evolutions, en fonction du nombre d'atomes de carbone n_c, des deux paramètres θ et N caractéristiques de la contribution des vibrations de groupes à l'énergie d'origine thermique

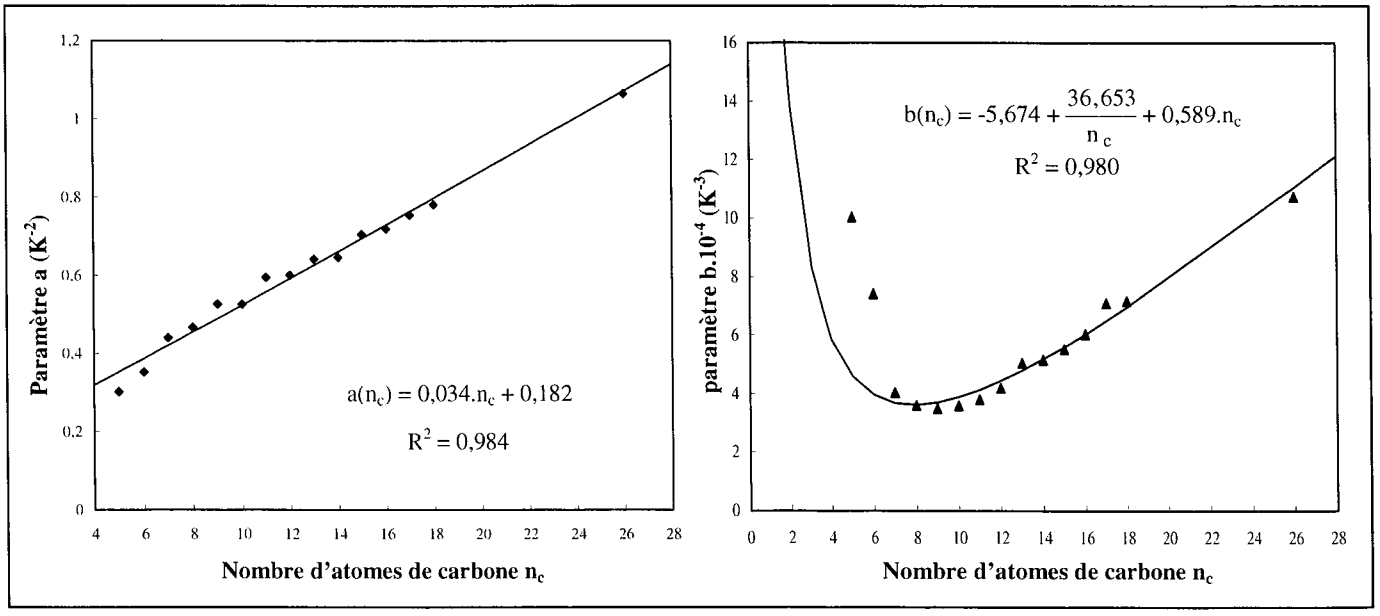


Figure 47 : Evolutions, en fonction du nombre d'atomes de carbone n_c, des deux paramètres a et b caractéristiques de la contribution des mouvements de squelette carbonée à l'énergie d'origine thermique

Aucun effet, ni de la parité du nombre d'atomes de carbone n_c, ni de la structure cristalline, n'est visible lors de l'analyse de ces paramètres. On constate que les valeurs optimisées du nombre d'oscillateurs N sont toujours inférieures au nombre d'atomes de carbone par molécule du n-alcane considéré avec un écart entre ces deux grandeurs qui augmente progressivement avec la longueur de la chaîne carbonée.

L'ajustement d'une expression mathématique sur les variations expérimentales du paramètre b a été réalisé en éludant volontairement les valeurs associées aux deux premiers n-alcanes étudiés, en l'occurrence le pentane et l'hexane, ce qui nous permet d'avoir un bien meilleur accord entre les valeurs expérimentales et calculées sur la gamme de longueurs de chaîne allant du C_7 au C_{26}, et donc une bonne représentation pour les n-alcanes lourds qui nous intéressent expérimentalement.

Comme on peut le constater sur les figures 48 et 49, représentatives des variations de l'enthalpie molaire et de la capacité calorifique en fonction de la température dans les phases ordonnées de basses températures, on obtient un très bon accord entre les résultats expérimentaux et calculés pour l'ensemble de la gamme de longueurs de chaîne analysée ($5 \leq n_c \leq 26$) et sur quasiment la totalité du domaine de température où la phase ordonnée existe (les trois n-alcanes représentés, le pentane C_5 (Messerly (1967)), l'hexadécane C_{16} (Finke (1954)) et l'hexacosane C_{26} (Andon (1976), sont choisis pour décrire l'ensemble de la gamme étudiée).

Cependant, le modèle n'est plus adapté aux très hautes températures au vu des écarts importants entre les résultats expérimentaux et calculés, et cette déviation s'amplifie avec l'augmentation de la température et du poids moléculaire du n-alcane considéré. Cet écart est induit par le comportement spécifique des n-alcanes aux hautes températures. En effet, plusieurs auteurs (Ubbelohde (1938), Finke (1954), Jin (1991)) ont constaté une augmentation anormale de la capacité calorifique des n-alcanes, dans les phases ordonnées de basses températures, à l'approche des transitions structurales ordre/désordre ou de la fusion. Ce phénomène, lié à l'augmentation du désordre conformationnel dans les chaînes au cours du chauffage (apparition de défauts structuraux intrachaînes de type liaisons gauches), n'est pas pris en compte par le modèle qui sous-estime alors inévitablement les données expérimentales aux hautes températures. L'augmentation de la concentration en défauts conformationnels dans les chaînes au cours du chauffage est d'autant plus importante que le poids moléculaire du n-alcane est élevé, d'où une déviation d'autant plus grande aux hautes températures que le n-alcane est lourd.

En résumé, cette expression dérivée du solide d'Einstein donne d'excellents résultats dans la restitution des variations de la capacité calorifique et de l'enthalpie molaire des n-alcanes en fonction de la température, dès lors que l'on se place dans des domaines de température assez éloignés des transitions de phase.

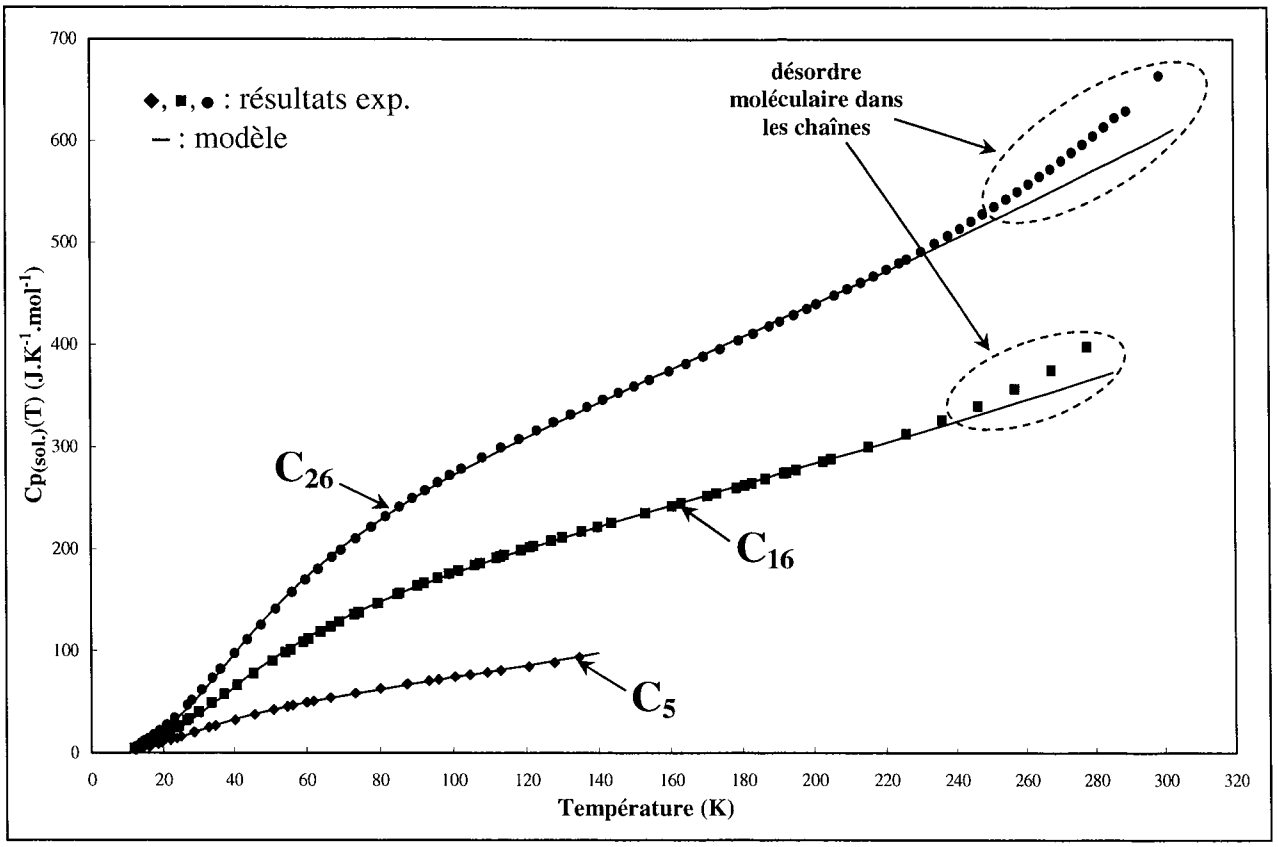


Figure 48 : Variations des capacités calorifiques en phase solide expérimentales et calculées par l'expression dérivée du modèle du solide d'Einstein, pour les 3 n-alcanes C_5, C_{16} et C_{26}

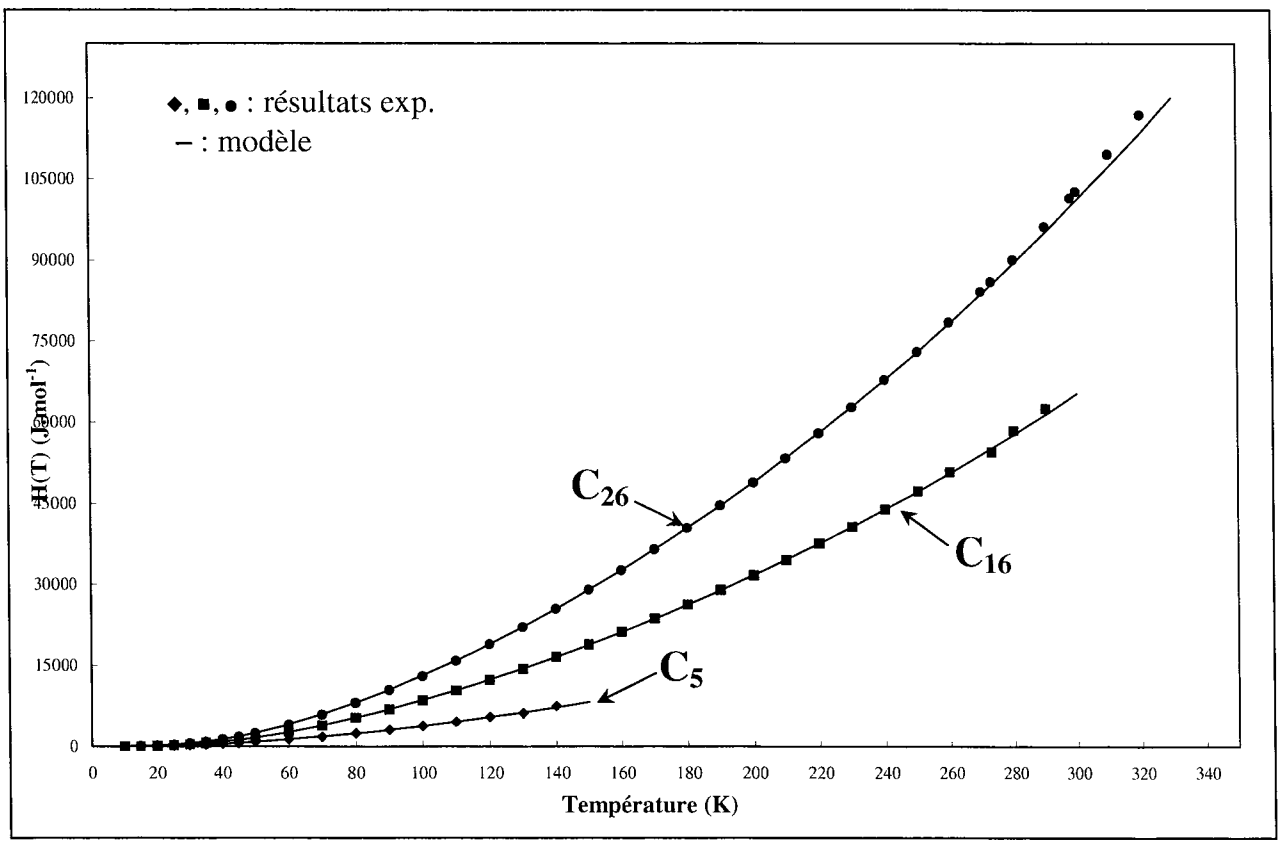


Figure 49 : Variations des enthalpies molaires en phase solide expérimentales et calculées par l'expression dérivée du modèle du solide d'Einstein, pour les 3 n-alcanes C_5, C_{16} et C_{26}

3.2. Capacités calorifiques en phase liquide : application du modèle de Benson issu de la méthode de contribution de groupes

En phase liquide, l'estimation des propriétés thermodynamiques des n-alcanes par la méthode de contribution de groupes de Benson fait l'unanimité parmi tous les auteurs. En effet, Benson a établi une méthode de calcul relativement simple, efficace et universelle, dite de « contribution de groupes », qui permet de prévoir les capacités calorifiques molaires en phase gazeuse de nombreux produits organiques à 298,15 K après un simple examen de leur formule développée, en décomposant la structure moléculaire en groupements fonctionnels caractéristiques et aux propriétés thermodynamiques parfaitement connues. Ainsi, après avoir collecté de nombreuses données des enthalpies de formation, des capacités calorifiques et d'entropies, Benson a postulé que chaque groupement fonctionnel constitutif de la molécule apporte sa propre contribution aux grandeurs thermodynamiques et qu'une simple sommation de ces différentes contributions suffit alors à obtenir la valeur globale moléculaire. La classification de ces différents groupes fonctionnels se fait en fonction de leur proche environnement et de la nature de leur liaisons (Benson (1969)).

Domalski et Hearing (1988, 1990) ont ensuite adapté cette méthode aux phases liquides et solides et l'ont vérifiée sur les capacités calorifiques de plus de 390 produits organiques à 298,15 K, la différence moyenne entre les valeurs calculées et expérimentales étant de l'ordre de 1,9 $J.K^{-1}.mol^{-1}$. Luria (1977) l'a ensuite étendue à des domaines de température variables, limités par la température de vaporisation du liquide.

En appliquant cette méthode de contribution de groupes aux molécules de n-alcanes, les seuls groupements fonctionnels à considérer sont les ($n_c - 2$) groupements méthylènes CH_2 et les 2 groupements méthyles terminaux CH_3. La formule globale de la capacité calorifique des n-alcanes en phase liquide s'écrit donc comme suit :

$$Cp_{(liq)}^{C_nH_{2n+2}}(T) = 2.Cp^{CH_3}(T) + (n_c - 2).Cp^{CH_2}(T) \qquad (10)$$

Certains auteurs expriment les contributions des différents groupements fonctionnels à la capacité calorifique des molécules en phase liquide sous la forme de polynômes de degré 4 en fonction de la température (Rihani (1965), Thinh (1971), Luria (1977), Durupt (1991)). Cependant, la majorité des travaux réalisés récemment sur les capacités calorifiques des n-alcanes purs en phase liquide (Jin (1991), Van Miltenburg (2000)) conduit à une contribution des groupements CH_2 et CH_3 linéaire en fonction de la température, ce qui permet de réécrire l'équation (10) sous la forme :

$$Cp_{(liq)}^{C_nH_{2n+2}}(T) = 2.(A^{CH_3} + B^{CH_3}.T) + (n_c - 2).(A^{CH_2} + B^{CH_2}.T) \qquad (11)$$

Le traitement des capacités calorifiques en phase liquide, mesurées par Durupt (1991) sur les n-alcanes C_{18}, C_{19}, C_{20}, C_{28}, C_{30}, C_{36} et C_{50}, a permis d'estimer la contribution des groupements CH_2 et CH_3 en fonction de la température. La capacité calorifique du liquide peut alors s'exprimer comme suit :

$$Cp_{(liq)}^{C_nH_{2n+2}}(T)(J.K^{-1}.mol^{-1}) = (0{,}035.n_c + 0{,}148).T + 20{,}22.n_c - 21{,}92 \qquad (12)$$

La figure 50 présente une comparaison entre les résultats expérimentaux (Messerly (1967) pour le C_{18}, Durupt (1991) pour le C_{18} et le C_{36}) et ceux calculés par l'équation (12). Nous examinerons la validité de ces paramètres par la suite à l'aide de nos propres mesures, effectuées sur une gamme de longueurs de chaîne plus large et pour des n-alcanes plus lourds que le C_{50}.

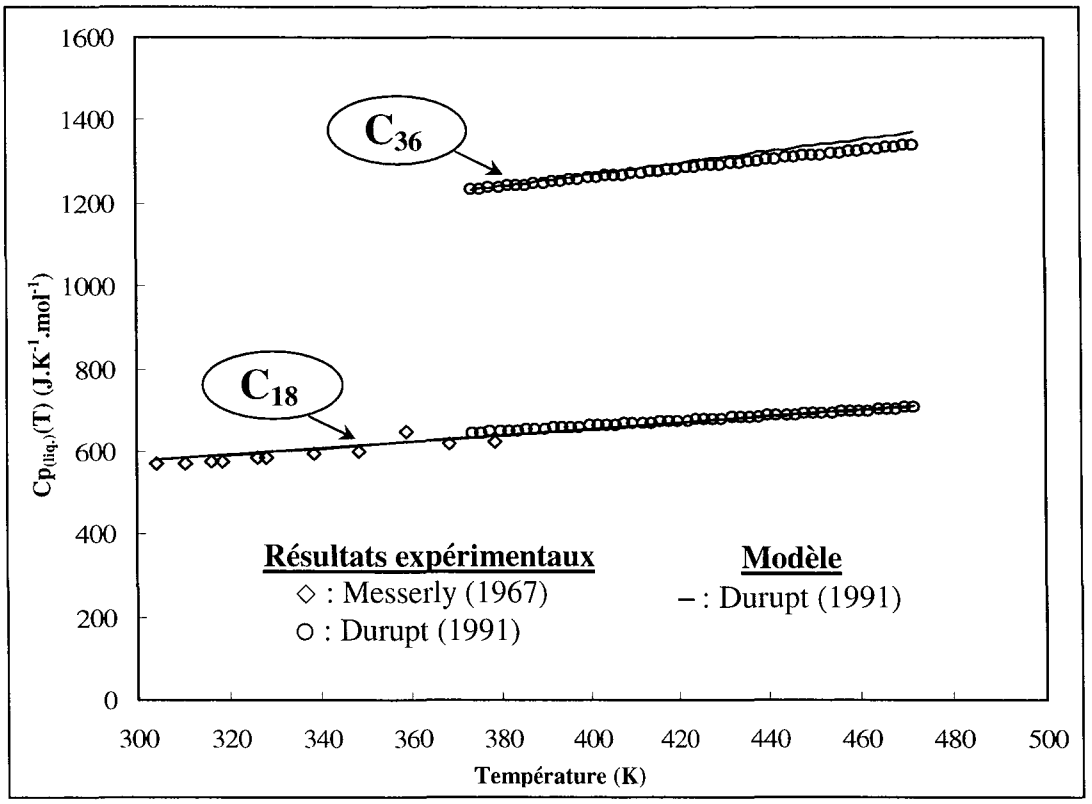


Figure 50 : Comparaison des capacités calorifiques en phase liquide expérimentales et calculées par la méthode de contribution de groupes pour les deux n-alcanes C_{18} et C_{36}

III. CARACTERISATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES N-ALCANES PURS : PRESENTATION DE NOS RESULTATS EXPERIMENTAUX

La revue bibliographique de l'ensemble des données de la littérature relatives aux propriétés thermodynamiques caractéristiques des n-alcanes purs a révélé plusieurs lacunes, situées principalement au niveau de la dispersion des résultats expérimentaux (notamment pour les n-alcanes lourds) induite par la diversité des sources et par la rareté des mesures pour certains composés. Cette revue bibliographique ne constitue alors qu'un préalable à notre future campagne expérimentale calorimétrique dont les objectifs sont multiples : obtenir des résultats cohérents en employant une systématique de mesures calorimétriques sur un très grand nombre de n-alcanes, analyser le comportement thermodynamique des n-alcanes lourds dont les données sont rares voire inexistantes dans la littérature, confirmer la validité des représentations mathématiques proposées précédemment et leur extrapolation vers des domaines de longueurs de chaîne plus étendus en vue de la prévision des propriétés thermodynamiques des mélanges multiparaffiniques synthétiques et réels.

1. Obtention des résultats expérimentaux par calorimétrie différentielle à balayage en programmation discontinue de la température en fonction du temps

1.1. Protocole opératoire d'expérimentations

Les corps purs étudiés dans le cadre de cette nouvelle campagne d'expérimentations englobent la série complète des n-alcanes allant du C_{18} au C_{38} et des n-alcanes plus lourds comme le C_{41}, le C_{44}, le C_{46}, le C_{50}, le C_{54} et le C_{60}. Il est à noter que l'on ne peut réaliser une étude systématique sur les n-alcanes très lourds car certains sont indisponibles dans le commerce, leur rareté allant de pair avec l'augmentation de la longueur de chaîne des molécules. D'autre part, dans notre gamme de températures d'analyse, les n-alcanes de longueur de chaîne inférieure au C_{18} sont uniquement à l'état liquide, donc exclus de l'étude systématique.

L'appareil utilisé est un calorimètre DSC111 de marque Setaram, programmé avec une évolution discontinue de la température en fonction du temps. La montée en température se décompose alors en une succession de sauts de 1 K suivis de paliers isothermes de longueur variable. La durée d'un saut de température est fixée à 200 secondes, conduisant ainsi à une vitesse de chauffe de 0,3°C/min, alors que celle du palier isotherme est fonction d'un test automatique de retour à la ligne de base du signal, caractéristique du retour à l'équilibre du système. L'appareillage, le déroulement et l'exploitation des mesures sont amplement détaillés dans l'annexe TE2, relative aux différentes techniques calorimétriques.

Chaque mesure se déroule en deux temps : le blanc, permettant d'accéder à la dissymétrie des cellules et de l'appareillage par introduction de deux creusets vides dans les cellules de mesure et de référence, puis la mesure proprement dite, générant les propriétés spécifiques de l'échantillon. Le refroidissement du bloc calorimétrique étant assuré par une circulation continue d'eau à température ambiante, la température minimale d'analyse doit nécessairement se situer, pour des raisons de stabilisation de la ligne de base du signal initial, quelques degrés au dessus de celle de l'eau. Dans un souci de reproductibilité des expérimentations d'une période de l'année à l'autre, la température initiale est fixée à 293,4 K pour toutes les manipulations. La température finale d'analyse est fonction du poids moléculaire du n-alcane considéré et s'échelonne de 391,5 K à 422,5 K pour les n-alcanes les plus lourds. Une masse parfaitement connue du n-alcane à analyser, de l'ordre de 50 mg pour toutes les expériences, est introduite dans un creuset en acier inoxydable (se reporter à l'annexe TE2 pour les détails relatifs à la configuration des creusets). Après sertissage du creuset, le mélange est soigneusement fondu afin de garantir l'homogénéité du système avant son introduction dans la cellule de mesure du calorimètre.

L'étalonnage du calorimètre a été réalisé avec de l'alumine étalon du « National Bureau of Standard » dont l'évolution des propriétés thermodynamiques (enthalpies et capacités calorifiques) est connue avec certitude (Ditmars (1982)). La justesse de notre étalonnage et la précision de mesure du calorimètre ont ensuite été vérifiées en comparant les températures et les enthalpies de transition expérimentales aux résultats de la littérature de corps purs aux propriétés parfaitement connues et tabulées : deux métaux, l'indium et le gallium, puis deux n-alcanes purs, l'octadécane C_{18} et l'octacosane C_{26}. Pour les quatre corps purs étudiés, les données expérimentales sont en très bon accord avec celles proposées dans la littérature, ce qui confirme ainsi la fiabilité de l'étalonnage et la validité du protocole opératoire utilisé. L'incertitude relative des mesures expérimentales de l'enthalpie et de la capacité calorifique est inférieure à 1,5 % pour tous les n-alcanes analysés et la précision de restitution des températures est estimée à ± 0,5 K (sauts de 1 K).

1.2. Présentation des résultats expérimentaux

Tous les résultats expérimentaux relatifs aux mesures calorimétriques sont rassemblés dans l'annexe 7. Le tableau 1 réunit, pour comparaison, l'ensemble de nos valeurs expérimentales et les moyennes des données collectées dans la littérature concernant : les températures et les enthalpies de transition ordre/désordre et de fusion, ainsi que les enthalpies totales (passage de l'état ordonné au liquide). Les tableaux 2 et 3 présentent les températures et les enthalpies de transition, mesurées par nous et relevées dans la littérature, des transformations ordre/ordre γ et β. Les figures 51 et 52, représentant respectivement les variations de l'enthalpie molaire en fonction de la température d'un n-alcane impair C_{29} et d'un n-alcane pair C_{26}, permettent d'identifier l'ensemble des grandeurs thermodynamiques caractéristiques des n-alcanes.

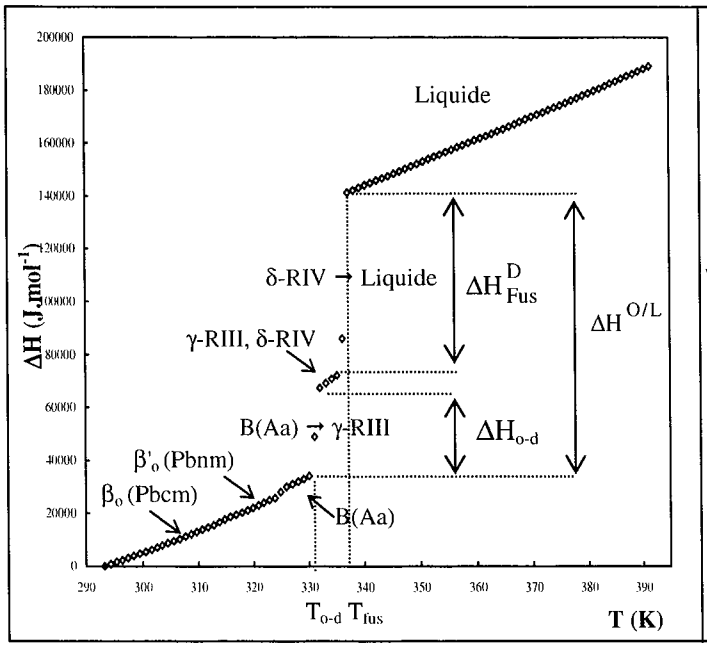


Figure 51 : Variations de l'enthalpie en fonction de la température du n-alcane impair C_{29}

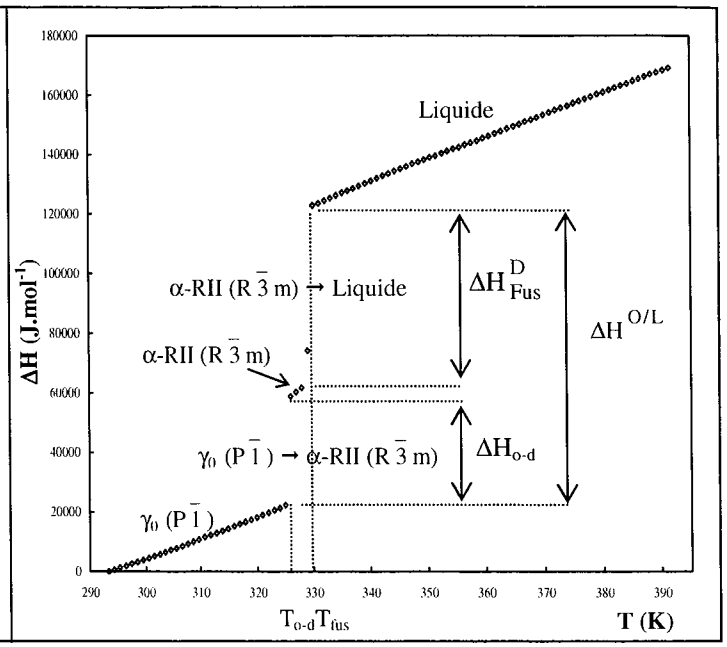


Figure 52 : Variations de l'enthalpie en fonction de la température du n-alcane pair C_{26}

Les températures et enthalpies de transition sont déterminées par la méthode des tangentes (intersection de la tangente au point d'inflexion dans le domaine biphasé avec les lignes de base linéaires de chaque domaine monophasé encadrant ce dernier). Dans le cas des corps purs, une transformation du premier ordre s'effectue toujours à température constante, pourtant nos mesures calorimétriques font apparaître un léger intervalle de température ΔT entre le début et la fin de la transformation, intervalle ΔT qui augmente avec la valeur de l'enthalpie de transformation et le poids moléculaire du n-alcane considéré. Ce phénomène est en fait directement lié au dispositif de mesure de la température dans le calorimètre, celle-ci se faisant dans le bloc calorimétrique et non au sein même de l'échantillon. Les valeurs tabulées des températures de transition des n-alcanes sont donc relevées au début de la transformation. Dans le cas des variations de l'enthalpie et de la capacité calorifique en fonction de la température, l'enthalpie molaire est référencée par rapport à la température initiale d'analyse et représente la quantité de chaleur cumulée sur tous les sauts de température, à une température donnée. La capacité calorifique est une moyenne sur l'intervalle de temps ΔT, définie comme $Cp = \Delta H/\Delta T$, et sa valeur est attribuée à la température moyenne du saut $\left(\frac{T_i + T_{i+1}}{2}\right)$.

L'acquisition systématique de tous ces résultats expérimentaux permet d'avoir un ensemble de données fiables, cohérentes et parfaitement définies.

Nota Bene : Deux expériences (creuset et masse différents) ont été menées, pour tous les n-alcanes purs analysés, dans le souci de vérifier la reproductibilité des résultats mesurés.

2. Températures de fusion

La représentation des variations des températures de transition solide/solide et de fusion en fonction du nombre d'atomes de carbone n_c est strictement analogue à celle présentée dans le chapitre I (paragraphe IV.2.6., figure 15) et, dans un souci d'allégement du texte, le lecteur pourra se reporter à ce schéma si nécessaire. En ce qui concernent les transformations structurales ordre/ordre (transitions δ, γ, β), le protocole de mesure ne nous permet de distinguer que les transformations les plus énergétiques, à savoir les deux transitions γ et β vers les phases monocliniques. La transition δ et les différentes transformations désordre/désordre (β-RI/α-RII, γ-RIII/δ-RIV) seront ainsi difficilement visualisables. La comparaison des valeurs des températures de transition solide/solide et de fusion expérimentales à celles relevées dans la littérature révèle un léger écart (en moyenne de 0,8°C) entre ces deux séries de données, avec une valeur mesurée toujours inférieure à celle de la littérature. Il est à noter que des sauts de température de 1 K empêchent la séparation correcte de deux transformations très voisines en température (transition ordre/désordre et fusion) et l'enthalpie mesurée représente alors l'enthalpie totale.

Nous avons procédé à un nouvel ajustement de l'expression (1), proposée par Broadhurst (1962), afin de pouvoir restituer nos températures de fusion expérimentales en fonction du nombre d'atomes de carbone. Les résultats de l'optimisation sont les suivants :

Formule optimisée : $T_{fus}(K) = T_0 . \frac{n_c + a}{n_c + b}$. Domaine de n-alcanes : $18 \leq n_c \leq 60$

$$\Rightarrow T_0(K) = \lim_{n_c \to \infty} T_{fus}(n_c) = 412{,}3 \text{ K, } a = -0{,}624 \text{ et } b = 5{,}880 \qquad (13)$$

Les valeurs de ces trois paramètres sont très voisines de celles présentées précédemment au paragraphe II.1 (T_0 = 413,2 K, a = -0,725, b = 5,754).

Remarques : Cette campagne expérimentale a également permis de mesurer les températures de transformation des phases ordonnées vers la phase monoclinique de structure C(A2) (transition β) des n-alcanes lourds allant du C_{44} au C_{60}, ces températures étant inexistantes dans la littérature excepté pour le n-alcane C_{45}. En effet, pour les n-alcanes les plus lourds, cette transition β n'a été caractérisée que structuralement (Takamizawa (1982), Sullivan (1970)). Ces nouvelles données de températures de transformation semblent être indépendantes de la longueur de la chaîne du n-alcane lourd et ont tendance à se stabiliser autour de 340 K (aux erreurs expérimentales près).

3. Enthalpies de changement de phase

Les différentes enthalpies de changement de phase, déterminées à partir de nos mesures calorimétriques effectuées sur les 27 n-alcanes purs, sont regroupées dans l'annexe 7. Les

variations, en fonction du nombre d'atomes de carbone n_c, des deux séries de données enthalpiques obtenues jusqu'à présent (enthalpies de transition ordre/désordre, de fusion et enthalpies totales), l'une issue de notre campagne expérimentale et l'autre de la revue bibliographique, sont superposées dans un but comparatif sur la figure 53. Pour une meilleure visualisation, les motifs bleus représentent les moyennes des données de la littérature et ceux en rouge, nos propres résultats expérimentaux.

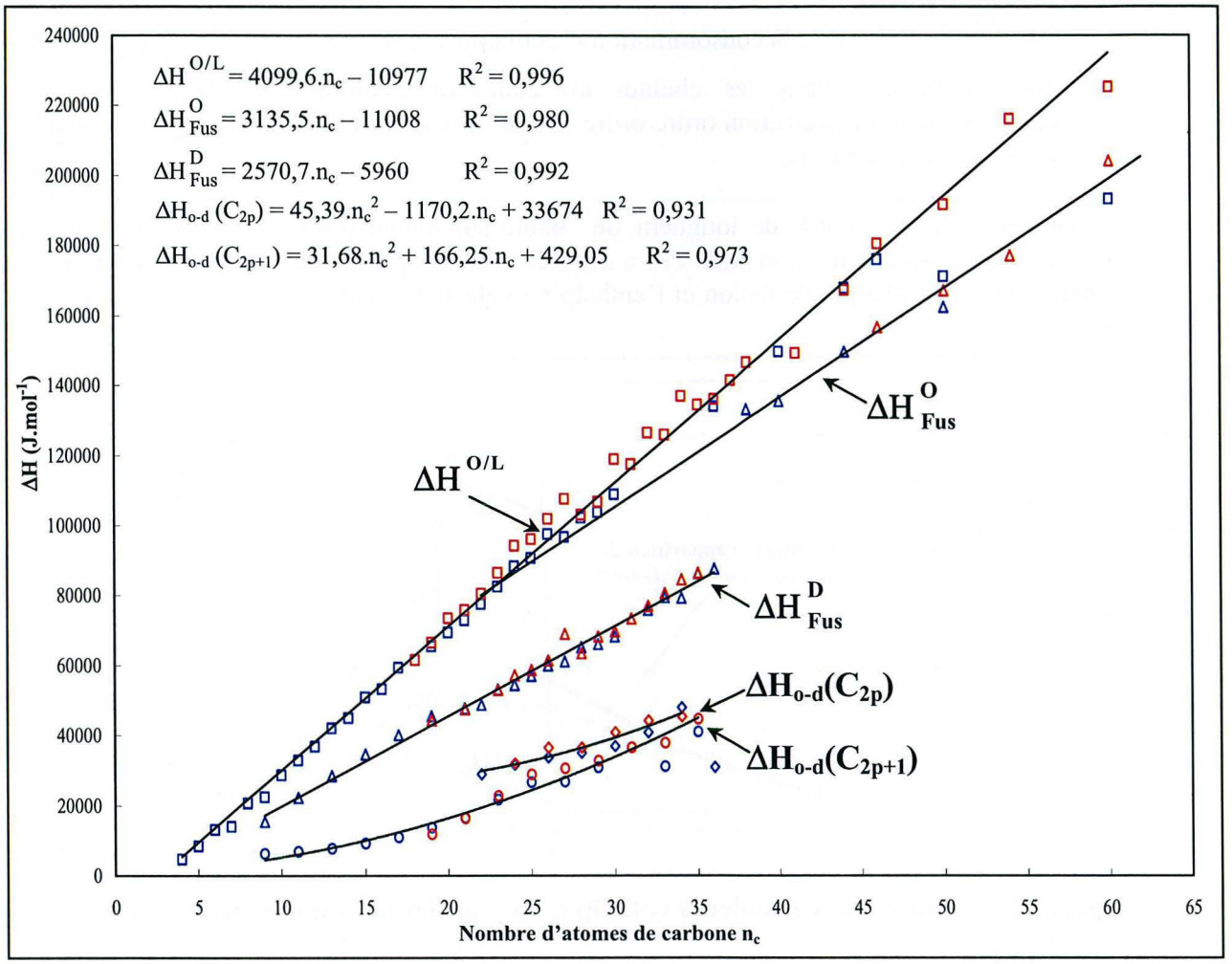


Figure 53 : Evolutions des enthalpies de changement de phase mesurées (motifs rouges), relevées dans la littérature (motifs bleus) et calculées (traits pleins)

L'observation principale qui se dégage de cette représentation graphique est la très bonne concordance entre ces deux séries de données pour toutes les enthalpies de transition répertoriées. La cohérence de cet ensemble de mesures nous autorise désormais à vérifier et à ajuster, sur un domaine de longueurs de chaîne plus étendu, les expressions analytiques décrites auparavant.

3.1. Enthalpies totales

Dans le cas de l'enthalpie totale $\Delta H^{O/L}$, trois domaines de longueurs de chaîne sont à distinguer :

- pour $n_c(C_{2p+1}) \leq 7$ et $n_c(C_{2p}) \leq 20$: $\Delta H^{O/L} = \Delta H^{O}_{Fus}$
- pour $9 \leq n_c(C_{2p+1}) \leq 43$ et $22 \leq n_c(C_{2p}) \leq 44$:
  $\Delta H^{O/L}(J.mol^{-1}) = \Delta H_{o-d} + \int_{T_{o-d}}^{T_{fus}} C_{p(R)}.dT + \Delta H^{D}_{Fus}$
- pour $n_c(C_{2p+1}) \geq 45$ et $n_c(C_{2p}) \geq 46$: $\Delta H^{O/L} = \Delta H_{o-o} + \int_{Tref}^{Tfus} C_p^{desordre}.dT + \Delta H^{O}_{Fus}$
  avec $\int_{Tref}^{Tfus} C_p^{desordre}.dT$, la consommation d'enthalpie associée à l'augmentation des défauts conformationnels dans les chaînes au cours du chauffage et ΔH_{o-o}, l'enthalpie correspondant à la transition ordre/ordre vers la structure monoclinique C(A2) (transition β) des n-alcanes lourds.

Pour les n-alcanes lourds de longueur de chaîne supérieure à 45 atomes de carbone (ne présentant donc plus aucune transition ordre/désordre vers les phases désordonnées Rotators), la distinction entre l'enthalpie de fusion et l'enthalpie totale se fait comme indiquée sur le schéma suivant :

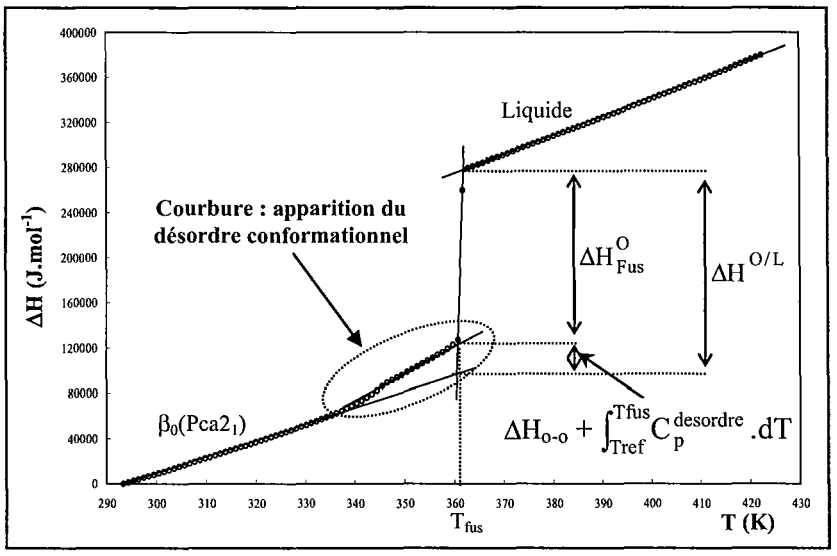


Figure 54 : Définition des grandeurs enthalpiques pour les n-alcanes lourds avec $n_c \geq 45$

Remarques : Pour les n-alcanes lourds avec $n_c \geq 45$ atomes de carbone, il nous est très difficile de faire la part entre les enthalpies associées à la transition ordre/ordre et à l'augmentation du désordre conformationnel dans les chaînes tout au long du chauffage. Ceci explique, d'une part, pourquoi on englobe ces deux grandeurs dans l'enthalpie totale, et, d'autre part, la dispersion des valeurs expérimentales de l'enthalpie de transition ordre/ordre β des n-alcanes lourds (se reporter à l'annexe 7). Pour les n-alcanes allant du C_{36} au C_{44}, nous ne disposons que des enthalpies totales car les températures de transition ordre/désordre et de fusion de ces n-alcanes sont trop proches pour pouvoir distinguer expérimentalement l'enthalpie de transition solide/solide de l'enthalpie de fusion. Il est à noter que l'apparition du désordre conformationnel, marquée par une augmentation graduelle de la capacité calorifique au cours de chauffage, est décelable, sur nos représentations graphiques, à partir du n-alcane C_{32}. Les enthalpies de transition ordre/désordre mesurées peuvent ainsi contenir cette consommation d'enthalpie liée à l'apparition des défauts et/ou une enthalpie de transition ordre/ordre lorsque les températures de transition ordre/ordre et ordre/désordre sont trop proches.

Les éventuels écarts entre nos valeurs expérimentales et celles relevées dans la littérature peuvent également découler de l'appareillage calorimétrique utilisé et du mode d'intégration du signal : en effet, la majeure partie des données de la littérature est obtenue par analyse thermique différentielle en programmation continue de la température en fonction du temps (ATD) et dans ce type de mode opératoire, il est plus difficile de déterminer avec exactitude la ligne de base du signal calorimétrique au cours des transitions solide/solide et solide/liquide, ce qui génère incontestablement des incertitudes de mesures sur les grandeurs enthalpiques.

L'ajustement de l'expression (4) présentée au paragraphe II.2.2, sur l'ensemble de nos résultats expérimentaux et de ceux collectés dans la littérature conduit à l'expression :

$$\Delta H^{O/L}\ (J.mol^{-1}) = 4099{,}6.n_c - 10977 \qquad (4 \leq n_c \leq 60) \tag{14}$$

Les enthalpies massiques totales mesurées se répartissent autour d'une valeur moyenne estimée à 269 $J.g^{-1}$ ($18 \leq n_c \leq 60$).

On constate que tous les n-alcanes allant du C_4 au C_{60} voient leur enthalpie totale $\Delta H^{O/L}$ s'aligner : les phénomènes engagés dans les transitions ordre/désordre vers les phases Rotators sont donc à rapprocher de ceux apparaissant lors de l'augmentation graduelle de la capacité calorifique dans les phases ordonnées, au cours du chauffage, des n-alcanes les plus lourds. Pour les n-alcanes de longueur de chaîne modérée, l'augmentation des mouvements moléculaires au cours du chauffage engendre l'apparition des phases désordonnées Rotators, se caractérisant par un désordre intermoléculaire dans les plans perpendiculaires aux chaînes carbonées (augmentation des degrés de liberté des molécules). Pour les n-alcanes plus lourds, ne présentant aucune transition ordre/désordre, le désordre se développe le long des chaînes avec une augmentation graduelle de la concentration en défauts conformationnels au cours du chauffage, la fusion étant la réponse du système lorsque l'empilement devient instable.

3.2. Enthalpies de fusion

Les variations de l'enthalpie de fusion ΔH_{fus} avec le nombre d'atomes de carbone n_c font manifestement apparaître deux régimes différents en fonction de la gamme de longueurs de chaîne exploitée. Ainsi, pour les n-alcanes de longueur de chaîne modérée ($9 \leq n_c \leq 36$), l'enthalpie de fusion évolue linéairement avec le nombre de groupements CH_2 du squelette carboné, alors que pour les n-alcanes très lourds ($46 \leq n_c \leq 60$), la variation semble toujours linéaire mais avec des valeurs de l'enthalpie de fusion nettement plus élevées. Cette augmentation importante des enthalpies de fusion des n-alcanes très lourds provient du fait que la phase qui fond n'est pas dans l'état Rotator mais dans une structure ordonnée. Ce comportement est alors à rapprocher de celui des n-alcanes pairs avec un nombre d'atomes de carbone inférieur ou égal à 20. La différence entre les deux branches des variations de l'enthalpie de fusion correspondrait alors à l'enthalpie de transition ordre/désordre, si celle-ci existait pour les n-alcanes lourds.

L'optimisation des relations linéaires, représentatives des deux branches des variations de l'enthalpie de fusion en fonction du nombre d'atomes de carbone n_c, conduit aux résultats suivants :

- pour $9 \leq n_c(C_{2p+1}) \leq 35$ et $22 \leq n_c(C_{2p}) \leq 36$: ΔH^{D}_{Fus} (J.mol^{-1}) = 2570,7.n_c – 5960,5 (15)

- pour $n_c(C_{2p+1}) \geq 45$ et $n_c(C_{2p}) \geq 46$: ΔH^{O}_{Fus} (J.mol^{-1}) = 3135,5.n_c – 11008 (16)

3.3. Enthalpies de transition ordre/désordre et ordre/ordre

On retrouve un très bon accord entre les valeurs des enthalpies de transition ordre/désordre issues de nos propres mesures et celles relevées dans la littérature, avec la récurrence de l'effet d'alternance entre les n-alcanes pairs et impairs (explicité dans le paragraphe II.2.1.). Comme préconisé par Rajabalee (1999b, 2000), une équation polynomiale de degré 2 en fonction du nombre d'atomes de carbone n_c semble bien restituer les enthalpies de transition ordre/désordre, en distinguant le cas des n-alcanes pairs et impairs :

- $\Delta H_{o\text{-}d}$ (C_{2p}) = 45,39.n_c^2 – 1170,2.n_c + 33674 ($22 \leq n_c \leq 36$) (17)

- $\Delta H_{o\text{-}d}$ (C_{2p+1}) = 31,68.n_c^2 + 166,25.n_c + 429,05 ($9 \leq n_c \leq 35$) (18)

Il est à noter que les deux branches se rejoignent progressivement lors de l'augmentation du nombre d'atomes de carbone, l'effet d'alternance et donc de symétrie entre les n-alcanes pairs et impairs disparaissant au fur et à mesure de l'allongement du squelette carboné.

L'analyse des enthalpies de transition ordre/ordre expérimentales fait apparaître deux effets : l'enthalpie de la transition γ (apparition de la structure monoclinique B(Aa)) augmente graduellement, avec une pente très faible, en fonction du nombre d'atomes de carbone, alors que les valeurs de l'enthalpie de la transition β des n-alcanes très lourds (apparition de la structure monoclinique C(A2)) apparaissent très dispersées, ce qui était prévisible compte tenu des remarques du paragraphe précédent.

4. Variations des capacités caloriques en fonction de la température

4.1. Capacités calorifiques en phase solide ordonnée : application d'une expression dérivée du modèle d'Einstein

Les variations de la capacité calorifique dans les phases ordonnées de basses températures, que nous avons mesurées, sont représentées sur la figure 55 pour l'hexacosane C_{26}, comparées à celles publiées par Andon (1976) et à celles calculées par notre modèle de capacité calorifique de la phase solide (relation (9)).

La principale observation à dégager de la représentation suivante est que le domaine de température qui nous intéresse correspond au domaine où la concentration en défauts devient sensible et la capacité calorifique réelle s'écarte du modèle. Il est donc évident que l'extrapolation de ce modèle tel quel ne peut pas se faire. Il est donc indispensable de modifier le modèle pour tenir compte de cette augmentation de la capacité calorifique, due à l'apparition du désordre intramoléculaire. Ce travail n'a pu être fait à cause du manque de données sur les propriétés des n-alcanes lourds aux basses températures, l'alcane le plus lourd étudié étant l'hexacosane C_{26} par Andon (1976).

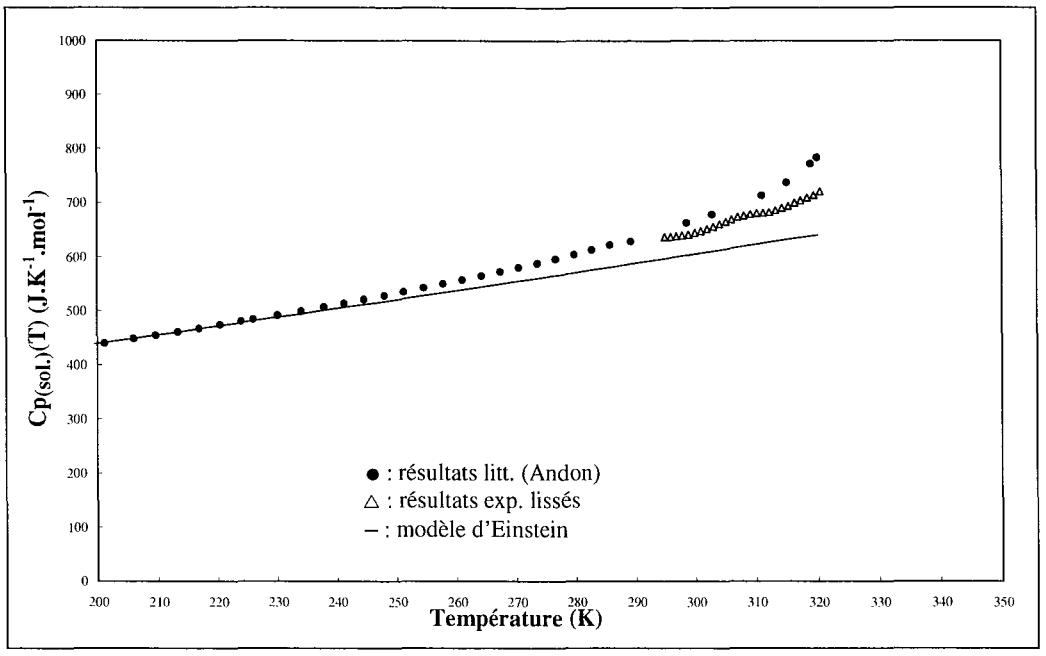


Figure 55 : Comparaison des capacités calorifiques du n-alcane C_{26} mesurées dans les phases ordonnées, avec celles de la littérature (Andon (1979)) et celles calculées par l'expression dérivée du modèle d'Einstein

4.2. Capacités calorifiques en phase liquide : application du modèle de Benson issu de la méthode de contribution de groupes

Contrairement aux résultats précédents relatifs au comportement des n-alcanes dans les phases solides ordonnées de basses températures, l'évolution des grandeurs thermodynamiques en phase liquide peut, grâce à nos conditions opératoires, être suivie sur un très large domaine de température. La combinaison de l'ensemble des variations de la capacité calorifique des n-alcanes en phase liquide, issues de nos mesures expérimentales, va ainsi nous permettre d'ajuster l'expression polynomiale, dérivée du modèle de contribution de groupes (relation (11)), sur un très large domaine de longueurs de chaîne.

La relation polynomiale ajustée sur les 27 n-alcanes purs ($C_{18} \leq n_c \leq C_{60}$), fonction de la température et du nombre d'atomes de carbone n_c, devient alors :

$$Cp_{(liq)}\,(J.K^{-1}.mol^{-1}) = (0{,}0343.n_c + 0{,}2855).T + 24{,}587.n_c - 203{,}370 \qquad (19)$$

Pour illustrer la validité de cette expression prédictive, la figure 56 représente les variations expérimentales de la capacité calorifique en phase liquide de 5 n-alcanes, superposées à celles calculées. Les cinq n-alcanes C_{18}, C_{29}, C_{38}, C_{46} et C_{60} sont choisis de manière à couvrir l'ensemble de la gamme des n-alcanes étudiés ($C_{18} \leq n_c \leq C_{60}$) et d'offrir un panel aussi représentatif que possible des résultats obtenus pour les 27 n-alcanes analysés.

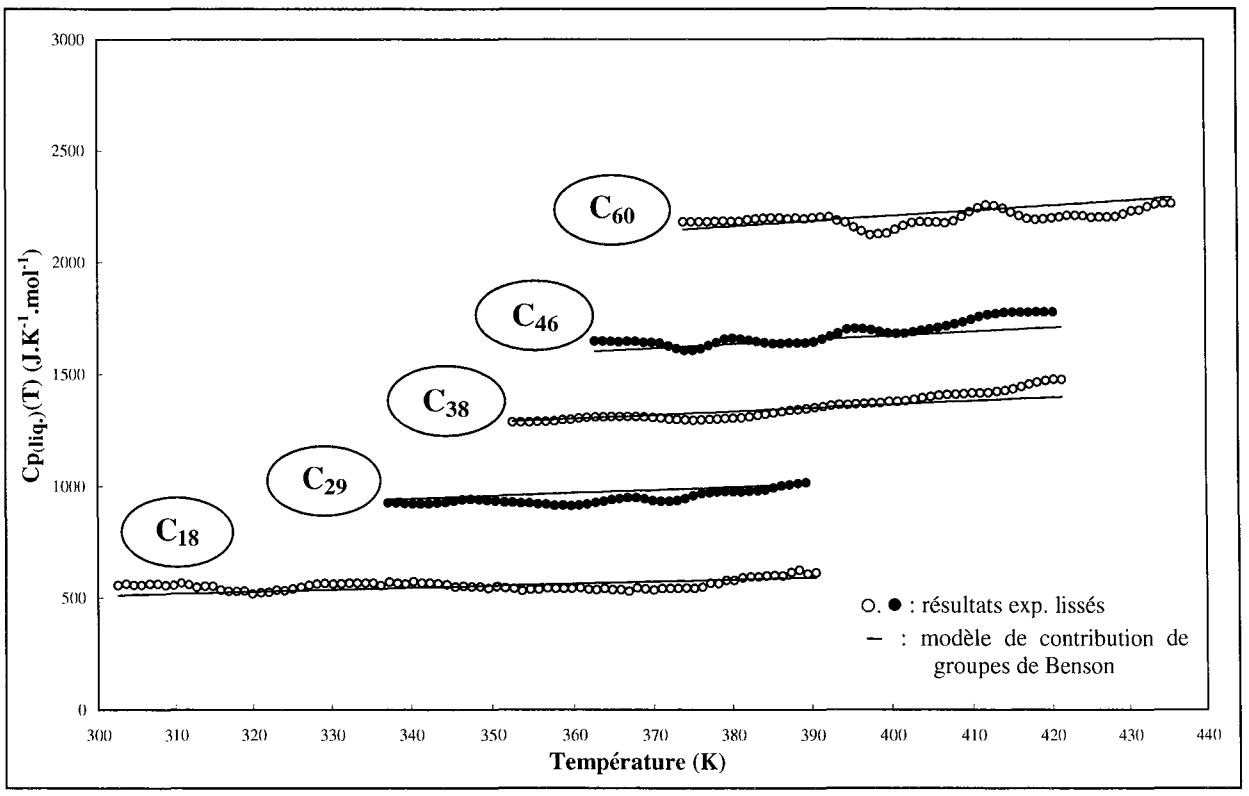


Figure 56 : Comparaison des capacités calorifiques mesurées en phase liquide avec celles calculées par l'expression ajustée, dérivée du modèle de contribution de groupes de Benson

On observe une dispersion des données de capacités calorifiques des n-alcanes en phase liquide dont l'amplitude va de pair avec l'augmentation de la longueur de chaîne du n-alcane considéré. Ce phénomène de dispersion des mesures peut être lié à la présence, dans les n-alcanes à très longues chaînes, d'un désordre moléculaire plus important associé à des mécanismes de repliement, de déformation et d'enchevêtrement des chaînes, moins propices à l'ordre local (à courte distance). Cette interprétation a déjà été avancée par Atkinson (1969b) et Van Miltenburg (2000)) qui avaient remarqué que, sur un domaine de température variant de 30 à 40 K au dessus du point de fusion, les capacités calorifiques des n-alcanes en phase liquide ne suivent pas une variation linéaire en fonction de la température. Cette déviation correspondrait alors à l'enthalpie nécessaire pour rendre l'orientation des molécules complètement aléatoire en phase liquide et rompre tout ordre résiduel persistant dans le liquide immédiatement après la fusion.

IV. CARACTERISATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES MELANGES SYNTHETIQUES ET REELS DE N-ALCANES

1. Mélanges synthétiques n-aires à distribution exponentiellement décroissante des longueurs de chaînes

L'ensemble de l'étude précédente sur les corrélations des différentes propriétés thermodynamiques caractéristiques des n-alcanes purs avec le nombre d'atomes de carbone de la chaîne voit son intérêt dans leur utilisation dans la détermination des grandeurs thermodynamiques des mélanges paraffiniques multiconstituants, de composition en n-alcanes parfaitement connue. En effet, l'étude de la formation des dépôts paraffiniques dans les fluides

pétroliers nécessite la connaissance des propriétés thermodynamiques des corps purs (températures et enthalpies de changement de phase, capacités calorifiques,...) et celles de leurs mélanges.

Les différentes analyses structurales réalisées par diffraction des rayons X sur de nombreux mélanges n-paraffiniques synthétiques et réels (chapitre II) ont montré l'influence de plusieurs paramètres spécifiques sur l'état cristallin final, tels que le pourcentage en n-alcanes dans le mélange, l'allure de la distribution des longueurs de chaîne, le nombre de n-alcanes et leur poids moléculaire respectif. De façon analogue, le choix des mélanges n-aires destinés à l'étude calorimétrique va se faire de manière à cerner l'influence de ces différents paramètres sur le comportement thermodynamique et les grandeurs d'excès. Les analyses calorimétriques qui vont être détaillées dans cette première partie sont réalisées sur plusieurs mélanges synthétiques n-aires à distribution exponentiellement décroissante des longueurs de chaîne, analysés structuralement au chapitre précédent. La loi de distribution étant constante d'un mélange à l'autre, notre attention va alors essentiellement se focaliser sur l'effet du nombre de constituants et de leur poids moléculaire respectif sur l'évolution des propriétés thermodynamiques caractéristiques.

Les nombres d'atomes de carbone moyens théoriques de chaque mélange n-aire, les températures, les enthalpies de transition et les enthalpies totales expérimentales sont rassemblés dans l'annexe 8 pour les 16 mélanges synthétiques étudiés.

1.1. Températures de changement de phase

La figure 57 représente l'évolution des températures de transition solide/solide et de fusion (prises comme les températures de début de transformation) en fonction du nombre d'atomes de carbone moyen théorique de nos mélanges synthétiques. Nous avons également tracé sur ce graphique, pour comparaison, l'évolution des températures de fusion calculées par combinaison de celles des n-alcanes purs pondérées par leur fraction molaire.

L'analyse des variations des températures de transition solide/solide et de fusion mesurées fait clairement apparaître trois régimes particuliers, directement liés à la classification de nos mélanges en trois familles caractéristiques de propriétés similaires.

Nos différents mélanges se répartissent ainsi en trois familles de la manière suivante :

① les quatre mélanges C_{24}-C_{25}, C_{24}-C_{26}, C_{22}-C_{25} et C_{21}-C_{25} sont des systèmes simples renfermant de deux à cinq n-alcanes consécutifs

② les mélanges allant du C_{22}-C_{27} au C_{22}-C_{36} : leurs distributions en n-alcanes sont de largeur moyenne et se différencient par l'ajout de n-alcanes de plus en plus lourds, en proportions minoritaires dans ce type de loi de distribution

③ les mélanges allant du C_{22}-C_{36} au C_{16}-C_{36} : leurs distributions en n-alcanes sont relativement étendues et se différencient par l'ajout de n-alcanes de plus en plus légers.

Ces trois familles montrent, chacune, des variations particulières des températures de transition solide/solide et de fusion, variations étroitement corrélées à l'évolution des nombres d'atomes de carbone moyens de la solution solide qui se transforme.

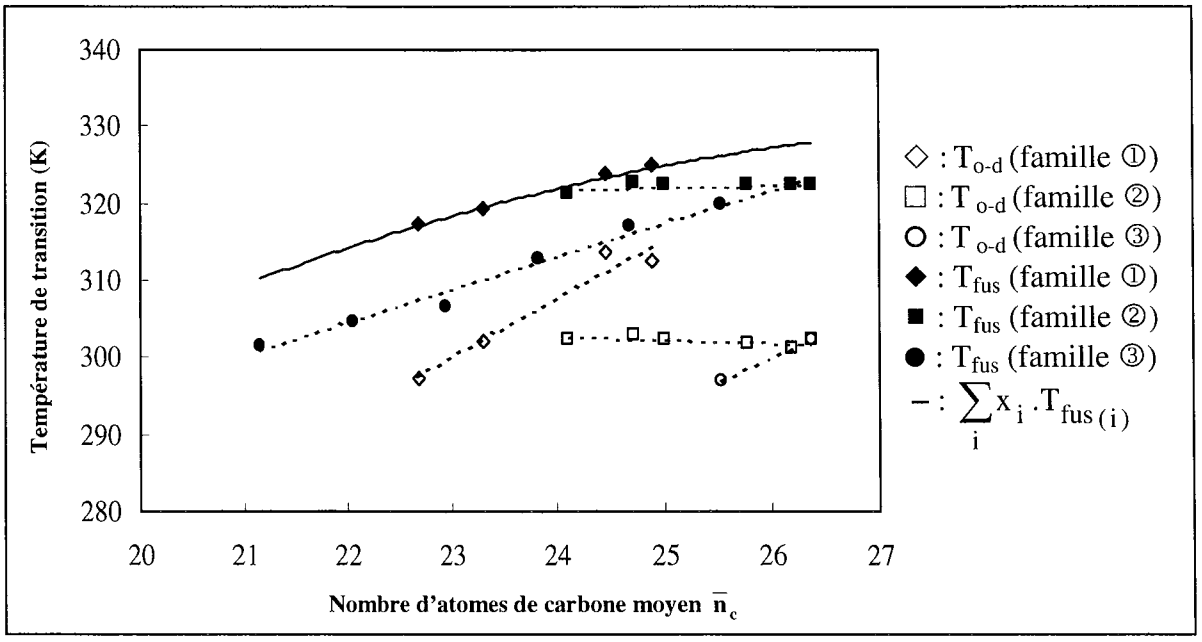


Figure 57 : Températures de transition solide/solide et de fusion des mélanges n-aires

Pour les quatre mélanges de la famille ①, les températures de fusion mesurées s'alignent sur celles calculées par combinaison linéaire des températures de fusion des n-alcanes purs (trait plein noir). La phase qui fond étant dans un état Rotator qui présente un comportement proche de l'idéalité (Achour (1994), Sabour (1995), Jouti (1996a, 1996b), Nouar (1998a, 1999)), on comprend alors l'adéquation entre les températures de fusion mesurées et calculées pour les mélanges simples.

Pour les mélanges de la famille ②, les températures initiales de transition solide/solide et de fusion sont « invariantes », ce qui s'explique par le fait que la solution solide qui se transforme en premier est pratiquement la même d'un mélange à l'autre, avec un nombre d'atomes de carbone moyen compris entre 24 et 25. Pour rappel, le système devient biphasé à partir du mélange C_{22}-C_{33} et l'ajout de n-alcanes lourds à la distribution ne perturbe que la phase la plus lourde, la phase légère restant de longueur de chaîne moyenne inchangée (chapitre II, paragraphe IV). Il semblerait donc que l'élargissement de la distribution introduit un désordre de plus en plus important et par conséquence, un abaissement de la température de fusion des mélanges par rapport à celle d'une solution solide idéale, de même composition en n-alcanes. Le nombre d'atomes de carbone moyen de la solution solide ne semble donc pas le seul paramètre à prendre en considération dans le calcul des températures de fusion.

Pour les mélanges de la famille ③, l'ajout progressif de n-alcanes plus légers à la distribution induit une diminution graduelle de la longueur de chaîne moyenne de la phase qui fond en premier, ce qui explique la baisse des températures de fusion de ces mélanges quand le nombre de leurs constituants augmente (traits discontinus). Les quelques températures de transition solide/solide observées pour ces mélanges ne nous permettent pas de dégager de comportement spécifique mais on remarque une tendance à la diminution graduelle de ces températures lors de l'élargissement de la distribution vers les n-alcanes légers.

L'étendue en température de la fusion suit également plusieurs évolutions spécifiques en fonction de la largeur de la distribution. Pour illustrer ces évolutions caractéristiques, nous avons représenté, sur la figure 58, les variations de la largeur ΔT de la fusion ($\Delta T = T_{fus}$ début $- T_{fus}$ fin) en fonction du nombre de constituants du mélange.

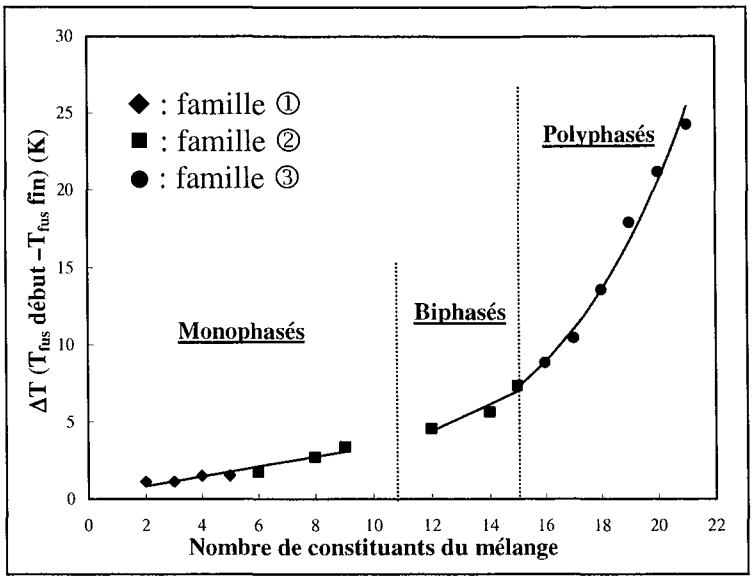


Figure 58 : Variations de la largeur ΔT de la fusion en fonction du nombre de n-alcanes constitutifs du mélange

Ainsi, trois domaines sont à distinguer :

⇨ pour les systèmes monophasés : la largeur de la fusion augmente linéairement et très faiblement avec le nombre de n-alcanes de la distribution

⇨ pour les systèmes biphasés avec l'alcane le plus court identique (famille ②) : la largeur de la fusion évolue également linéairement avec le nombre de n-alcanes de la distribution; en effet, la température de fin de fusion augmente du fait de l'apparition d'une phase plus lourde et de son enrichissement progressif en n-alcanes lourds lors de l'extension de la distribution (la composition de la phase légère et donc implicitement la température de fusion initiale restant invariante)

⇨ pour les systèmes polyphasés avec l'alcane le plus lourd fixe (famille ③) : la largeur de la fusion évolue cette fois-ci de manière exponentielle avec le nombre de n-alcanes de la distribution car la température de début de fusion diminue fortement avec l'enrichissement de la phase légère en n-alcanes de plus en plus légers lors de l'extension de la distribution (la température de fusion de la phase la plus lourde restant invariante pour tous les mélanges).

1.2. Enthalpies de changement de phase

Les variations des enthalpies massiques de transition solide/solide, de fusion et de l'enthalpie totale sont représentées, sur la figure 59, en fonction du nombre d'atomes de carbone moyen théorique de la distribution. Nous avons également mentionné, sur cette figure, la moyenne des enthalpies massiques mesurées pour les n-alcanes purs. Pour l'enthalpie massique de transition ordre/désordre, on utilise la valeur moyenne des enthalpies des n-alcanes impairs, de structure orthorhombique comme les solutions solides étudiées ici. La comparaison de l'enthalpie des n-alcanes purs à celle mesurée pour un mélange permet d'évaluer l'enthalpie de formation de la ou des solutions solides. Pour rappel, l'enthalpie de formation d'une solution solide est l'énergie mise en jeu lors de l'organisation des molécules dans leurs états standards de référence pour former cette solution à la température considérée.

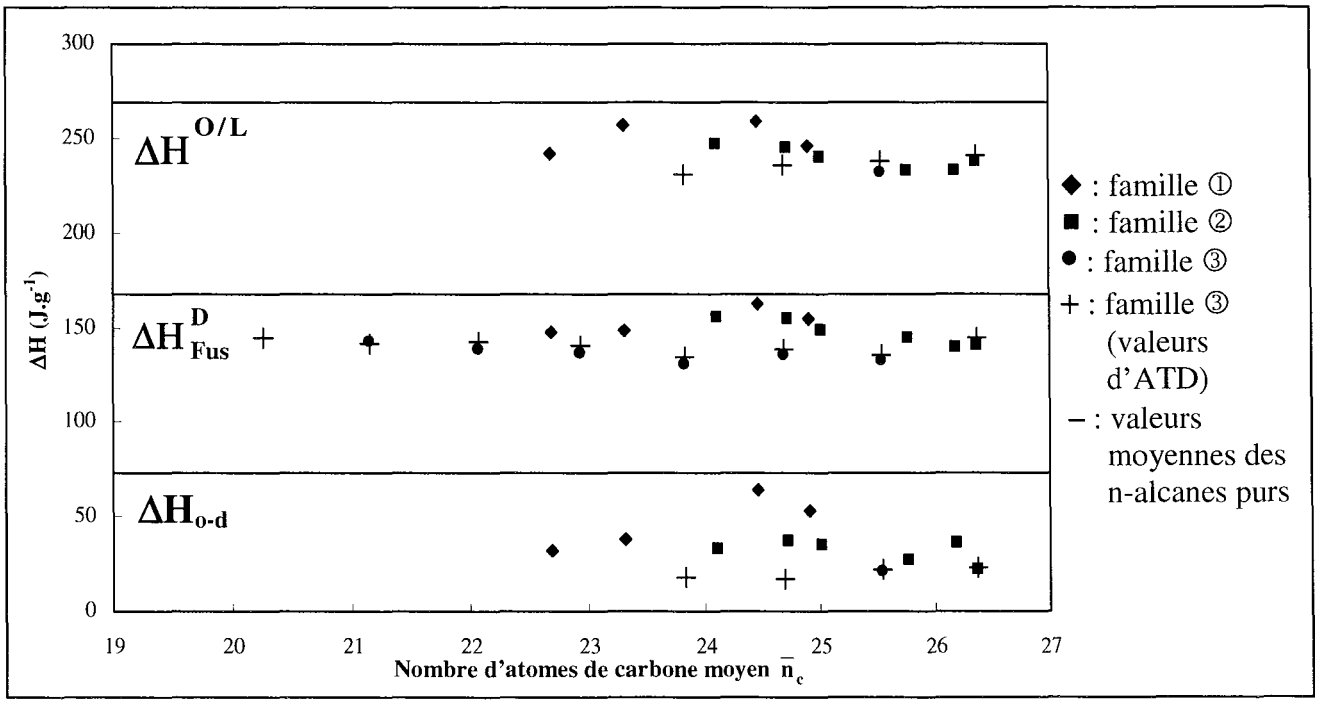


Figure 59 : Enthalpies de changement de phase

Deux observations se dégagent de l'analyse de ces valeurs enthalpiques :

- premièrement, toutes les enthalpies de changement de phase mesurées sont dispersées autour d'une valeur moyenne, indépendamment de la largeur de la distribution de nos mélanges ($\Delta H_{o\text{-}d} = 36{,}26$ J.g^{-1}, $\Delta H^{D}_{Fus} = 144{,}54$ J.g^{-1}, $\Delta H^{O/L} = 242{,}26$ J.g^{-1})
- deuxièmement, tous les mélanges présentent un écart entre les enthalpies de transition mesurées et établies pour les n-alcanes purs, ce qui indique une enthalpie de formation de la ou des solutions solides toujours positive.

Cette deuxième observation était initialement prévisible : en effet, les molécules de n-alcanes ont naturellement tendance à s'éloigner dans le système afin de minimiser les énergies d'interaction et l'association de molécules entre elles pour former des couches moléculaires stables demande nécessairement un surplus d'énergie appelée énergie de formation de la phase solide. Par déduction, cette énergie est d'autant plus grande que la disparité des longueurs de chaîne de n-alcanes est élevée, et ainsi, plus la distribution en n-alcanes sera étendue, plus le désordre moléculaire sera important, plus l'écart à l'idéalité sera marqué. Néanmoins, cette corrélation entre l'amplitude de l'écart à l'idéalité et la largeur de la distribution est difficilement décelable au niveau de nos valeurs expérimentales, bien que l'on constate un comportement très proche de l'idéalité pour le mélange binaire C_{24}-C_{25} ($\bar{n}_c = 24{,}46$).

L'appareillage utilisé ne permet pas l'analyse des mélanges riches en n-alcanes légers : en effet, la température minimale d'analyse, fixée par celle de l'eau (20°C), est incompatible avec l'étude des mélanges C_{15}-C_{36} et C_{14}-C_{36} et ne nous permet pas d'accéder aux enthalpies de transition ordre/désordre et totale des mélanges allant du C_{20}-C_{36} au C_{16}-C_{36}. Afin de mieux cerner l'influence de la largeur de la distribution sur les enthalpies de transition, nous avons reporté dans le tableau suivant les enthalpies de changement de phase mesurées à partir des thermogrammes d'ATD. Ces derniers, obtenus à l'aide d'un microcalorimètre différentiel utilisé en programmation continue de la température permettant d'atteindre des températures inférieures à –20°C, ont déjà été présentés dans le paragraphe III.4.1. du chapitre II.

Mélanges	ΔH_{o-d} ($J.g^{-1}$)	ΔH_{d-d} ($J.g^{-1}$)	ΔH^{D}_{Fus} ($J.g^{-1}$)	$\Delta H^{O/L}$ ($J.g^{-1}$)
C22-C36	22,62	3,14	144,97	241,25
C21-C36	22,11	3,35	135,94	237,51
C20-C36	17,14	3,33	138,07	235,84
C19-C36	18,02	3,24	134,35	231,19
C18-C36	-	2,89	140,09	-
C17-C36	-	2,99	142,89	-
C16-C36	-	2,64	141,27	-
C15-C36	-	2,33	144,09	-
C14-C36	-	2,42	142,34	-

Tableau 11 : Enthalpies de changement de phase obtenues à partir des thermogrammes d'ATD des mélanges allant du C_{22}-C_{36} et C_{14}-C_{36}

Au vu de ce tableau, les enthalpies totales semblent peu influencées par la largeur de la distribution alors que les enthalpies de transition solide/solide et de fusion diminuent légèrement lors de l'extension de la distribution vers les n-alcanes de plus en plus légers.

1.3. Variations des capacités calorifiques en fonction de la température

1.3.1. Capacités calorifiques de la phase solide ordonnée

Les variations des capacités calorifiques expérimentales des mélanges synthétiques en fonction de la température, dans les structures ordonnées de basses températures, se caractérisent par une allure similaire pour tous ces mélanges. A titre de comparaison, nous avons représenté, sur la figure 60, les capacités calorifiques mesurées de plusieurs mélanges et celles calculées pour les mélanges équivalents supposés constitués d'alcanes purs, ces dernières étant obtenues à partir de l'expression dérivée du modèle du solide d'Einstein (relation (9)) par combinaison linéaire des capacités calorifiques des n-alcanes purs ($Cp = \sum_i x_i . Cp_i$).

La comparaison des valeurs expérimentales au comportement attendu dans le cas d'un mélange idéal aboutit aux commentaires suivants :

- ⇨ les valeurs mesurées sont toujours supérieures à celles calculées dans le cas d'un mélange idéal, du fait même de la notion de mélange : en effet, l'arrangement moléculaire dans un mélange multiconstituant est naturellement plus désordonné que celui obtenu lors de la juxtaposition des cristaux des n-alcanes purs ; or, un désordre plus important engendre des interactions moléculaires plus lâches et donc une plus grande amplitude des mouvements oscillatoires, d'où une capacité calorifique plus élevée

- ⇨ l'écart entre les valeurs mesurées et calculées (comportement idéal) augmente visiblement avec la largeur de la distribution, du fait d'un désordre plus important dans les couches moléculaires

- ⇨ à l'approche des températures de transition ordre/désordre, l'écart entre les résultats expérimentaux et le comportement idéal s'accentue, l'augmentation progressive de la capacité calorifique étant liée à une concentration en défauts conformationnels dans les chaînes de plus en plus importante au cours du chauffage (non prise en compte par le modèle d'Einstein).

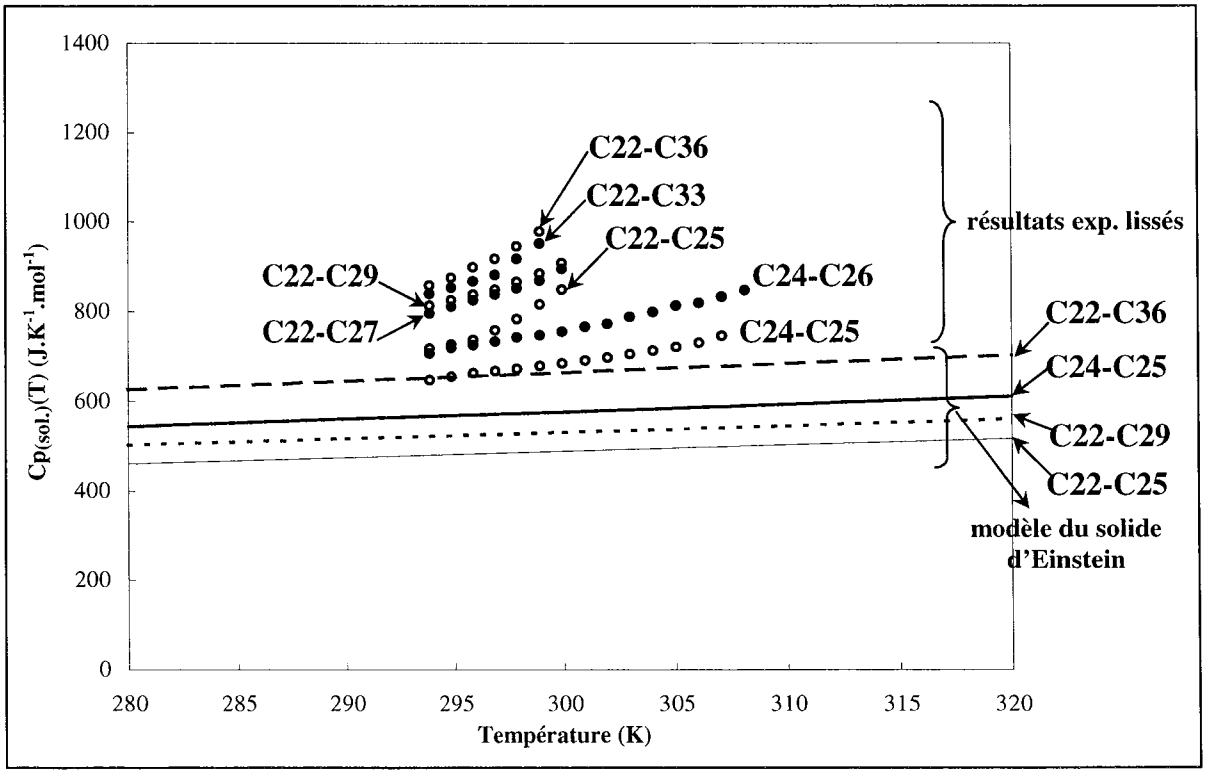


Figure 60 : Comparaison des capacités calorifiques mesurées dans les phases solides de basses températures, avec celles calculées par l'expression dérivée du modèle d'Einstein

A l'aide de notre ensemble de points expérimentaux, nous sommes alors en mesure de cerner l'influence de la largeur de la distribution sur les valeurs de la capacité calorifique en phase solide. Dans cette optique, nous avons représenté, sur la figure 61, l'évolution des capacités calorifiques en fonction du nombre de n-alcanes du mélange, à une température donnée dans le domaine des phases ordonnées.

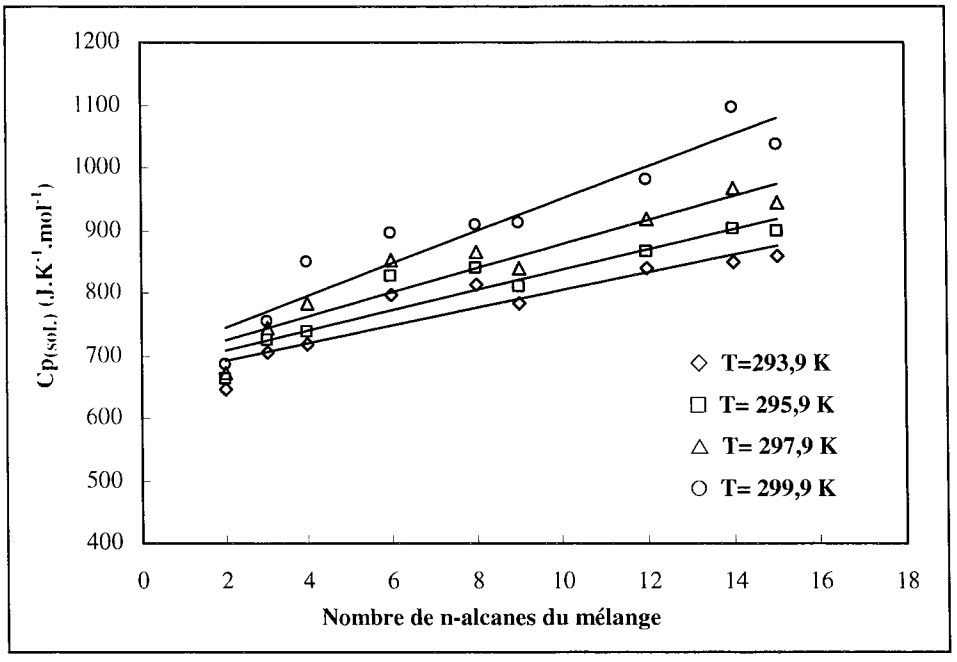


Figure 61 : Evolutions des capacités calorifiques en phase solide ordonnée, à une température donnée, en fonction du nombre de constituants du mélange

Ce faisceau d'isothermes met en évidence une augmentation de la capacité calorifique en fonction du nombre de n-alcanes de la distribution, chose attendue si l'on considère la combinaison de deux phénomènes : l'augmentation du désordre interne liée à la disparité des longueurs de chaîne et l'augmentation de la concentration des défauts intramoléculaires au cours du chauffage, d'autant plus importante que le mélange est complexe.

Remarques : Nous n'avons pas évoqué, au cours de cette étude calorimétrique, les variations des capacités calorifiques expérimentales des mélanges n-aires dans les structures désordonnées Rotators de hautes températures. En effet, la proximité des températures de transition ordre/désordre et de fusion ne permet pas une détermination précise de ces capacités calorifiques.

1.3.2. Capacités calorifiques de la phase liquide

Les variations des capacités calorifiques molaires en phase liquide de deux mélanges synthétiques représentatifs sont représentées sur la figure 62 et superposées aux variations calculées par contribution de groupes. Les valeurs calculées sont obtenues par la relation (19), en remplaçant simplement le nombre d'atomes de carbone par le nombre d'atomes de carbone moyen théorique des mélanges synthétiques.

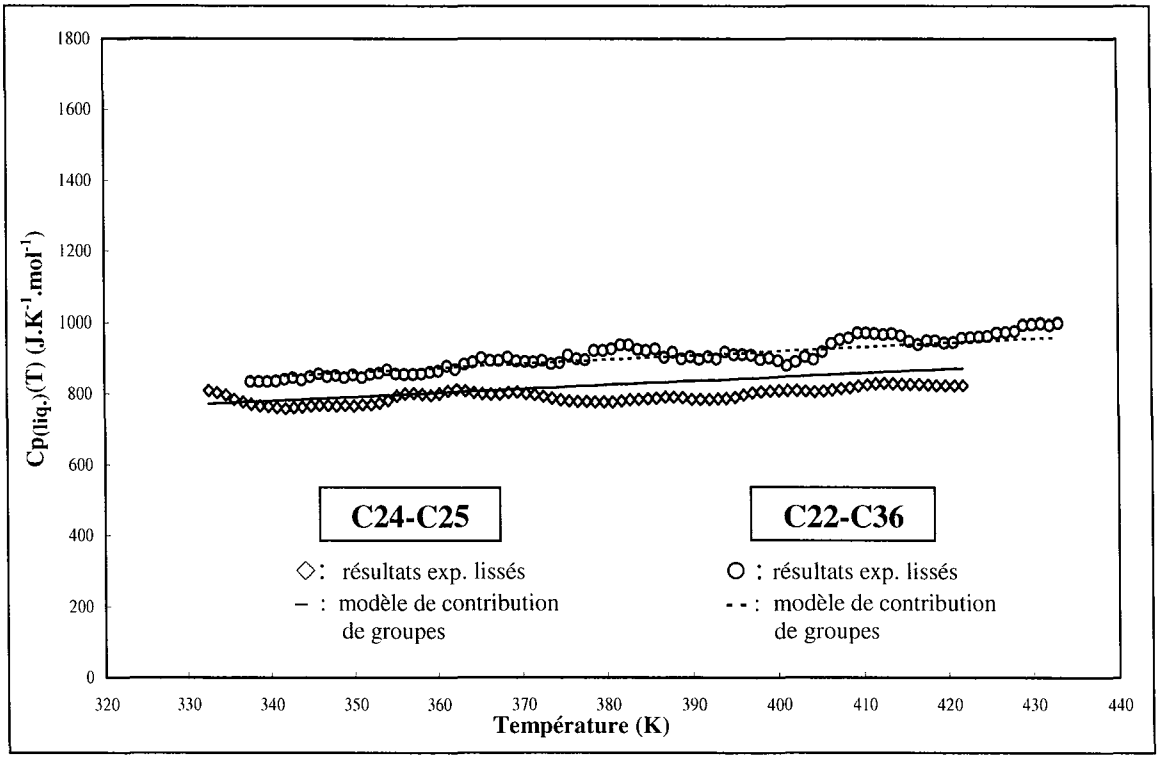


Figure 62 : Comparaison des capacités calorifiques mesurées en phase liquide avec celles estimées par la méthode de contribution de groupes

Pour l'ensemble des mélanges liquides étudiés, on retrouve le même comportement, indépendamment de la largeur de la distribution et des n-alcanes constituants le mélange. La comparaison des capacités calorifiques mesurées avec celles calculées par la méthode de contribution de groupes, pour un n-alcane de longueur de chaîne équivalent au nombre d'atomes de carbone moyen de la distribution, montre un très bon accord. Ainsi, les mélanges liquides ne présentent pas de capacité calorifique d'excès, ce qui traduit deux possibilités : une enthalpie d'excès nulle ou une enthalpie d'excès indépendante de la température.

Des mesures d'enthalpie de mélange de deux phases liquides multiparaffiniques, que nous avons réalisées par calorimétrie de mélange, et celles rapportées dans la littérature sur des mélanges simples de n-alcanes liquides (Achour (1994), Sabour (1995), Ghogomu (1997d)), nous permettent de valider le comportement athermique de nos mélanges synthétiques n-aires liquides. En effet, l'enthalpie de mélange mesurée de deux liquides paraffiniques complexes est inférieure à 1 J/g.

On peut donc généraliser ce comportement à l'ensemble des mélanges liquides de n-alcanes, quelles que soient leur composition et la disparité des n-alcanes les constituant, et estimer leur capacité calorifique à l'aide de la méthode de contribution de groupes.

2. Mélanges synthétiques n-aires à distribution gaussienne et mélanges commerciaux réels à distribution de type normal des longueurs de chaîne

Les travaux publiés par Pauly (1998) et Dauphin (1999) montrent que les dépôts formés lors de la cristallisation de mélanges complexes, avec des distributions exponentielles décroissantes, présentent quand à eux des distributions de type normal. Il est donc évident que toute étude rigoureuse de la cristallisation ne peut se faire sans une bonne connaissance des comportements et des propriétés thermodynamiques des phases solides à distribution normale. C'est dans cette optique que nous avons mené une étude sur un certain nombre de mélanges de ce type, préparés par nous même ou commercialisés par la société Prolabo (coupes issues du déparaffinage des huiles lubrifiantes) :

- ⇨ Les deux mélanges synthétiques (notés S1 et S2) sont obtenus par fusion de 15 n-alcanes purs (allant du C_{22} au C_{36}) dans des proportions déterminées par une loi normale gaussienne, avec des moyennes et des écarts types différents (S1 = variance de 2,50 et décalage du centre de la gaussienne de 1,5 atomes de carbone vers les n-alcanes légers ; S2 = variance de 4,35 et décalage de 1,5 atomes de carbone vers les n-alcanes lourds).

- ⇨ Les quatre cires commerciales se distinguent dans le catalogue par leur température de fusion et par l'appellation Paraffines 52-54°C, 54-56°C, 58-60°C et 60-62°C. Par souci de simplification, elles seront notées respectivement dans le texte : cire P1, cire P2, cire P3 et cire P4. Elles se présentent sous la forme de pains parallélépipédiques blancs de 500 grammes. Leurs analyses chromatographiques (annexe 10) indiquent qu'elles sont majoritairement constituées de n-alcanes à partir du C_{20}, le reste des constituants étant des alcanes ramifiés et des naphtènes. Ces quatre mélanges se différencient essentiellement par leur nombre de constituants (de 23 à 33 n-alcanes), leur longueur de chaîne moyenne et leur pourcentage de la fraction non n-paraffinique.

La répartition des proportions molaires en n-alcanes de ces six mélanges synthétiques et réels sont mentionnées dans l'annexe 10.

2.1. Températures et enthalpies de changement de phase

Les variations des températures et des enthalpies de transition en fonction du nombre d'atomes de carbone moyen théorique de la distribution sont représentées sur la figure 63, superposées aux variations calculées (ou aux valeurs moyennes pour les enthalpies massiques), issues du traitement des n-alcanes purs et auxquelles on devrait s'attendre dans le cas du modèle

idéal. Afin de mettre en évidence l'influence de l'allure de la distribution sur le comportement thermodynamique des mélanges synthétiques, nous avons également fait apparaître, sur les deux schémas suivants, les valeurs des températures et des enthalpies de changement de phase du mélange C_{22}-C_{36} à distribution exponentiellement décroissante (noté S3).

Les analyses structurales par diffraction des rayons X ont révélé que ces mélanges cristallisent en une unique solution solide, de structure orthorhombique, dont le nombre d'atomes de carbone moyen est très voisin du nombre d'atomes de carbone moyen théorique de la distribution.

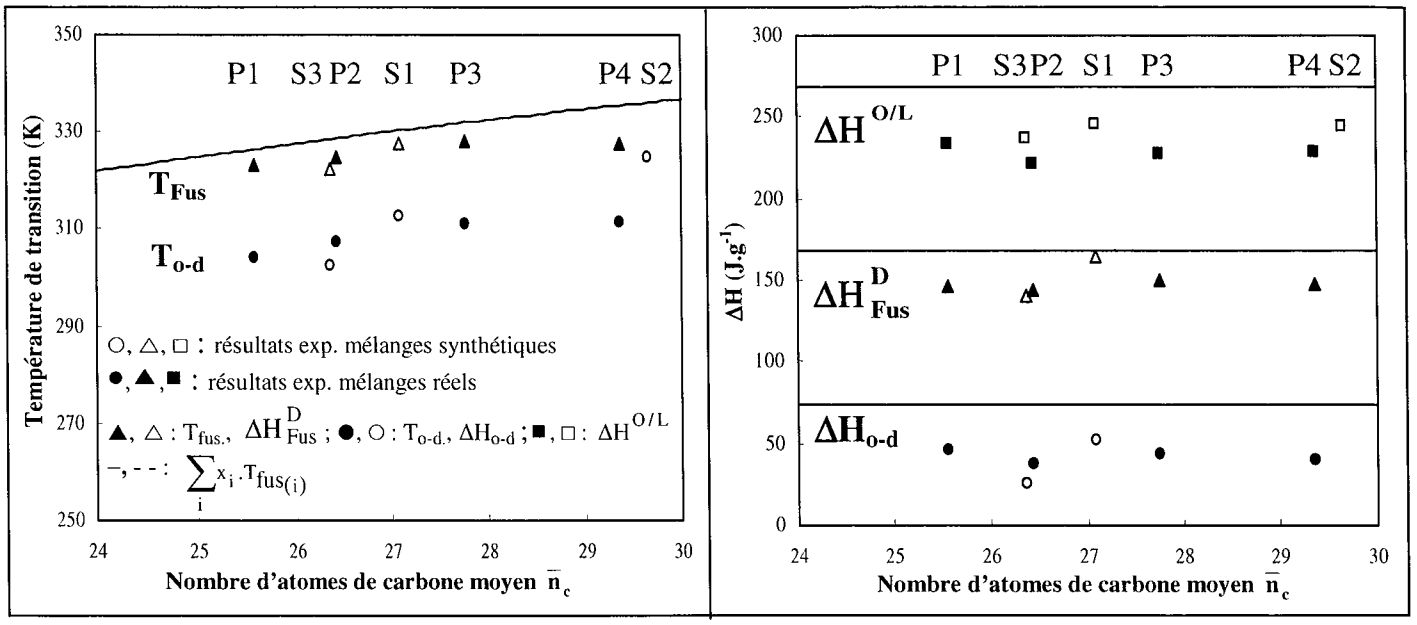


Figure 63 : Températures et enthalpies de changement de phase

L'analyse des variations des températures de transition (prises comme la température de début de transformation) d'une famille de mélanges à l'autre conduit à plusieurs remarques caractéristiques. Ainsi, pour des mélanges synthétiques, les températures de transition solide/solide et de fusion d'un mélange C_{22}-C_{36} à distribution gaussienne, d'écart-type faible (mélange S1 avec $\bar{n}_c = 27{,}09$), se rapprochent nettement plus du comportement idéal que celles d'un mélange C_{22}-C_{36} à distribution exponentiellement décroissante des longueurs de chaîne (mélange S3 avec $\bar{n}_c = 26{,}37$). Pour le mélange synthétique gaussien S2, d'écart-type relativement important, des températures de transition ordre/désordre et de fusion trop proches empêchent une séparation correcte des deux transformations : on ne peut alors avoir accès qu'aux valeurs de l'enthalpie totale, de la température de début de transition solide/solide et de fin de fusion. La température de transition ordre/désordre de ce mélange S2 est assez élevée en raison d'une composition plus riche en n-alcanes lourds que les autres mélanges synthétiques.

Pour les cires commerciales, l'écart entre les températures de fusion mesurées et calculées est légèrement plus important que pour les mélanges synthétiques à distribution gaussienne mais légèrement moindre que pour les mélanges synthétiques à distribution exponentiellement décroissante. D'autre part, on constate que l'écart observé est constant pour les cires P1, P2 et P3, alors qu'il augmente notablement pour la cire commerciale P4, qui présente le taux le plus élevé de non n-alcanes et la distribution la plus large. Il nous est difficile de déterminer avec certitude quel est le paramètre dominant dans la baisse des températures de transition de la cire

P4 (une distribution plus étendue peut ainsi entraîner un élargissement des domaines de transition solide/solide ou de fusion).

De façon analogue aux températures de transition, les enthalpies de changement de phase des mélanges synthétiques C_{22}-C_{36} à distribution gaussienne présentent un comportement plus proche de l'idéalité qu'un mélange C_{22}-C_{36} à distribution exponentiellement décroissante. Les quatre cires commerciales et le mélange synthétique à distribution exponentiellement décroissante (S3) montrent des écarts entre les valeurs des enthalpies de fusion et totale mesurées et celles établies pour les n-alcanes purs relativement similaires. Les comportements de ces deux types de mélanges n-aires sont donc très voisins. Le pourcentage de la fraction non paraffinique n'a pas d'impact flagrant sur les valeurs des enthalpies de fusion et totale.

Ces résultats laissent à penser que la phase solide présente un désordre plus important pour les mélanges synthétiques à distribution exponentielle décroissante que pour les mélanges à distribution gaussienne. En effet, une organisation de la structure autour des n-alcanes à longueur de chaîne moyenne, majoritaires dans les mélanges à distribution normale, semble plus aisée que dans des mélanges à distribution exponentielle décroissante, où les chaînes de longueur moyenne sont minoritaires devant les chaînes courtes, ce qui induit un désordre plus important dans la structure. Ce désordre diminue la stabilité de la phase, et, pour des distributions plus étendues en n-alcanes, le système devient polyphasé, avec plusieurs phases mieux organisées. Pour les cires commerciales, le désordre interne est généré par le nombre de n-alcanes constituant la distribution et par la fraction non paraffinique.

Tous les mélanges à distribution normale ou gaussienne présentent un écart entre les grandeurs thermodynamiques mesurées et celles calculées pour les n-alcanes purs, ce qui indique une enthalpie de formation de la solution solide toujours positive. En conséquence, la caractérisation thermodynamique de ces mélanges ne peut être complète que par la connaissance des grandeurs de formation de la solution solide (écart à l'idéalité) et par conséquence, des grandeurs d'excès.

2.2. Variations des capacités calorifiques en fonction de la température

2.2.1 Capacités calorifiques de la phase solide ordonnée

Les variations des capacités calorifiques massiques, dans les phases ordonnées de basses températures, sont représentées, sur la figure 64, pour plusieurs familles de mélanges synthétiques et réels : les deux mélanges synthétiques C_{22}-C_{36} à distribution gaussienne (S1 et S2), le mélange C_{22}-C_{36} à distribution exponentielle décroissante (S3), la cire commerciale P4 à distribution normale.

La combinaison de l'ensemble de ces données expérimentales nous permet de mieux comprendre l'influence de l'allure de la loi de répartition des proportions en n-alcanes et de la présence de la fraction non paraffinique sur les valeurs de la capacité calorifique en phase solide. A titre de comparaison, nous avons également mentionné les valeurs calculées pour les mélanges équivalents supposés constitués d'alcanes purs, ces dernières étant obtenues à partir de l'expression dérivée du modèle du solide d'Einstein (relation (9)) par combinaison linéaire des capacités calorifiques des n-alcanes purs en phase solide ($Cp = \sum_i x_i . Cp_i$).

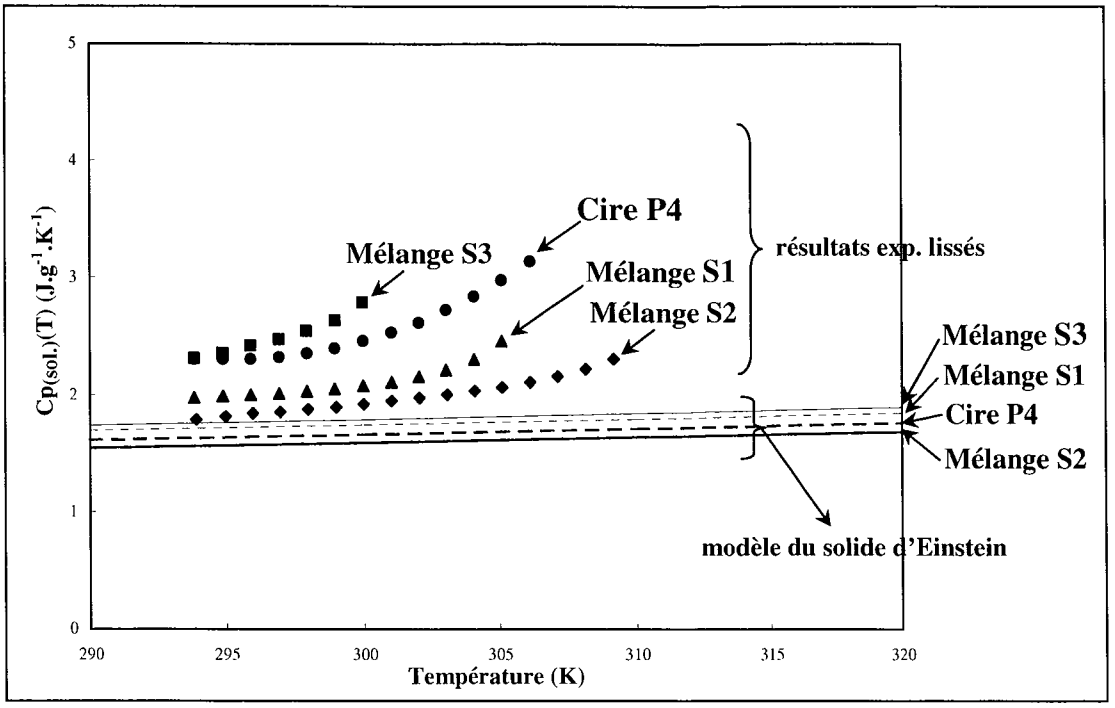


Figure 64 : Comparaison des capacités calorifiques mesurées dans les phases solides de basses températures, avec celles calculées par l'expression dérivée du modèle d'Einstein

L'analyse des valeurs des capacités calorifiques en phase solide ordonnée conduit à plusieurs observations caractéristiques. Certaines remarques précédemment mises en évidence pour les mélanges synthétiques à distribution exponentielle décroissante sont valables pour tous les mélanges, à savoir des valeurs expérimentales de capacités calorifiques toujours supérieures aux valeurs calculées (du fait de la notion de mélange) et qui augmentent progressivement à l'approche des températures de transition ordre/désordre.

De nouveau, les mélanges synthétiques C_{22}-C_{36} à distribution gaussienne présentent des capacités calorifiques très inférieures à celles d'un mélange C_{22}-C_{36} à distribution exponentiellement décroissante, la loi de répartition gaussienne conduisant à un empilement plus compact et à des interactions intermoléculaires plus fortes.

Les quatre cires commerciales, dont les valeurs des capacités calorifiques, aux basses températures, sont globalement toutes similaires, se démarquent par les écarts les plus importants entre les valeurs mesurées et calculées. Ce caractère fortement non idéal en phase solide peut être imputable à la présence des composés non paraffiniques et/ou à la largeur de la distribution.

2.2.2. Capacités calorifiques de la phase liquide

Les variations des capacités calorifiques massiques en phase liquide, des deux mélanges synthétiques à distribution gaussienne et des quatre cires commerciales à distribution normale, sont représentées sur la figure 65, superposées à celles calculées par contribution de groupes.

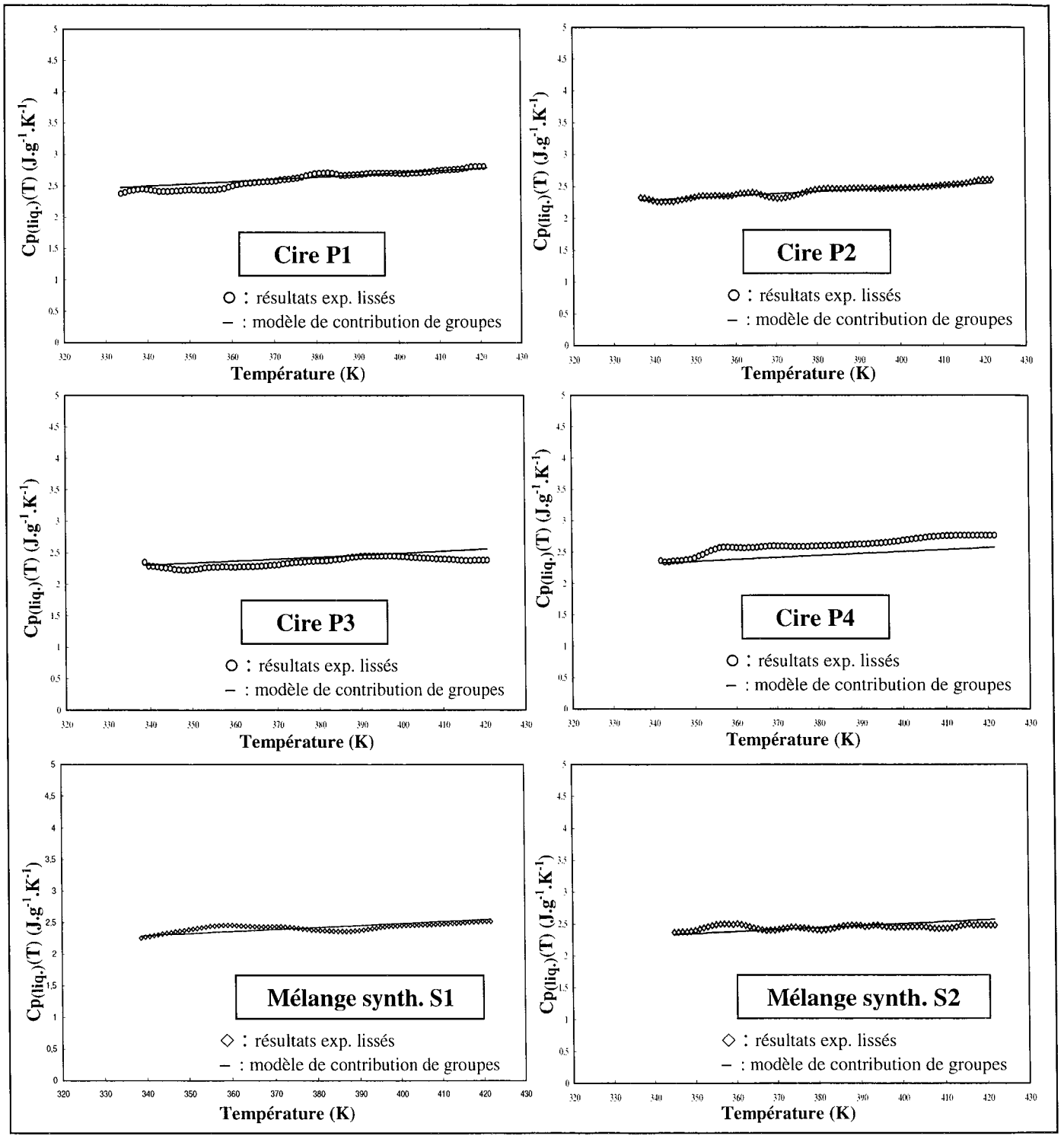


Figure 65 : Comparaison des capacités calorifiques mesurées en phase liquide avec celles estimées par la méthode de contribution de groupes

Les capacités calorifiques mesurées en phase liquide de tous les mélanges sont linéaires en fonction de la température, et, comme on peut le voir sur la figure 65, elles sont comparables à celles estimées par la méthode de contribution de groupes pour un n-alcane liquide de longueur de chaîne équivalente à la longueur de chaîne moyenne théorique du mélange. Ce résultat est valable pour tous les mélanges étudiés, excepté la cire P4 qui présente une capacité calorifique plus grande que celle de l'alcane liquide équivalent. Cet écart pourrait s'expliquer par le fait que

cette cire contient des n-alcanes lourds entre C_{40} et C_{60} dont nous avons déjà signalé le comportement singulier des capacités calorifiques, lié à la présence d'un ordre résiduel dans le liquide. Il apparaît donc que l'allure de la répartition des proportions en n-alcanes et la partie non paraffinique de ces mélanges n'ont pas une grande influence sur la capacité calorifique de la phase liquide.

V. CONCLUSION

L'étude expérimentale que nous avons menée sur les n-alcanes purs a permis d'obtenir des données fiables et cohérentes, dans la plus large gamme de longueurs de chaîne, et de palier au mieux le manque de données pour les n-alcanes lourds. L'ensemble de nos mesures, associé à une collecte pertinente des résultats de la littérature, a abouti à l'établissement d'expressions analytiques simples pour représenter l'ensemble des grandeurs de changement de phase des n-alcanes. La caractérisation des corps purs passe également par la connaissance des capacités calorifiques des principales phases stables. Ainsi, nous avons proposé une forme analytique simple pour estimer la capacité calorifique en phase liquide, par une méthode de contribution de groupes, pour une gamme très étendue de n-alcanes et en bon accord avec les résultats expérimentaux. Pour la phase solide ordonnée, nous avons élaboré un modèle de capacité calorifique combinant une adaptation du modèle de la capacité calorifique du solide d'Einstein, pour la partie vibrationnelle du réseau, avec une méthode de contribution de groupes, de degré deux en fonction de la température, pour prendre en compte les effets intramoléculaires. Ce modèle restitue bien les capacités calorifiques dans un large domaine de température entre 0 K et la température de transition. Cependant, le modèle ne peut rendre compte des effets liés à l'augmentation des défauts de structure intramoléculaires avec la température et la longueur de l'alcane.

Pour tous les mélanges complexes, on peut conclure que la phase solide ordonnée présente un écart à l'idéalité très net, et la phase liquide, un comportement athermique ($\Delta H_{liq.}^{excès} = 0$).

A l'état solide, les mélanges à distribution normale ou gaussienne sont tous monophasiques, avec un comportement similaire à celui d'un n-alcane pur impair ayant le même nombre d'atomes de carbone que la moyenne de la distribution. Cependant, un mélange synthétique de distribution gaussienne se rapproche nettement plus du comportement idéal qu'une cire commerciale contenant une fraction non paraffinique, ce qui indique une augmentation du désordre de cette dernière.

Les mélanges à distribution exponentielle décroissante présentent un comportement plus complexe et étroitement lié à la largeur de la distribution. En effet, en fonction de cette largeur, le mélange solide peut être monophasé ou polyphasé, avec jusqu'à quatre solutions solides pour la distribution la plus étendue en n-alcanes. Il apparaît donc que le désordre est beaucoup plus important dans ces mélanges que dans les précédents, et ce désordre rend le système instable quand la largeur augmente, ce qui conduit le solide à une réorganisation en plusieurs phases solides moins désordonnées. Ces phases présentent, probablement pour la plupart d'entre elles, des distributions normales qui autorisent des arrangements plus compacts.

Chapitre IV

Enthalpies de formation des phases solides multiparaffiniques

I. INTRODUCTION

D'un point de vue historique, la précipitation des dépôts paraffiniques dans les bruts pétroliers réels est un problème récurrent de l'industrie pétrolière qui remonte approximativement aux années 1950, cependant, les essais pour développer des descriptions thermodynamiques de ces phénomènes de cristallisation n'ont véritablement débuté que vers les années 1980. Initialement conçus pour prédire la température de cristallisation commençante (TCC) et la solubilité d'un soluté dans un solvant à une température donnée dans le cas de systèmes binaires simples, les modèles thermodynamiques récents devraient être désormais capables de prévoir la température de cristallisation commençante, la quantité de dépôt solide formée et le pourcentage de chaque paraffine cristallisée en fonction de la température dans le cas des fluides pétroliers réels.

De très nombreux modèles ont été développés dans la littérature et peuvent être classés globalement en trois catégories :

- Ceux dont les hypothèses initiales reposent sur la cristallisation indépendante des n-alcanes à l'état pur et donc d'un solide polyphasé (Walsh (1971), Ungerer (1995), Srivastava (1997)). Dans ces modèles, le nombre de conditions d'équilibre est alors équivalent au nombre de constituants purs qui précipitent à l'état solide. Même si ces modèles semblent donner des résultats convenables, l'ensemble des analyses structurales réalisées sur les mélanges multi-paraffiniques viennent en contradiction de ces hypothèses de départ et permettent d'écarter cette représentation.

- Ceux dont l'hypothèse de départ repose sur la formation d'une solution solide unique, en équilibre avec la phase liquide. L'écriture de l'égalité des potentiels chimiques se limite alors à une seule équation (Reddy (1986), Won (1986), Haulait-Pirson (1987), Hansen (1988), Pedersen (1991)). Les modèles de Won, Hansen et Pedersen, les deux derniers étant uniquement des adaptations du modèle originel de Won, sont les plus performants parmi ceux cités précédemment. Néanmoins, ces modèles, qui reposent sur les théories des solutions régulières (Won, Pedersen) ou de Flory-Huggins (Hansen) pour représenter la non-idéalité des phases liquides et solides, et sur l'écriture des équations d'état, ont pour principal défaut de surestimer la quantité de paraffines cristallisées au voisinage immédiat de la température de cristallisation commençante. Cette inadéquation de ces différentes écritures trouve son origine, d'une part, dans le fait que plusieurs solutions solides cristallines peuvent coexister à l'état solide, et d'autre part, que tous les n-alcanes composant le mélange initial ne sont pas forcément présents (notamment les plus légers) dans le premier solide qui cristallise (Pauly (1998), Dauphin (1999), Chevallier (2000a, 2000b, 2000c, 2001b)). De nouveaux modèles ont alors été développés plus récemment afin de prendre en considération ces critères spécifiques.

- Ceux dont les hypothèses reposent sur une possible miscibilité partielle des constituants à l'état solide et la coexistence de plusieurs solutions solides, chacune étant considérée comme un pseudo-constituant pur totalement immiscible avec les autres phases (Lira-Galeana (1996), Coutinho (1995, 1996)). Cependant, bien que ces deux modèles donnent d'excellents résultats au niveau des TCC et des quantités de dépôts prédites en fonction de la température, ils restituent beaucoup plus difficilement la position et le nombre des points d'inflexion visibles sur les courbes de dépôt expérimentales, correspondant à des

changements de régime au cours de la cristallisation liés à l'apparition de nouvelles solutions solides ou à des changements de phase.

A l'heure actuelle, les modèles thermodynamiques sont de plus en plus performants mais les auteurs s'appuient généralement sur la capacité de leur modèle à prédire les données expérimentales mesurées sur des fluides réels pour justifier, à posteriori, leur hypothèses de départ sur les caractéristiques des dépôts paraffiniques. Or, la qualité de la représentation mathématique dépend bien entendu de la justesse de la théorie qui a servi à bâtir le modèle et il apparaît alors indispensable de disposer d'une caractérisation complète du comportement thermodynamique et structural des solutions solides en équilibre avec le liquide pour garantir une écriture correcte des équilibres solide/liquide et du modèle prédictif qui en découle.

A ce stade de notre étude expérimentale, nous disposons d'informations structurales et thermodynamiques assez détaillées sur un grand nombre de mélanges paraffiniques synthétiques et réels, avec des distributions assez variées. Cependant, tous ces mélanges complexes présentent un écart à l'idéalité à l'état solide, et, pour le moment, nous ne disposons pas d'une bonne représentation des grandeurs de formation ou d'excès de ces phases solides complexes.

Dans ce but, nous avons entrepris une étude expérimentale pour mesurer les enthalpies de formation des phases solides de mélanges synthétiques et réels de n-alcanes, avec différentes distributions, afin de voir s'il se dégage des corrélations entre les différents paramètres caractéristiques de ces mélanges et l'évolution de leur enthalpie de formation. Cette étude est complétée par l'utilisation du modèle Uniquac, après adaptation, pour l'estimation des grandeurs d'excès.

Dans notre protocole expérimental de mesures des enthalpies de formation des phases solides, nous avons procédé par dissolution dans un solvant qui est le n-heptane. Avant de détailler nos propres mesures, il nous semble utile d'exposer brièvement quelques résultats essentiels sur la solubilité des systèmes paraffiniques, acquis au laboratoire ou rencontrés dans la littérature, qui permettent d'apporter un éclairage sur le comportement de nos mélanges complexes.

II. RAPPELS DES RESULTATS DE LA LITTERATURE SUR LA SOLUBILITE DES N-ALCANES ET DE LEURS MELANGES N-AIRES

Cette étude bibliographique, qui est loin d'être exhaustive, se veut uniquement un bref récapitulatif des travaux antérieurs et actuels sur la solubilité des n-alcanes et de leurs mélanges complexes. Ces quelques rappels vont ainsi suivre une cheminement méthodique en débutant par la solubilité des n-alcanes, de leurs mélanges synthétiques binaires et ternaires, pour finir par celle des mélanges réels complexes.

1. Solubilité des n-alcanes dans des solvants polaires ou apolaires

Les mesures de solubilité des n-alcanes dans un solvant, en faisant varier tantôt la longueur de chaîne du n-alcane ou tantôt la nature du solvant (solvants polaires, apolaires, mélanges mixtes de solvants), sont très nombreuses car elles constituent une banque de données indispensable au développement des modèles susceptibles de représenter les équations de solubilité et les équilibres solide/liquide (Dernini (1976), Madsen (1976, 1978), Chang (1983), Beiny (1987), Domanska (1987a, 1987b, 1987c, 1989, 1990), Kniaz (1991), Brecevic (1993),

Ghogomu (1990, 1997a, 1997c), Ksiazczak (1994), Roberts (1994), Aoulmi (1995), Flöter (1997), Provost (1997a, 1997b, 1998), Mahmoud (2000)). Les solutés utilisés sont tous des hydrocarbures aliphatiques de longueur de chaîne variable mais les solvants rencontrés varient d'un auteur à l'autre : hydrocarbures aliphatiques, cycliques, aromatiques, polyaromatiques, dérivés organiques, mélanges mixtes de solvants de propriétés différentes.

L'analyse de ces publications nous permet de dégager certaines caractéristiques intéressantes sur la solubilité des n-alcanes :

① Les mélanges binaires (n-alcane/solvant(s)), en phase liquide, ont un caractère non idéal, plus ou moins important selon la différence de taille, de forme et de polarité des deux constituants.

② Lorsque le solvant est un n-alcane, les enthalpies d'excès en phase liquide sont pratiquement nulles pour des n-alcanes voisins et ne dépassent pas quelques centaines de joules par mole pour des n-alcanes de tailles très différentes (Ghogomu (1997c), Provost (1998b)).

③ Dans un même solvant, à température constante, la solubilité dépend non seulement de la longueur de la chaîne du n-alcane considéré mais également de sa parité. En effet, Ghogomu (1989, 1997a, 1997b) a fréquemment observé un effet d'alternance de la solubilité des n-alcanes dans l'éthylbenzène, les n-alcanes impairs étant plus solubles que les n-alcanes pairs. Ce même auteur (Ghogomu (1989, 1990)) a également constaté que la présence d'impuretés paraffiniques, même en très petites quantités, augmentait de manière significative la solubilité du n-alcane dans l'éthylbenzène, cet effet étant associé à l'introduction d'un certain degré de désordre interne dans la structure du n-alcane, favorable à sa mise en solution.

④ Concernant l'influence de la nature du solvant sur la solubilité des n-alcanes, les conclusions obtenues varient d'un auteur à l'autre, suivant les caractéristiques du solvant utilisé. Ainsi, Rivière (1996) et Provost (1998b), en étudiant la solubilité de n-alcanes dans des solvants de même nombre d'atomes de carbone, tels que l'heptane, le toluène (cyclique) ou le méthylcyclohexane (aromatique), aboutissent à la conclusion que la nature du solvant employé n'a pas d'influence majeure sur la solubilité du n-alcane. Cependant, plusieurs auteurs ont constaté que le fait de remplacer un solvant donné par un solvant mixte ou plus complexe a manifestement une influence réelle sur le comportement en solubilité des n-alcanes : ainsi, Madsen (1978) et Beiny (1987) ont mis en évidence une diminution de la solubilité des n-alcanes lors du remplacement d'un solvant de type hydrocarbure aliphatique par de l'éther de pétrole (solvant mixte composé de n-alcanes linéaires, ramifiés et cycliques, contenant de 5 à 6 atomes de carbone) ; de même, Bosselet (1983a, 1983b), en analysant la solubilité de n-alcanes purs dans des solvants dérivés des fluides pétroliers réels (gazoles déparaffinisés, kérosènes et gazoles), a observé que la mise en solution d'un n-alcane est défavorisée en utilisant un solvant plus complexe. En effet, si on se réfère à la définition des phénomènes engagés dans la solubilisation ou la cristallisation d'un constituant, la mise en solution ou non d'une paraffine résulte de la compétition des forces intermoléculaires (de type Van Der Waals) entre les couples soluté/solvant et soluté/soluté. Il apparaît donc logique que la nature et la complexité du solvant jouent un rôle dans la solubilisation et dans l'écart à l'idéalité de la phase liquide, que l'on peut résumer comme suit :

- La solubilité diminue et l'écart à l'idéalité augmente avec la dissimilarité moléculaire entre les molécules de soluté et de solvant (Beiny (1987)).

- La solubilité des chaînes hydrocarbonées dans un solvant organique, à température constante, est fonction de la longueur de chaîne du n-alcane, de la taille, de la forme, de la polarité du solvant (structure moléculaire) et finalement des forces d'attraction entre ces deux composés (Hoerr (1951), Kniaz (1991), Brecevic (1993)).

Ainsi, par exemple, la solubilité des n-alcanes diminue lorsque la polarité ou la constante diélectrique du solvant augmente, pour les solvants polaires (Ralston (1944)), et lorsque la disparité des longueurs de chaînes entre les molécules de soluté et de solvant s'amplifie, pour les solvants apolaires aliphatiques (Kniaz (1991)).

2. Solubilité des mélanges binaires dans des solvants polaires ou apolaires

Tous les mélanges binaires de n-alcanes en solution dans un solvant ont un caractère non idéal marqué (Ghogomu (1989, 1997a), Provost (1997, 1998a)). La déviation à l'idéalité dépend évidemment, comme pour la solubilité des n-alcanes purs, de la différence de taille, de forme et de polarité entre les molécules de solvant et de soluté, mais également de la disparité des longueurs de chaîne entre les constituants du soluté binaire. Ainsi, à température constante, pour des écarts importants entre les longueurs de chaîne des deux n-alcanes du système binaire, le solide en équilibre avec le liquide est formé de cristaux des deux n-alcanes purs, ou bien de deux solutions solides de structure très proche des corps purs. En revanche, pour deux n-alcanes de longueurs de chaîne voisines, le système cristallise en une ou plusieurs solutions solides orthorhombiques intermédiaires, dont le caractère est fortement non idéal. D'autre part, la solubilité d'un système binaire de n-alcanes est supérieure à la solubilité d'un n-alcane seul (Ghogomu (1989)), ce qui s'explique si l'on garde à l'esprit que les mélanges binaires de n-alcanes adoptent une structure orthorhombique plus désordonnée que celle des corps purs et sont donc plus solubles que ces derniers.

Pour conclure, la solubilité d'un mélange de n-alcanes augmente avec le nombre de constituants du système, et, à une température donnée, on a l'évolution suivante (Bosselet (1983c, 1983d), Brady (1988)) pour l'enthalpie de dissolution :

ΔH_{diss} (n-alcane pur) > ΔH_{diss} (mélange binaire de n-alcanes) > ΔH_{diss} (mélange ternaire de n-alcanes) > ΔH_{diss} (mélange n-aires complexes).

3. Solubilité des mélanges complexes

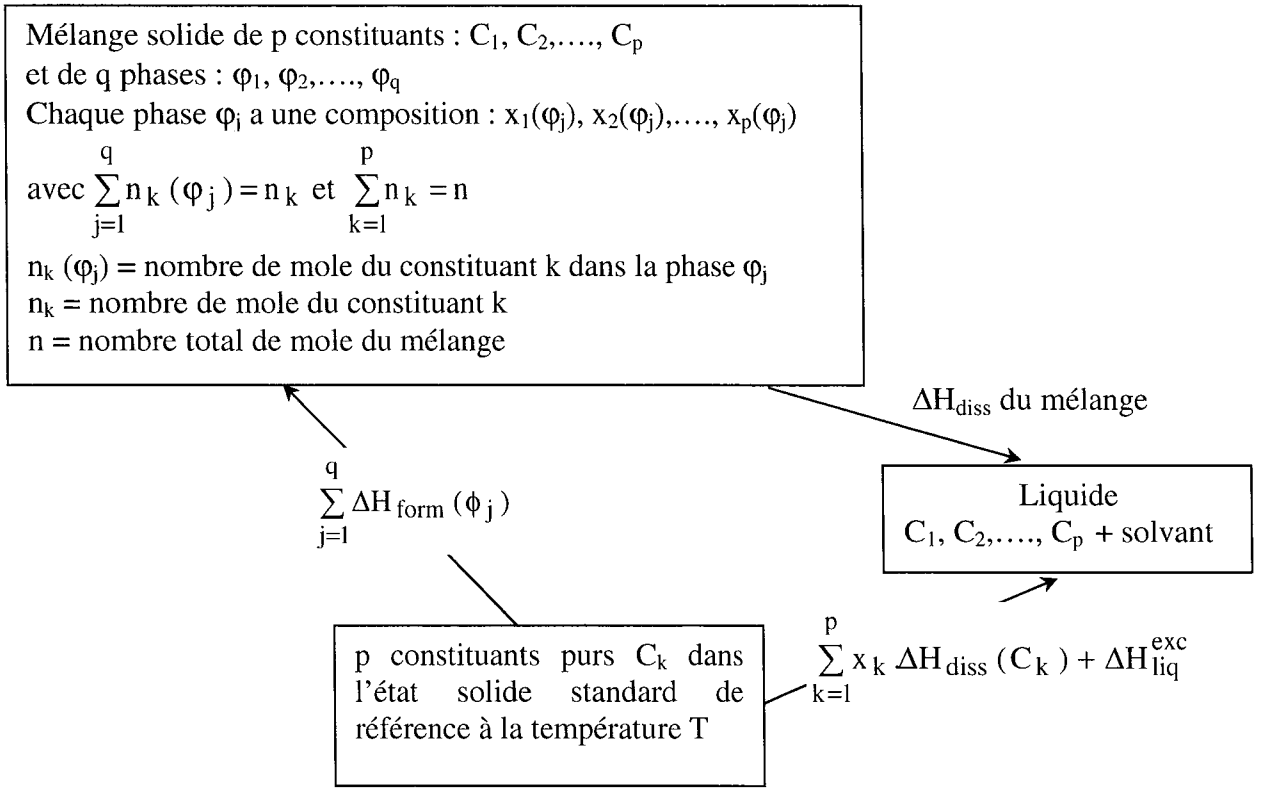
Les récents travaux portant sur la cristallisation des mélanges multiparaffiniques synthétiques et réels dans un solvant ont essentiellement pour objectif de comparer les capacités des différents modèles thermodynamiques proposés dans la littérature à restituer les températures de cristallisation commençante, le taux de n-alcanes précipités (courbes de dépôts) et la composition des dépôts solides en fonction de la température. Cependant, dans tous ces travaux, aucune étude approfondie n'a été menée sur les phases solides pour permettre une représentation satisfaisante des grandeurs de formation de ces phases ; or, c'est un passage obligé pour une bonne représentation thermodynamique des équilibres liquide/solide dans les fluides pétroliers. Nous allons donc essayer d'apporter une contribution dans ce sens au cours de ce dernier chapitre.

III. ENTHALPIES DE FORMATION DES PHASES SOLIDES DE MELANGES COMPLEXES DE N-ALCANES

A l'heure actuelle, il existe très peu de données sur les enthalpies de formation et par conséquent, sur les enthalpies d'excès des phases solides formées par des mélanges complexes de n-alcanes. Ce manque de données expérimentales ne permet pas d'améliorer les modèles de représentation des grandeurs d'excès. En effet, le modèle le mieux abouti, à savoir le modèle Uniquac dans son adaptation pour les phases solides dans les mélanges simples de n-alcanes de taille voisine, n'est pas adapté à des systèmes où la différence de taille entre deux constituants peut être importante. Nous essayerons donc d'apporter une contribution à ces deux aspects du problème par le travail que nous abordons ici.

1. Principe de mesure des enthalpies de formation des phases solides

Pour mesurer les enthalpies de formation des phases solides des mélanges préparés ou du commerce, nous avons procédé par mesure des enthalpies de dissolution dans le n-heptane, à température constante. Afin de visualiser les grandeurs thermodynamiques intervenant dans la dissolution de nos mélanges dans l'heptane, nous allons représenter le cycle thermochimique de la dissolution d'un mélange polyphasé, à une température T constante :



avec : $\Delta H_{diss.}$= enthalpie de dissolution du mélange n-aire solide ou du n-alcane pur solide
$\Delta H_{form.}$= enthalpie de formation de la solution solide à partir des n-alcanes purs solides
ΔH_{liq}^{exc} = enthalpie de mélange des n-alcanes en phase liquide

Au vu de ce schéma, on aboutit alors à l'équation générale suivante :

$$\Delta H_{diss.}(\text{mélange}) = \sum_{k=1}^{p} x_k \, \Delta H_{diss}(C_k) + \Delta H_{liq}^{exc} - \sum_{j=1}^{q} \Delta H_{form}(\phi_j)$$

L'enthalpie de mélange des n-alcanes en phase liquide est généralement nulle d'après les résultats de la littérature (Ghoghomu (1997d)) et d'après nos propres expériences de mesures d'enthalpie de mélange de deux phases liquides multiparaffiniques, réalisées par calorimétrie de mélange (l'enthalpie de mélange mesurée est inférieure à 1 J/g).

Remarques : L'enthalpie d'excès peut être calculée à partir de l'enthalpie de formation et des enthalpies de changement des états de référence des corps purs. En effet, l'enthalpie d'excès d'une phase solide ϕ est égale à l'enthalpie de formation de cette phase, à partir des corps purs pris dans le même état que la phase à la température considérée. Le problème majeur qui se pose, dans cette étude, est que, pour les solides polyphasiques, il est impossible de séparer la contribution de chaque phase à l'enthalpie mesurée. Pour aboutir à l'enthalpie de formation de la ou des solutions solides d'un mélange, par dissolution dans un solvant, il faut connaître la composition du mélange et les enthalpies de dissolution des constituants purs, dans le même solvant et à la même température. Par conséquence, nous avons également mesuré les enthalpies de dissolution de tous les n-alcanes présents dans les mélanges étudiés.

2. Protocole d'expérimentations

Le mode opératoire employé pour l'obtention des mesures d'enthalpie de dissolution est strictement analogue pour toutes les expérimentations effectuées dans cette étude, tant pour les n-alcanes purs que pour les mélanges. Les mesures des enthalpies de dissolution ont été réalisées à l'aide d'un calorimètre différentiel à flux thermique, de type C80, construit par la société Setaram. L'échantillon et le solvant sont initialement dans deux compartiments parfaitement séparés et le mélange se fait par retournement du calorimètre. Le principe, l'appareillage, le déroulement et l'exploitation des mesures de la calorimétrie de mélange sont détaillés dans l'annexe TE3. Il est à rappeler qu'un montage différentiel implique la présence de deux cellules dans le calorimètre : la cellule de mesure, contenant l'échantillon à analyser et le solvant, et la cellule de référence, remplie uniquement de solvant. Pour mesurer avec précision l'enthalpie de dissolution de l'échantillon et s'affranchir de l'effet de dissymétrie des deux cellules (les deux cellules sont mises en opposition), les quantités de matière doivent être identiques entre chaque compartiment des deux cellules, la masse de réactif, dans la cellule de mesure, étant remplacée par une masse équivalente de solvant dans la cellule de référence. Le déclenchement du retournement du calorimètre se fait après acquisition d'une ligne de base parfaitement stable. La dissolution des n-alcanes ou des mélanges n-aires, à l'état solide, dans l'heptane, s'accompagne dans tous les cas d'un effet endothermique. La mesure de l'enthalpie de dissolution se fait par intégration du signal calorimétrique, en extrapolant une ligne de base linéaire à partir de points choisis judicieusement de part et d'autre du pic de dissolution.

Les conditions de mesure sont les suivantes :

- la température est fixée à 23°C
- le solvant est l'heptane C_7H_{16}
- la masse de réactif oscille entre 9,2 et 9,4 milligrammes et la masse de solvant se situe au voisinage de 3,1 grammes

- tous les mélanges n-aires sont réduits en poudre, par broyage dans un bain d'azote, avant leur introduction dans le compartiment inférieur de la cellule de mesure
- toutes les valeurs expérimentales des enthalpies de dissolution sont la moyenne de deux mesures très proches, issues de deux expériences parfaitement reproductibles
- les expériences de dissolution sont réalisées sous pression atmosphérique (l'augmentation de la pression a un effet sur la quantité et la nature des dépôts paraffiniques, effet comparable à celui associé à un abaissement de température (Daridon (1999)).

La température d'étude de 23°C est la plus basse, obtenue sans difficulté et sans modifier le dispositif expérimental, qui permet d'analyser une large gamme de n-alcanes purs et un grand nombre de mélanges à l'état solide. L'heptane est choisi ici comme solvant car il est peu coûteux et d'usage non toxique. De plus, un écart de longueurs de chaîne important entre le solvant et les n-alcanes étudiés diminue le risque de former une éventuelle solution solide et améliore la dissolution sans augmenter la température. Les masses de réactif et de solvant sont choisies de manière à avoir une dissolution totale du n-alcane ou du mélange dans le solvant, quelle que soit sa masse molaire moyenne et dans toute la gamme de longueurs de chaîne concernée.

3. Mesures de enthalpies de dissolution des n-alcanes dans l'heptane

Les enthalpies de dissolution massiques et molaires expérimentales de tous les n-alcanes allant du $C_{20}H_{42}$ au $C_{36}H_{74}$ sont données dans le tableau 12, avec pour information, les pourcentages molaires en n-alcane de chaque système binaire n-alcane/heptane.

n-alcane	xC_n (%)	$\Delta H_{diss.}$ ($J.g^{-1}$)	$\Delta H_{diss.}$ ($J.mol^{-1}$)
$C_{20}H_{42}$	0,106	258,82	73126
$C_{21}H_{44}$	0,100	252,65	74932
$C_{22}H_{46}$	0,095	260,51	80918
$C_{23}H_{48}$	0,092	254,33	82566
$C_{24}H_{50}$	0,087	266,69	90321
$C_{25}H_{52}$	0,085	253,77	89502
$C_{26}H_{54}$	0,080	252,14	92463
$C_{27}H_{56}$	0,077	276,20	105160
$C_{28}H_{58}$	0,076	265,77	104920
$C_{29}H_{60}$	0,073	254,69	104118
$C_{30}H_{62}$	0,071	268,44	113505
$C_{31}H_{64}$	0,069	260,99	114013
$C_{32}H_{66}$	0,066	267,86	120771
$C_{33}H_{68}$	0,064	257,45	119692
$C_{34}H_{70}$	0,063	267,38	128057
$C_{35}H_{72}$	0,056	266,04	131145
$C_{36}H_{74}$	0,051	255,67	129623

Tableau 12 : Enthalpies de dissolution des n-alcanes dans l'heptane

La gamme de n-alcanes étudiée s'est limitée à ces 17 n-alcanes car les n-alcanes de longueur de chaîne inférieure à 20 atomes de carbone sont liquides à la température d'analyse, et pour les n-alcanes de longueur de chaîne supérieure à 36 atomes de carbone, on a beaucoup de mal à obtenir une dissolution totale de l'échantillon avec des quantités de réactif similaires. Pour rappel, les puretés des n-alcanes commerciaux sont rassemblées dans l'annexe 1.

La figure 66 représente les variations des enthalpies de dissolution molaires expérimentales en fonction du nombre d'atomes de carbone des n-alcanes.

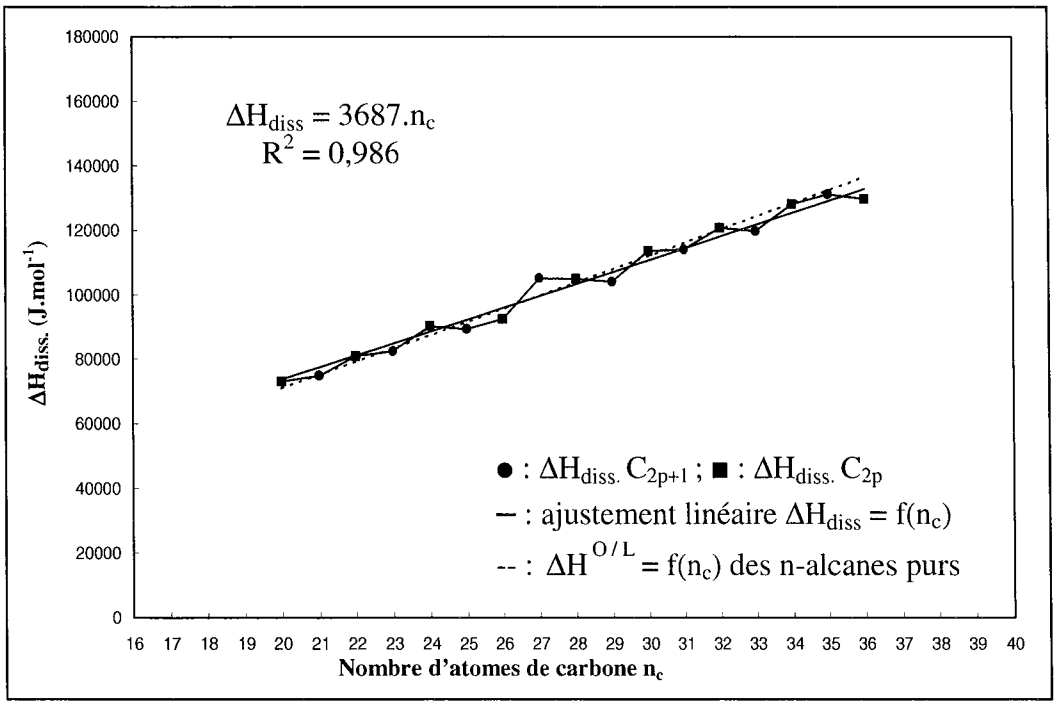


Figure 66 : Enthalpies de dissolution molaires des n-alcanes

L'analyse de ces résultats fait ressortir une alternance entre les enthalpies de dissolution des n-alcanes pairs et impairs. En effet, on remarque que les enthalpies de dissolution des n-alcanes pairs sont situées sur une droite qui passe au dessus de celle des n-alcanes impairs et qui lui est parallèle. Cette observation est à rapprocher de celle rapportée par Ghogomu (1989, 1997a, 1997b), à savoir que la solubilité des n-alcanes impairs est plus grande que celles des n-alcanes pairs. Ce comportement est certainement lié à la différence des structures des n-alcanes pairs, tricliniques et monocliniques, et des n-alcanes impairs, orthorhombiques. Ces deux types de structure à maille oblique et rectangulaire engendrent des densités différentes, comme on peut le constater sur la figure 67, où nous avons représenté les masses volumiques calculées à partir des paramètres cristallographiques des différentes structures (les paramètres utilisés sont issus des travaux de Craig (1994)).

Ainsi, les cristaux de n-alcanes impairs, de structure orthorhombique, sont moins denses et ont, par conséquent, une énergie de cohésion plus faible. Ils sont donc plus solubles que les cristaux des n-alcanes pairs, d'où une enthalpie de dissolution plus faible.

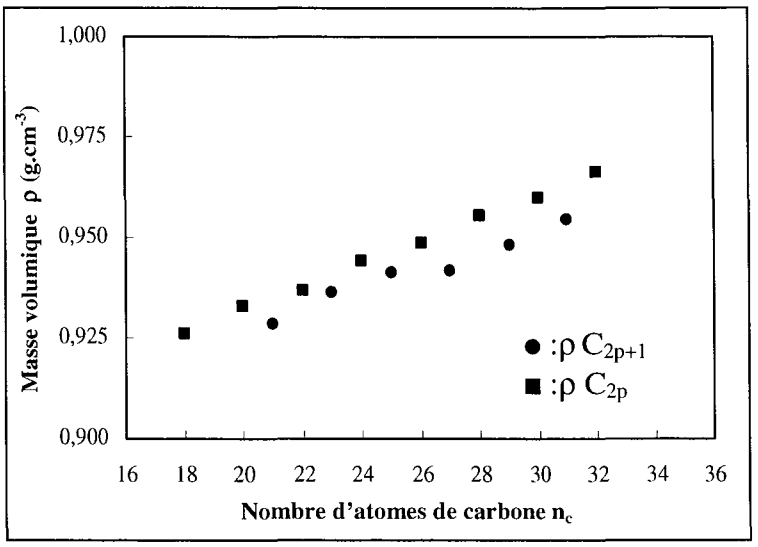


Figure 67 : Alternance de la densité entre les n-alcanes pairs et impairs

Pour l'utilisation ultérieure de nos résultats sur les corps purs, nous avons opté pour une représentation moyenne unique, pour tous les n-alcanes pairs et impairs. L'ajustement d'une forme analytique linéaire, en fonction du nombre d'atomes de carbone, donne le résultat suivant :

$$\Delta H_{diss.}(n_c) = 3687.n_c$$

Dans un souci de comparaison, les variations calculées de l'enthalpie totale $\Delta H^{O/L}$ des n-alcanes purs en fonction du nombre d'atomes de carbone (relation (14), paragraphe III.3.1 du chapitre III) ont été superposées, sur la figure 66, aux variations des enthalpies de dissolution. On constate que les deux grandeurs sont comparables. En d'autres termes, la variation d'enthalpie des phases ordonnées de basses températures jusqu'au liquide, dans le cas d'un n-alcane pur donné, est équivalente à l'enthalpie requise pour dissoudre complètement ce n-alcane dans un solvant, à une température de référence fixée. Cette observation implique que la contribution à l'enthalpie de dissolution du terme ($\int_{T_{ref}}^{T_{o-d}} Cp_{(s)}.dT - \int_{T_{ref}}^{T_{fus}} Cp_{(l)}.dT$) est négligeable, ou de l'ordre de l'erreur sur nos mesures. Le schéma ci-dessous permet de décomposer l'enthalpie de dissolution en ses différentes grandeurs constitutives.

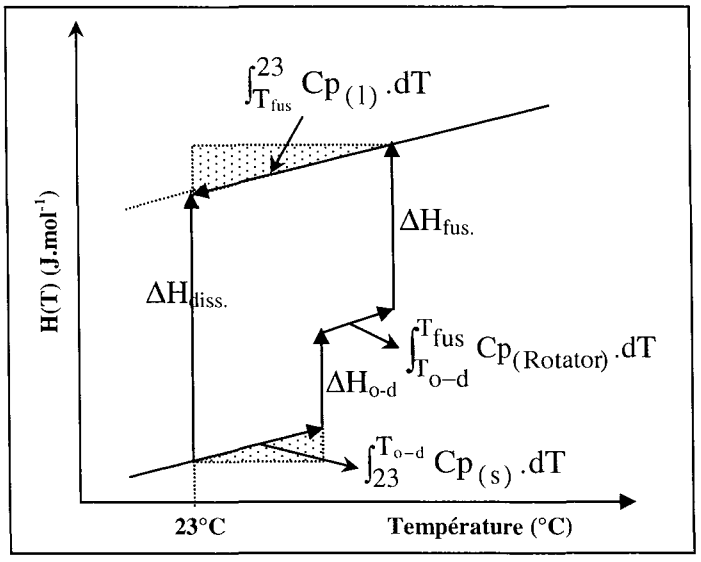


Figure 68 : Décomposition de l'enthalpie de dissolution en ses différentes grandeurs thermodynamiques caractéristiques

4. Mesures des enthalpies de dissolution et estimation des enthalpies de formation des phases solides des mélanges complexes

4.1. Mélanges synthétiques n-aires à distribution exponentiellement décroissante des longueurs de chaîne

Les enthalpies de dissolution et de formation massiques et molaires expérimentales (à la température de 23°C) de 17 mélanges synthétiques, à distribution exponentielle décroissante, sont rassemblées dans le tableau 13, avec, pour information, les pourcentages molaires en soluté de chaque système binaire mélange n-aire/heptane et les nombres d'atomes de carbone moyens théoriques de chacune des distributions. Ces mélanges ont déjà fait l'objet d'une caractérisation structurale et thermodynamique détaillée au cours des chapitres précédents.

Les enthalpies de formation de la ou des phases solides sont obtenues par soustraction de l'enthalpie de dissolution du mélange (en considérant que le mélange de n-alcanes en phase liquide est un processus athermique) à la somme des enthalpies de dissolution des n-alcanes purs, pondérées par leurs fractions molaires : $\sum_{j=1}^{q} \Delta H_{form}(\phi_j) = \sum_{k=1}^{p} x_k \, \Delta H_{diss}(C_k) - \Delta H_{diss}(\text{mélange})$

Les enthalpies de dissolution comme les enthalpies de formation sont toutes des grandeurs positives.

Mélanges	$\bar{n}$	xC_n (%)	$\Delta H_{diss.}$ ($J.g^{-1}$)	$\Delta H_{diss.}$ ($J.mol^{-1}$)	$\Delta H_{form.}$ ($J.g^{-1}$)	$\Delta H_{form.}$ ($J.mol^{-1}$)
C24-C25	24,46	0,089	226,03	77922	34,87	12020
C22-C24	22,90	0,094	222,64	71874	37,97	12258
C23-C25	23,90	0,090	227,74	76711	30,84	10388
C24-C26	24,90	0,088	226,95	79623	31,45	11035
C22-C25	23,31	0,093	223,06	73295	36,18	11887
C21-C25	22,70	0,095	223,03	71372	34,63	11082
C22-C26	23,70	0,092	227,01	75827	31,12	10395
C22-C27	24,06	0,093	225,21	76371	35,21	11939
C22-C28	24,40	0,089	225,25	77452	35,71	12279
C22-C29	24,72	0,086	220,93	76950	39,55	13775
C22-C30	25,01	0,088	224,08	78970	37,04	13053
C22-C31	25,28	0,085	217,24	77392	43,89	15637
C22-C32	25,54	0,085	219,70	79048	41,77	15029
C22-C33	25,77	0,085	211,99	76967	49,27	17888
C22-C34	25,99	0,084	214,36	78474	47,15	17261
C22-C35	26,18	0,084	221,82	81820	39,81	14685
C22-C36	26,37	0,083	222,08	82485	39,42	14641

Tableau 13 : Enthalpies de dissolution et de formation des mélanges synthétiques à distribution exponentielle décroissante

Remarques : Les autres mélanges synthétiques (distributions allant du C_{21}-C_{36} au C_{14}-C_{36} et du C_{22}-C_{29} au C_{15}-C_{29}) n'ont pu être étudiés en raison de leur faible longueur de chaîne moyenne : à la température d'analyse (23°C), certaines solutions solides sont dans des phases désordonnées de hautes températures voire biphasées (solide/liquide). Or, il importe que toutes les solutions solides soient dans des structures ordonnées de basses températures, comme les corps purs.

A première vue, les enthalpies de dissolution mesurées et les enthalpies de formation sont visiblement du même ordre de grandeur pour tous les mélanges synthétiques à distribution exponentiellement décroissante analysés. Cependant, afin de mieux visualiser l'influence des paramètres de la distribution sur la solubilité des mélanges n-aires, nous avons représenté, sur la figure 69, les variations des enthalpies de formation en fonction du nombre de n-alcanes de la distribution.

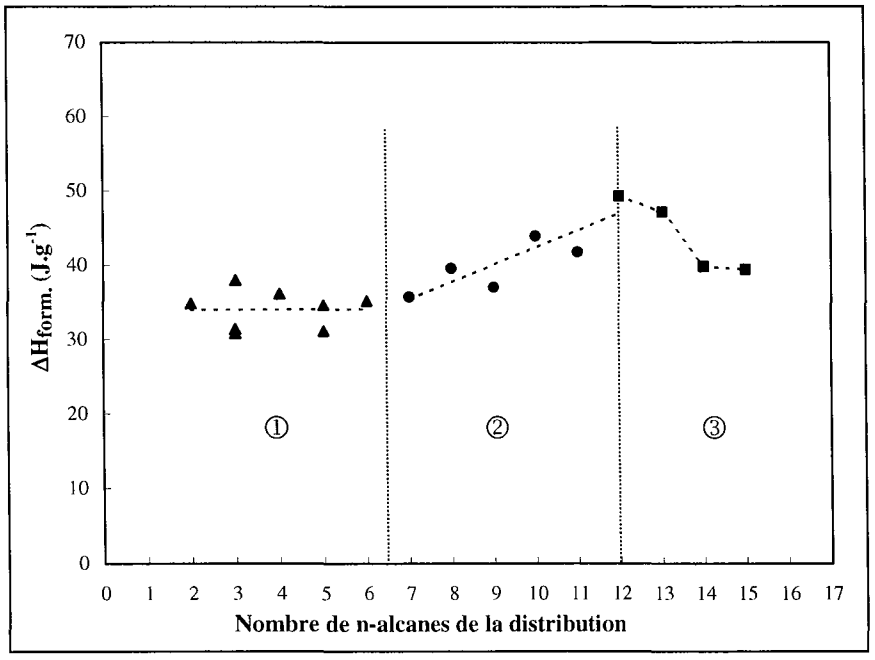


Figure 69 : Evolution des enthalpies de formation en fonction du nombre de n-alcanes de la distribution

L'analyse des variations de l'enthalpie de formation des phases solides en fonction de la largeur de la distribution fait apparaître trois évolutions caractéristiques :

① pour les systèmes monophasés simples (mélanges allant du binaire au 6-aire) : l'enthalpie de formation est constante et indépendante de la largeur de la distribution, l'arrangement moléculaire dans les couches et implicitement le désordre interne étant similaire pour un nombre de constituants limité

② pour les systèmes plus complexes (mélanges allant du 7-aire au 12-aire) : l'enthalpie de formation de la solution solide augmente linéairement avec le nombre de n-alcanes du mélange, augmentation étroitement corrélée à celle du désordre dans les structures lamellaires lors de l'ajout d'un alcane (lorsque le nombre de constituants et la disparité des longueurs de chaîne deviennent importants, le système a de plus en plus de difficultés à combiner l'ensemble des n-alcanes en un empilement compact, et la démixtion en phase solide s'inscrit alors comme la réponse du système à une instabilité trop forte)

③ pour les systèmes biphasés (mélanges allant du 12-aire au 15-aire) : les enthalpies de formation diminuent pour finalement atteindre une valeur constante, car la démixtion en phase solide induit l'apparition de deux nouvelles solutions solides plus ordonnées (les n-alcanes se réorganisant par longueurs de chaîne compatibles) que la phase mère qui leur a donnée naissance.

Il est à noter que, pour un même nombre de n-alcanes, l'enthalpie de dissolution molaire augmente avec le nombre d'atomes de carbone moyen théorique de la distribution (enrichissement en n-alcanes lourds), alors qu'à contrario, l'enthalpie molaire de formation de la phase solide ne semble suivre aucune évolution flagrante en fonction de la composition de la distribution. D'autre part, les enthalpies de dissolution expérimentales sont du même ordre de grandeur que les enthalpies totales $\Delta H^{O/L}$, mesurées au paragraphe IV.1.2. du chapitre III.

4.2. Mélanges synthétiques à distribution gaussienne et cires commerciales à distribution normale des longueurs de chaîne

Les enthalpies de dissolution et de formation massiques et molaires expérimentales (à la température de 23°C) de 10 mélanges synthétiques à distribution gaussienne (dont les mélanges S1 et S2 analysés au chapitre III), et des 4 cires commerciales Prolabo à distribution normale, sont rassemblées dans les tableaux 14 et 15. Les distributions gaussiennes se différencient par leur variance (2,50 ou 4,35) et par le déplacement de la moyenne de la distribution (de 1,5 ou 3 atomes de carbone) vers les n-alcanes légers ou lourds.

Mélanges	$\bar{n}$	xC_n (%)	$\Delta H_{diss.}$ ($J.g^{-1}$)	$\Delta H_{diss.}$ ($J.mol^{-1}$)	$\Delta H_{form.}$ ($J.g^{-1}$)	$\Delta H_{form.}$ ($J.mol^{-1}$)
Distributions C22-C36 étroites						
Gaussien léger (-3 ; 2,50)	26,20	0,083	163,66	60408	96,74	35707
Gaussien léger (S1) (-1,5 ; 2,50)	27,09	0,081	189,55	72318	71,33	27212
Gaussien symétrique (0 ; 2,50)	29,00	0,076	203,39	83049	58,41	23852
Gaussien lourd (+1,5 ; 2,50)	29,97	0,072	216,82	91478	45,41	19160
Gaussien lourd (+3 ; 2,50)	31,80	0,069	229,91	102893	33,06	14797
Distributions C22-C36 larges						
Gaussien léger (-3 ; 4,35)	27,10	0,081	191,49	73081	69,39	26483
Gaussien léger (-1,5 ; 4,35)	27,70	0,078	176,49	68858	84,70	33045
Gaussien symétrique (0 ; 4,35)	29,00	0,075	188,67	77036	73,14	29865
Gaussien lourd (S2) (+1,5 ; 4,35)	29,66	0,074	180,98	75563	81,12	33869
Gaussien lourd (+3 ; 4,35)	30,90	0,071	179,03	80384	75,36	33839

Tableau 14 : Enthalpies de dissolution et de formation des mélanges synthétiques à distribution gaussienne

Mélanges	$\bar{n}$	% C_n (cire)	Nombre de n-alcanes	xC_n (%)	$\Delta H_{form.}$ ($J.g^{-1}$)	$\Delta H_{form.}$ ($J.mol^{-1}$)
Cire P1	25,56	93,69	23	0,076	101,42	160,18
Cire P2	26,43	86,92	21	0,083	90,91	170,69
Cire P3	27,76	86,43	21	0,079	76,05	185,55
Cire P4	29,37	76,72	33	0,075	79,06	182,54

Tableau 15 : Enthalpies de dissolution et de formation des cires commerciales à distribution normale

L'interprétation de ces résultats s'avère très délicate, du fait de leur ordre de grandeur très différent de celui de l'enthalpie totale ($\Delta H^{O/L}$) associée au passage de l'état ordonné à l'état liquide (mesurées au paragraphe IV.2.1. du chapitre III). Or, les enthalpies de dissolution devraient être du même ordre de grandeur, comme cela a été vérifié pour les n-alcanes purs et pour les mélanges de distribution exponentielle décroissante.

Ainsi, des enthalpies de dissolution anormalement basses conduisent inévitablement à des enthalpies de formation des phases solides beaucoup trop élevées, dont les ordres de grandeur viennent contredire les conclusions dégagées aux chapitres II et III : en effet, on peut penser que les distributions gaussiennes et normales aboutiraient à une phase solide plus ordonnée que celle rencontrée dans les distributions exponentielles décroissantes, car les longueurs de chaîne des n-alcanes majoritaires sont très proches de la longueur de chaîne moyenne du mélange, d'où un empilement compact facilité ; de plus, les distributions normales sont privilégiées lors de la cristallisation des mélanges multiparaffiniques (quelle que soit l'allure de la distribution d'origine) et donc implicitement les plus faibles énergétiquement. Ces deux observations entraînent donc des enthalpies de formation des phases solides nécessairement plus faibles pour les distributions de type gaussien et normal, ce qui n'est manifestement pas ce que l'on constate expérimentalement.

IV. MODELISATION DES ENTHALPIES DE FORMATION DES PHASES SOLIDES

Disposant de nombreuses données relatives aux enthalpies de formation de mélanges n-aires synthétiques, notre objectif est maintenant d'essayer de restituer ces valeurs expérimentales, en utilisant une expression judicieusement choisie de l'enthalpie libre d'excès, en l'occurrence le modèle Uniquac, et d'évaluer sa capacité prédictive. Les grandeurs mesurées se rapprochant des enthalpies d'excès, nous nous intéresserons donc seulement à la partie résiduelle du modèle Uniquac, représentant les écarts à l'idéalité dus aux interactions moléculaires.

1. Présentation générale et choix du modèle de l'enthalpie libre d'excès utilisé

Pour les systèmes fortement non idéaux, ce qui est visiblement le cas pour tous nos mélanges n-aires synthétiques à distribution exponentielle décroissante, deux modèles sont à notre disposition : Wilson et Uniquac. L'équation de Wilson et le modèle Uniquac sont purement prédictifs (connaissant les enthalpies de sublimation des corps purs).

Cependant, notre choix va se porter prioritairement sur le modèle Uniquac, plus abouti que le modèle de Wilson, pour deux raisons :

- ⇨ le modèle Uniquac, de part son écriture, permet de séparer l'enthalpie d'excès de l'entropie d'excès, ce qui n'est pas le cas du modèle de Wilson qui ne donne accès qu'à une expression globale de l'enthalpie libre d'excès
- ⇨ le modèle Uniquac est applicable à des systèmes présentant une miscibilité partielle à l'état solide, ce qui concerne une certaine partie de nos mélanges synthétiques n-aires.

Avant de tester la capacité prédictive du modèle Uniquac dans la restitution des enthalpies de formation expérimentales, il semble judicieux de rappeler brièvement ses fondements et les éléments caractéristiques de son expression analytique.

Le modèle Uniquac, qui repose sur le concept de composition locale, a été initialement développé par Abrams et Prausnitz (Abrams (1975)) dans le but d'avoir une équation générale permettant de prendre en compte les différences de taille et de forme des molécules (contribution entropique), ainsi que les interactions énergétiques moléculaires (contribution enthalpique). L'expression de la partie résiduelle de l'enthalpie libre d'excès (à rapprocher des enthalpies de formation) d'un système binaire s'écrit alors :

$$\frac{g^{E,R}}{RT} = -q_1.x_1.\ln(\theta_1 + \theta_2.\tau_{21}) - q_2.x_2.\ln(\theta_2 + \theta_1.\tau_{12})$$

$$\theta_1 = \frac{x_1.q_1}{x_1.q_1 + x_2.q_2}, \theta_2 = \frac{x_2.q_2}{x_1.q_1 + x_2.q_2} \text{ et } \ln\tau_{12} = -\frac{\Delta u_{12}}{RT}, \ \ln\tau_{21} = -\frac{\Delta u_{21}}{RT}$$

avec q_i : paramètre surfacique de corps pur, relatif à la surface occupée par une molécule i
θ_i : fraction surfacique d'une molécule i au sein du mélange
τ_{ij} : coefficient d'interaction binaire, défini à partir des énergies d'interaction u_{ij} et u_{ii}
x_i : fraction molaire du n-alcane i
R : constante universelle des gaz parfaits (= 8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$)
T : température (K)

Rappels sur le concept de composition locale :

Wilson (Wilson (1964)) a été le premier à s'intéresser à la répartition locale des molécules dans le mélange et à formuler l'hypothèse selon laquelle les concentrations autour de deux molécules centrales, de nature différente, dépendent des énergies d'interaction de cette molécule centrale avec toutes les molécules qui l'entourent. Il définit alors des cellules composées d'une molécule centrale et d'autres disposées autour, chacune de ces cellules pouvant être décrite par des fractions molaires locales notées x_{ii} et x_{ij}. Wilson a alors eu recours à la thermodynamique statistique pour exprimer la probabilité de trouver une molécule donnée autour d'une autre. Il relie alors les fractions molaires locales aux fractions molaires vraies avec un facteur de

Boltzman et en introduisant un paramètre g_{ij} proportionnel à l'énergie d'interaction entre i et j dans l'expression suivante : $\frac{x_{ij}}{x_{jj}} = \frac{x_i}{x_j} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{g_{ij}}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{g_{jj}}{RT}\right)}$.

2. Extrapolation aux systèmes multiconstituants

Dans le cas de nos systèmes paraffiniques, l'expression de l'enthalpie d'excès que nous utiliserons s'écrit désormais sous la forme :

$$H^E = -R.T\left(\sum_{i=1}^{n} x_i.q_i.\ln\left(\sum_{j=1}^{n}\theta_j.\exp\left(-\frac{\lambda_{ij}-\lambda_{ii}}{RT}\right)\right)\right) = -R.T\left(\sum_{i=1}^{n} x_i.q_i.\ln\left(\sum_{j=1}^{n}\theta_j.\Lambda_{ij}\right)\right)$$

avec : H^E : enthalpie d'excès molaire ($J.mol^{-1}$)
R : constante universelle des gaz parfaits (= 8,314 $J.K^{-1}.\ mol^{-1}$)
T : température (K) = 296,15 K (dans notre étude)
x_i : fraction molaire du n-alcane i
q_i : paramètre structural relatif à la surface occupée par la molécule du n-alcane i
θ_i : fraction surfacique du n-alcane i
λ_{ij} : énergie d'interaction entre deux n-alcanes i et j (identiques ou non) ($J.mol^{-1}$)
Λ_{ij} : coefficient d'interaction binaire, défini à partir des énergies d'interaction λ_{ij} et λ_{ii}
n : nombre de n-alcanes de la distribution

Les principaux paramètres caractéristiques des n-alcanes sont reliés au nombre d'atomes de carbone par les expressions suivantes :

➢ **Fraction surfacique θ_i et paramètre structural de surface q_i :**

$$\theta_i = \frac{x_i.q_i}{\sum_{i=1}^{n} x_i.q_i}$$

et $q_i = 0{,}1.nC_i + 0{,}1141$

L'expression reliant le paramètre structural q_i au nombre d'atomes de carbone du n-alcane considéré est obtenue par une méthode de contribution de groupes (Larsen (1987)), en prenant une chaîne carbonée de 10 groupements méthylènes comme unité de référence dans les interactions moléculaires (Uniquac-10). Les paramètres q estimés par la méthode de contribution de groupes sont ainsi divisés par la valeur q relative à 10 groupements CH_2.

$$\left(q_i = \frac{(n_{c(i)}-2).q_{CH2} + 2.q_{CH3}}{10.q_{CH2}} = \frac{0.848.n_{c(i)} + 2.(0.848-0.540)}{10.5.40} = 0.1.n_{c(i)} + 0.1141\right)$$

➢ **Energie d'interaction λ_{ii} entre deux molécules identiques :**

Scatchard et Hildebrand ont été les premiers à relier les énergies d'interaction entre deux molécules identiques à l'énergie de vaporisation du liquide saturé au gaz idéal. L'adaptation de ce concept à l'équation de Wilson requière le remplacement des fractions volumiques par les fractions molaires et l'introduction du nombre de coordination Z. D'autre part, la transposition aux phases solides nécessite l'utilisation des enthalpies de sublimation au lieu des enthalpies de vaporisation. L'énergie d'interaction λ_{ii} entre deux molécules i identiques, fonction uniquement de l'enthalpie de sublimation $\Delta H_{sub.(i)}$ et du nombre de coordination Z, s'écrit alors :

$$\lambda_{ii} = -\frac{2}{Z}.\left(\Delta H_{sub_{(i)}} - R.T\right) = -\frac{1}{3}.\left(\Delta H_{sub_{(i)}} - R.T\right)$$

avec Z = 6 pour les solutions solides de structure orthorhombique (Coutinho (1995)).
Le terme $\Delta H_{sub.(i)}$ représente l'enthalpie de sublimation d'un n-alcane i et peut se décomposer, pour les n-alcanes purs, en la somme des variations de l'enthalpie des différents changements d'état :

$$\Delta H_{sub_{(i)}}(296{,}15\,K) = \Delta H^{O/L}_{(i)}(296{,}15\,K) + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} Cp_{(l)_{(i)}}.dT + \Delta H_{vap_{(i)}}(296{,}15\,K)$$

$$= \Delta H_{diss_{(i)}}(296{,}15\,K) + \Delta H_{vap_{(i)}}(296{,}15\,K)$$

(le terme en Cp.dT est négligé)

Les régressions linéaires de nos propres données expérimentales pour les enthalpies de dissolution des n-alcanes et des résultats proposés par Chickos (Chickos (1997)) pour les enthalpies de vaporisation, aboutissent aux relations suivantes entre la grandeur enthalpique et le nombre d'atomes de carbone :

$$\Rightarrow \Delta H_{diss_{(i)}}(296{,}15K)(J.mol^{-1}) = 3687.nC_i \qquad (20 \le n_c \le 36)$$

$$\Rightarrow \Delta H_{vap_{(i)}}(296{,}15K)(J.mol^{-1}) = 5222.nC_i \qquad (5 \le n_c \le 30)$$

Il est à noter que les enthalpies de vaporisation fournies par Chickos ont été mesurées à la température de 298,15K mais on peut supposer qu'un écart de 2K ne modifie pas les valeurs de ces enthalpies.

Par sommation, l'équation reliant l'enthalpie de sublimation des n-alcanes purs à leur nombre d'atomes de carbone devient alors :

$$\Rightarrow \Delta H_{sub_{(i)}}(296{,}15K)(J.mol^{-1}) = 8909.nC_i$$

➢ **Energie d'interaction λ_{ij} entre deux molécules i et j différentes :**

De nombreux auteurs (Coutinho (1995, 1996, 1999a), Daridon (1996), Queimada (2001), Mirante (2001)) émettent l'hypothèse selon laquelle l'énergie d'interaction entre une molécule courte i et une molécule plus longue j est équivalente à l'énergie d'interaction entre deux molécules courtes i, ce qui se traduit par l'égalité suivante : $\lambda_{ij} = \lambda_{ii}$ (i < j). Cependant, il nous a semblé trop simpliste de ne pas prendre en considération, dans les interactions moléculaires, la partie de la chaîne carbonée non commune aux deux molécules, car le remplacement d'une molécule i, dans un cristal constitué uniquement de molécules i, par une molécule j plus longue

ou plus courte, doit nécessairement modifier l'énergie du cristal et la nature des interactions moléculaires. Afin de prendre en compte ces différences de longueurs de chaîne, nous proposons une nouvelle écriture pour les énergies d'interaction λ_{ij}.

Ainsi, l'énergie requise pour remplacer une molécule i, dans un cristal constitué uniquement de molécules i, par une molécule j de taille différente, est proportionnelle à la différence des longueurs de chaîne entre ces deux molécules i et j, notée $(nC_i - nC_j)$. Pour un mélange n-paraffinique, on multiplie cette grandeur par un facteur de désordre, reflétant le nombre de constituants de la distribution. Ce facteur de désordre s'écrit comme le rapport $\left(\frac{1}{nC_{max} - nC_{min}}\right)$, nC_{max} étant la longueur de chaîne du n-alcane le plus long et nC_{min}, celle du n-alcane le plus court du mélange n-aire.
Le paramètre d'interaction binaire Λ_{ij}, proportionnel à la différence ($\lambda_{ii} - \lambda_{ij}$) des énergies d'interaction entre les molécules i et j, s'écrit désormais :

$$\Lambda_{ij} = \exp\left(\frac{\lambda_{ii} - \lambda_{ij}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\left|\frac{nC_i - nC_j}{nC_{max} - nC_{min}}\right| . \lambda_{ii}}{RT}\right)$$

$$\text{avec } \lambda_{ij} = \left(1 - \left|\frac{nC_i - nC_j}{nC_{max} - nC_{min}}\right| . \lambda_{ii}\right)$$

où : λ_{ij} = énergie d'interaction entre deux molécules i et j différentes ($J.mol^{-1}$)
λ_{ii} = énergie d'interaction entre deux molécules i identiques ($J.mol^{-1}$)
Λ_{ij} = coefficient d'interaction binaire, défini à partir des énergies d'interaction λ_{ij} et λ_{ii}
nC_i = nombre d'atomes de carbone du n-alcane i
nC_j = nombre d'atomes de carbone du n-alcane j
nC_{min} = nombre d'atomes de carbone du n-alcane le plus court de la distribution
nC_{max} = nombre d'atomes de carbone du n-alcane le plus long de la distribution

3. Comparaison entre les enthalpies de formation expérimentales et calculées

Les enthalpies d'excès calculées par le modèle Uniquac sont rassemblées dans le tableau suivant, en comparaison avec les enthalpies de formation expérimentales des mélanges synthétiques à distribution exponentielle décroissante.

La déviation entre le calcul et l'expérience est obtenue par la relation suivante :

$$\left|\frac{\Delta H_{form}^{exp} - \Delta H_{excès}^{calc.}}{\Delta H_{form}^{exp}}\right| .100$$

Mélanges exponentiels	$\bar{n}$	$\Delta H_{form.}$ exp. ($J.mol^{-1}$)	$\Delta H_{excès}$ Uniquac ($J.mol^{-1}$)	Déviation (%)
C24-C25	24,46	12020	4359	63,74
C22-C24	22,90	12258	6478	47,15
C23-C25	23,90	10388	6747	35,05
C24-C26	24,90	11035	7016	36,42
C22-C25	23,31	11887	8298	30,19
C21-C25	22,70	11082	9363	15,51
C22-C26	23,70	10395	9756	6,15
C22-C27	24,06	11939	10968	8,13
C22-C28	24,40	12279	11990	2,35
C22-C29	24,72	13775	12858	6,66
C22-C30	25,01	13053	13597	4,17
C22-C31	25,28	15637	14228	9,01
C22-C32	25,54	15029	14767	1,74
C22-C33	25,77	17888	15227	14,88
C22-C34	25,99	17261	15618	9,52
C22-C35	26,18	14685	15950	8,61
C22-C36	26,37	14641	16231	10,86

Tableau 16 : Enthalpies de formation expérimentales et enthalpies d'excès calculées des mélanges synthétiques à distribution exponentiellement décroissante

Ce modèle prédictif semble bien restituer les enthalpies de formation des phases solides de mélanges n-aires complexes, à savoir des mélanges dont le nombre de constituants est supérieur ou égal à cinq n-alcanes. Ainsi, pour tous les mélanges allant du quinaire au 15-aire, l'écart entre les valeurs calculées et mesurées est en moyenne de 8 %. Par contre, la capacité de prédiction de ce modèle est beaucoup plus limitée dans le cas des mélanges simples allant du binaire au quaternaire. Cette inadéquation du modèle Uniquac trouve son origine dans le fait que ce modèle thermodynamique a été développé pour représenter le comportement de composés fortement non idéaux. Or, l'étude calorimétrique du chapitre III a mis en évidence que, dans le cas des mélanges synthétiques à distribution exponentielle décroissante, l'écart à l'idéalité des phases solides ordonnées augmentait avec la largeur de la distribution paraffinique. Notre modèle est donc plus adapté à la restitution des enthalpies de formation des mélanges n-aires complexes (ceux qui nous intéressent dans le cadre de la modélisation de la formation des dépôts paraffiniques) que des mélanges binaires et ternaires, aux comportements plus proches de l'idéalité.

Néanmoins, bien que ce modèle donne de bons résultats dans le cas des mélanges monophasés ou polyphasés complexes, il lui sera toujours difficile de représenter avec

exactitude, en se fondant uniquement sur des grandeurs de corps purs, la notion de désordre et de réarrangement moléculaire dans les structures lamellaires. Ainsi, les enthalpies de formation calculées par le modèle sont régulièrement croissantes avec la complexité du mélange (largeur de la distribution), alors qu'expérimentalement, on constate que la démixtion en phase solide conduit à des phases plus ordonnées et à une baisse des enthalpies de formation des phases solides.

Remarques : L'utilisation du modèle Uniquac, en conservant l'hypothèse communément admise selon laquelle $\lambda_{ij} = \lambda_{ii}$, donne des résultats bien moins satisfaisants que les nôtres, obtenus en modifiant l'expression de l'énergie d'interaction binaire λ_{ij}. En effet, les enthalpies d'excès calculées sont, en moyenne, de l'ordre de 3700 $J.mol^{-1}$. Or, ces valeurs sont très largement inférieures aux enthalpies de formation expérimentales ou aux enthalpies d'excès calculées présentées dans le tableau 16. Ceci nous conforte ainsi dans la justesse de nos hypothèses de départ sur la prise en compte de la différence des longueurs de chaîne et du facteur de désordre dans l'expression de l'énergie d'interaction binaire λ_{ij}.

V. CONCLUSION

Ce dernier chapitre s'articule autour de deux objectifs principaux : d'une part, mesurer les enthalpies de dissolution (dans l'heptane) de mélanges n-paraffiniques synthétiques et réels afin de cerner l'influence des paramètres de la distribution en n-alcanes sur les enthalpies de formation de la ou des phases solides, et d'autre part, tester, à l'aide de cette banque de données expérimentales, la capacité prédictive d'un modèle thermodynamique, en l'occurrence le modèle Uniquac, dans la restitution des enthalpies de formation.

Avant de mettre en œuvre notre campagne expérimentale, une revue bibliographique assez détaillée nous a permis de situer l'état actuel des recherches sur la solubilité des n-alcanes et de leurs mélanges modèles ou réels.

Les mesures des enthalpies de dissolution des n-alcanes purs, données nécessaires à l'évaluation des enthalpies de formation des solutions solides des mélanges n-aires, ont mis en évidence plusieurs remarques caractéristiques :

- elles augmentent linéairement avec le nombre d'atomes de carbone de la chaîne
- elles sont analogues aux mesures des variations d'enthalpie totale $\Delta H^{O/L}$, des phases ordonnées de basses températures jusqu'au liquide, déterminées dans le chapitre III
- elles font apparaître un effet d'alternance en fonction de la parité du n-alcane : les n-alcanes impairs sont ainsi plus solubles que les n-alcanes pairs car la structure orthorhombique est moins dense que les structures tricliniques et monoclinique des n-alcanes pairs.

Pour les mélanges synthétiques à distribution exponentielle décroissante des longueurs de chaîne, la valeur de l'enthalpie de formation des phases solides est étroitement corrélée au désordre interne régnant dans les structures lamellaires. Ainsi, l'enthalpie de formation de la ou des phases solides est constante pour les mélanges simples (allant du binaire au 6-aire), augmente avec le nombre de n-alcanes pour les mélanges plus complexes, puis diminue après démixtion en phase solide du système et réorganisation des n-alcanes en deux phases solides plus

ordonnées. Nous ne sommes cependant pas en mesure de dégager des relations entre le profil de la loi de distribution et les valeurs de l'enthalpie de formation des phases solides car les mesures sur des mélanges synthétiques et commerciaux, respectivement de distribution gaussienne et normale, n'ont pas abouti à des résultats exploitables.

D'après la littérature, le modèle Uniquac permet une bonne prévision des températures de cristallisation commençante et de la fraction de paraffines cristallisées en fonction de la température (Coutinho (1995, 1996), Pauly (1998), Dauphin (1999), Mirante (2001), Queimada (2001)). De même, l'utilisation du modèle Uniquac dans cette étude, après modification de l'expression de l'énergie d'interaction λ_{ij}, afin de prendre en compte l'effet de la différence de taille entre deux n-alcanes et du désordre lié à la largeur de la distribution, donne de bons résultats dans la restitution des enthalpies de formation des phases solides des mélanges n-aires complexes (à partir des quinaires). Cependant, les aptitudes prédictives du modèle Uniquac seront inévitablement limitées par sa difficulté à représenter le désordre et les réarrangements moléculaires dans les structures lamellaires, car, étant purement prédictif, l'écriture des expressions caractéristiques de ce modèle repose uniquement sur des grandeurs relatives aux n-alcanes purs.

Conclusions

Le travail présenté dans ce mémoire s'inscrit dans la continuité des recherches entreprises au laboratoire, sur la caractérisation thermodynamique et structurale des mélanges multiparaffiniques synthétiques et réels. En effet, la prévision des conditions de cristallisation des dépôts paraffiniques repose sur l'élaboration d'un modèle thermodynamique capable de restituer, avec précision, les températures de cristallisation commençante (T.C.C) et les quantités de dépôts formés en fonction de la température. Or, l'écriture des équilibres entre phases nécessite une bonne compréhension du comportement des bruts pétroliers et notamment des phases solides cristallisées. Les bruts pétroliers étant des fluides complexes, aux constituants multiples, la stratégie de recherche consiste à caractériser, initialement, des mélanges modèles simples, puis à augmenter progressivement la complexité du système, soit en élargissant la distribution dans le cas des fractions paraffiniques, soit en y ajoutant de nouvelles familles de constituants (asphaltènes, naphtènes, résines, etc...).

L'objectif de cette étude visait ainsi à caractériser de nombreux mélanges n-aires synthétiques et réels et à mettre en évidence l'influence des paramètres de la distribution paraffinique sur les propriétés thermodynamiques et structurales et sur le comportement en cristallisation.

Une revue bibliographique détaillée nous a permis de situer l'état actuel des recherches sur les n-alcanes purs, leurs mélanges modèles simples (binaires et ternaires) et les systèmes réels. Cette partie bibliographique a ainsi mis en lumière deux propriétés fondamentales des n-alcanes et de leurs mélanges, qui influencent directement leurs propriétés physiques spécifiques : une organisation tridimensionnelle en couches lamellaires compactes aux basses températures, avec une unique périodicité d'empilement des molécules, un polymorphisme quasiment omniprésent en fonction de la température, et la stabilisation d'une structure orthorhombique par effet d'alliage et formation de solutions solides de n-alcanes.

Notre étude expérimentale s'est ensuite focalisée sur la caractérisation, thermodynamique et structurale, d'un grand nombre de mélanges de n-alcanes de distribution similaire à celle des fractions paraffiniques observées, soit dans les bruts pétroliers et les gazoles (distribution exponentielle décroissante), soit dans les cires pétrolières et les paraffines (distribution normale). Il ressort de cette étude que l'allure et la largeur de la distribution sont déterminantes sur le nombre de solutions solides observées au terme de la cristallisation :

① Les mélanges à distribution normale, quelque soit la largeur ou l'écart-type de la distribution (constituée de n-alcanes consécutifs), sont tous monophasiques, avec un comportement similaire à celui d'un n-alcane pur impair ayant le même nombre d'atomes de carbone que la moyenne de la distribution. Cette solution solide subit les transitions solide/solide, au cours du chauffage, vers les phases Rotators orthorhombique et hexagonale.

② Les mélanges à distribution exponentielle décroissante présentent un comportement plus complexe et étroitement lié à la largeur de la distribution, avec un nombre de phases cristallisées qui augmente avec le nombre de n-alcanes de la distribution. En effet, en fonction de cette largeur, le mélange solide peut être monophasé ou polyphasé, avec jusqu'à quatre solutions solides pour la distribution la plus étendue en n-alcanes étudiée dans ce travail. Ainsi, les molécules se réorganisent dans des empilements de différentes périodicités, compatibles avec leur longueur de chaîne, et qui assurent la stabilité du système. L'étude de la cristallisation de ces mélanges a révélé plusieurs phénomènes concernant l'ordre d'apparition des phases et l'évolution structurale et compositionnelle de ces dernières en fonction de la température. La principale observation qui en découle est la cristallisation successive des différentes phases : au cours de la cristallisation, une phase apparaît, dans une

structure Rotator hexagonale, riche en n-alcanes lourds et qui s'allége en se chargeant progressivement en n-alcanes plus légers ; les n-alcanes lourds restants en phase liquide cristallisent en donnant naissance à une deuxième phase, plus lourde que la première. L'apparition des troisièmes et quatrièmes solutions solides, de nombre d'atomes de carbone moyen intermédiaire, se fait par démixion de la phase légère, qui devenue instable par augmentation de la disparité des longueurs de chaîne dans sa structure, se réorganise en deux nouvelles phases plus stables et mieux ordonnées.

Si la caractérisation des mélanges multiparaffiniques est nécessaire à l'identification des phases en présence et à la compréhension du mécanisme de cristallisation, la prévision des courbes de dépôt nécessite l'ensemble des propriétés thermodynamiques relatives aux constituants purs ou pseudoconstituants intervenant dans les équilibres solide/liquide. Ceci a fait l'objet d'une étude expérimentale systématique, menée sur une large gamme de n-alcanes, et qui nous a permis de dégager des relations entre les différentes grandeurs de changement de phase (températures et enthalpies) et les capacités calorifiques des phases solide et liquide et le nombre d'atomes de carbone du n-alcane considéré. Ces différentes représentations analytiques permettent ainsi de mettre en évidence les grandeurs d'excès pour les mélanges étudiés. Ainsi, pour tous les mélanges n-aires synthétiques et réels analysés, la phase solide ordonnée présente un comportement non idéal marqué et la phase liquide, un comportement athermique. Cependant, les paramètres de la distribution (largeur et allure de la distribution, pourcentage en non n-alcanes) ont une influence certaine sur le désordre interne des solutions solides :

① Un mélange synthétique de distribution gaussienne se rapproche nettement plus du comportement idéal qu'une cire commerciale contenant une fraction non paraffinique.

② Le désordre est beaucoup plus important dans les mélanges à distribution exponentielle décroissante que dans les mélanges à distribution normale et il augmente avec la largeur de la distribution, ce qui rend le système instable et conduit à plusieurs phases solides moins désordonnées.

L'étude du comportement des mélanges multiparaffiniques synthétiques à distribution exponentielle décroissante dans un solvant nous a permis d'évaluer l'enthalpie de formation des phases solides et de suivre son évolution en fonction de la largeur de la distribution. Ainsi, constante pour les mélanges simples (des binaires aux 6-aires), l'enthalpie de formation augmente avec le nombre de n-alcanes de la distribution pour les mélanges plus complexes, augmentation étroitement corrélée à celle du désordre interne dans la structure lamellaire, puis diminue lorsque le système démixe et se réorganise en deux phases plus ordonnées.

En prenant en compte l'effet de la différence de taille entre deux n-alcanes et du désordre lié à la largeur de la distribution, nous avons modifié l'écriture de l'énergie d'interaction dans le modèle Uniquac. Cette modification aboutit à des enthalpies d'excès en très bon accord avec les enthalpies de formation des phases solides, mesurées par calorimétrie de dissolution.

Ce travail apporte donc une contribution à la compréhension des processus de cristallisation dans les fluides pétroliers complexes et à l'élaboration d'un modèle thermodynamique permettant de prévoir cette cristallisation.

Néanmoins, afin de représenter au mieux les compositions réelles rencontrées dans les bruts pétroliers, les études à venir, dans la continuité des recherches entreprises dans ce travail, doivent désormais s'attacher à caractériser des systèmes de complexité croissante, en y intégrant des composés aromatiques, cycliques, asphalténiques, saturés (iso-alcanes) ou des résines.

Références bibliographiques

A

Abrams D.S., Prausnitz J.M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures : a new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.* **1975**, 21(1), 116-127.

Achour Z., Barbillon P., Bouroukba M., Dirand M. Détermination du diagramme de phases du système docosane (n-C_{22}) - tétracosane (n-C_{24}) : variation de l'enthalpie des mélanges en fonction de la température. *Thermochim. Acta* **1992a**, 204, 187-204.

Achour Z., Bourdet J.B., Bouroukba M., Dirand M. Evolution structurale en fonction de la température des mélanges binaires n-C_{22}, n-C_{24} compris entre 20 et 48 % mol en C_{24}. Détermination du diagramme de phases du système docosane-tétracosane. *J. Chim. Phys.* **1992b**, 89, 707-725.

Achour Z., Bourdet J.B., Bouroukba M. Dirand M. Binary systems of even-numbered n-alkane, ($C_{2p}H_{4p+2}$ - $C_{2p+2}H_{4p+6}$, $10 \leq P \leq 12$). *J. Chim. Phys.* **1993**, 90, 325-332.

Achour Z. Etude structurale et thermodynamique du systéme n-tétracosane : n-hexacosane. *Thèse INPL, spécialité : Génie des Procédés* **1994**.

Achour-Boudjema Z., Bourdet J.B., Petitjean D. Dirand M. Structural behaviour of n-tetracosane and n-hexacosane mixtures. *J. Mol. Struct.* **1995**, 354, 197-211.

Achour-Boudjema Z., Bouroukba M., Dirand M. Binary phase diagram of molecular alloys of the consecutive even-numbered n-alkanes n-tetracosane (n-$C_{24}H_{50}$) and n-hexacosane (n-$C_{26}H_{54}$). *Thermochim. Acta* **1996**, 276, 243-256.

Achour-Boudjema Z., Bouroukba M., Balesdent D., Provost E., Dirand M. Variation in enthalpy of the system n-tetracosane-n-hexacosane as functions of temperature and composition. *J. Therm. Anal.* **1997**, 50(4), 685-704.

Achour Z., Sabour A., Dirand M., Hoch M. Thermodynamic properties of the n-alkanes $C_{19}H_{40}$ to $C_{26}H_{54}$ and their binary phase diagrams. *J. Thermal Anal.* **1998**, 51, 477-488.

Andon R.J.L., Martin J.F. Thermodynamic properties of hexacosane. *J. Chem. Thermodynamics* **1976**, 8, 1159-1166.

Aoulmi A., Bouroukba M., Solimando R., Rogalski M. Thermodynamics of mixtures formed by polycyclic aromatic hydrocarbons with long chain alkanes. *Fluid Phase Equilibria* **1995**, 110, 283-297.

Asbach G.I., Geiger K., Wilke W. X-ray investigations of binary solid solutions of n-alkanes as modelsystems for extended chain crystals of polyethylene. *Coll. Polym. Sci.* **1979**, 257, 1049-1059.

Asbach G.I., Kilian H.G., Stracke F. Isobaric binary state diagrams of n-alkanes. *Coll. Polym. Sci.* **1982**, 260, 151-163.

Atkinson C.M.L., Richardson M.J. Phase behaviour of n-alkanes and polyethylene. *Trans. Farad. Soc.* **1969a**, 65, 1749-1763.

Atkinson C.M.L., Larkin J.A., Richardson M.J. Enthalpy changes in molten n-alkanes and polyethylene. *J. Chem. Thermodynamics* **1969b**, 1, 435-440.

B

Barbezat-Debreuil S. Contribution à l'étude des paraffines normales pures et de leurs mélanges binaires. Séance du 19 Mai **1958**, 2907-2909.

Barbillon P., Schuffenecker L., Dellacherie J., Balesdent D., Dirand M. Variation d'enthalpie subie de 260 K à 340 K par les n-paraffines, comprises entre l'octadécane (n-C_{18}) et l'hexacosane (n-C_{26}). *J. Chim. Phys.* **1991**, 88, 91-113.

Basson I., Reynhardt E.C. Identification of defect chain motions in the low temperature orthorhombic phase of binary mixtures of n-alkanes by means of nuclear magnetic resonance spin lattice relaxation time measurements. *J. Chem. Phys.* **1991**, 95(2), 1215-1223.

Beiny D.H.M, Mullin J.W. Solubilities of higher normal alkanes in m-xylene. *J. Chem. Eng. Data* **1987**, 32, 9-10.

Benson S.W., Cruickshank F.R., Golden D.M., Haugen G.R., O'Neal H.E., Rodgers A.S., Shaw R., Walsh R. Additivity rules for the estimation of thermochemical properties. *Chem. Rev* **1969**, 69, 279-295.

Billmeyer F.W. Lattice energy of crystalline polyethylene. *J. Appl. Phys.* **1957**, 28(10), 1114-1118.

Birdwell B.F., Jessen F.W. Crystallization of petroleum waxes. *Nature* **1966**, 209, 366-374.

Boistelle R., Simon B., Pèpe G. Polytypic structures of n-$C_{28}H_{58}$ (octacosane) and n-$C_{36}H_{74}$ (hexatriacontane). *Acta Cryst.* **1976**, B32, 1240-1249.

Bosselet F., Létoffé J.M., Claudy P., Esson S., Valentin P. Etude du comportement thermique des n-alcanes dans des milieux hydrocarbonés complexes par analyse calorimétrique différentielle. I. Etude du comportement thermique des n-alcanes en programmation linéaire de température. *Thermochim. Acta* **1983a**, 70, 7-18.

Bosselet F., Létoffé J.M., Claudy P., Valentin P. Etude du comportement thermique des n-alcanes dans des milieux hydrocarbonés complexes par analyse calorimétrique différentielle. II. Détermination du taux de n-alcanes contenu dans un gazole. Détermination du point de trouble. *Thermochim. Acta* **1983b**, 70, 19-34.

Bosselet F., Létoffé J.M., Claudy P., Esson S., Valentin P. Etude du comportement thermique des n-alcanes dans des milieux hydrocarbonés complexes par analyse calorimétrique différentielle. III. Etude en programmation discontinue de température. *Thermochim. Acta* **1983c**, 70, 35-47.

Bosselet F., Létoffé J.M., Claudy P., Damin B., Maldonado P. Etude du comportement thermique des n-alcanes dans des milieux hydrocarbonés complexes par analyse calorimétrique différentielle. IV. Etude de l'action d'additifs abaissant le point de trouble de gazoles. *Thermochim. Acta* **1983d**, 70, 49-62.

Brady T.J., Wei-guo S., Williamson A.G. Enthalpies of mixing of multicomponent alkane mixtures. *Aust. J. Chem.* **1988**, 41, 1763-1767.

Brecevic L., Garside J. Solubilities of tetracosane in hydrocarbon solvents. *J. Chem. Eng. Data* **1993**, 38, 598-601.

Broadhurst M.G. An analysis of the solid phase behavior of the normal paraffins. *J. Res. Nat. Bur. Stand., A. Phys. Chem.* **1962**, 66A(3), 241-249.

Broadhurst M.G. Thermodynamic properties of polyethylene predicted from paraffin data. *J. Res. Nat. Bur. Stand., A. Phys. Chem.* **1963**, 67A(3), 233-240.

Broadhurst M.G. The melting temperatures of the n-paraffins and the convergence temperature for polyethylene. *J. Res. Nat. Bur. Stand., A. Phys.Chem.* **1966**, 70A(6), 481-486.

Bunn C.W. The crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons, the "shape" of the methylene group. *Trans. Farad. Soc.* **1939**, 35, 482-491.

C

Calvez A. Etude structurale du système n-octacosane-n-hexacosane. Rapport de DEA, Laboratoire de Thermodynamique des Séparations, **1996**.

Chang S.S., Maurey J.R., Pummer W.J. Solubilities of two n-alkanes in various solvents. *J. Chem. Eng. Data* **1983**, 28, 187-189.

Chevallier V., Provost E., Bourdet J.B., Bouroukba M., Petitjean D., Dirand M. Mixtures of numerous different n-alkanes – I. Structural studies by X-ray diffraction at room temperature - Correlation between the crystallographic long c parameter and the average composition of multi-alkane phases. *Polymer* **1999a**, 40, 2121-2128.

Chevallier V., Petitjean D., Bouroukba M., Dirand M. Mixtures of numerous different n-alkanes – II. Studies by X-ray diffraction and differential thermal analyses with increasing temperature. *Polymer* **1999b**, 40, 2129-2137.

Chevallier V., Petitjean D., Ruffier-Meray V., Dirand M. Correlations between the crystalline long c-parameter and the number of carbon atoms of pure n-alkanes. *Polymer* **1999c**, 40, 5953-5956.

Chevallier V. Caractérisation thermodynamique et structurale de mélanges multiparaffiniques synthétiques et réels. Etude de leur cristallisation dans le tétradécane. *Thèse INPL, spécialité : Génie des Procédés* **2000a**.

Chevallier V., Petitjean D., Bouroukba M., Dirand M., Emeraux J.P., Ruffier-Meray V., Daridon J.L. Etudes thermodynamiques et structurales de mélanges n-aires de n-alcanes et de leur cristallisation dans le tétradécane. *Entropie* **2000b**, 224/225, 38-41.

Chevallier V., Bouroukba M., Petitjean D., Dirand M., Pauly J., Daridon J.L., Ruffier-Meray V. Crystallization of a multiparaffinic wax in normal tetradecane. *Fuel* **2000c**, 79, 1743-1750.

Chevallier V., Briard A.J. , Petitjean D., Hubert N., Bouroukba M., Dirand M. Influence of the distribution general shape of n-alkane molar concentrations on the structural state of multi-alkane mixtures. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000d**, 350, 273-291.

Chevallier V., Briard A.J., Bouroukba M., Petitjean D., Daridon J.L., Pauly J., Dirand M. Solubility of an industrial multiparaffinic wax in the normal tetradecane : Phase diagram. *Entropie* **2001b**, 231, 38-42.

Chiang R., Flory P.J. Equilibrium between crystalline and amorphous phases in polyethylene. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2857-2862.

Chickos J.S., Wilson J.A. Vaporization enthalpies at 298.15 K of the n-alkanes from C_{21} to C_{28} and C_{30}. *J. Chem. Eng. Data* **1997**, 42, 190-197.

Clavell-Grunbaum D., Strauss H.L., Snyder R.G. Structure of model waxes : conformational disorder and chain packing in crystalline multicomponent n-alkane solid solutions. *J. Phys. Chem.* **1997**, 101, 335-343.

Clydesdale G., Roberts K.J. The structural stability and morphology of even number n-alkanes crystallising in the homologous series $C_{18}H_{38}$ - C_{28}-H_{58}. *AIChE Symposium Series* **1991**, 87, 130-137.

Coutinho J.A.P. Phase equilibria in petroleum fluids, multiphase regions and wax formation. *Thèse Université Technique du Danemark (département génie chimique)* **1995**.

Coutinho J.A.P., Stenby E.H. Predictive local composition models for solid/liquid equilibrium in n-alkanes systems : Wilson equation for multicomponent systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35(3), 918-925.

Coutinho J.A.P. Predictive local composition models : NRTL and UNIQUAC and their application to model solid-liquid equilibrium of n-alkanes. *Fluid Phase Equilibria* **1999a**, 158-160, 447-457.

Coutinho J.A.P. Ruffier-Meray V. The use of differential scanning calorimetry in studies of wax deposition : measuring the solid formation and binary solid-liquid equilibrium phase diagrams. *Oil and Gas Science and Technology. Revue de l'Institut Français du Pétrole* **1999b**, 54(5), 641-648.

Craievich A., Doucet J., Denicolo I. Structure and molecular disorder in three modifications of a binary $C_{23}H_{48}$-$C_{24}H_{50}$ paraffin. *J. Physic.* **1984**, 45, 1473-1477.

Craig S.C., Hastie G.P., Roberts K.J., Sherwood J.N. Investigation into the structures of some normal alkanes within the homologous series $C_{13}H_{28}$ to $C_{60}H_{122}$ using high-resolution synchrotron X-Ray powder diffraction. *J. Mater. Chem.* **1994**, 4(6), 977-981.

Craig S.R., Hastie G.P., Roberts K.J., Gerson A.R., Sherwood J.N., Tack R.D. Investigation into the structures of binary-, tertiary- and quinternary- mixtures of n-alkanes and real diesel waxes using high-resolution synchrotron X-Ray powder diffraction. *J. Mater. Chem.* **1998**, 4, 859-869.

D

Daniel V. The physics of long chain crystals. *Advances in Physics* **1953**, 2, 450-494.

Daridon J.L., Xans P., Montel F. Phase boundary measurement on a methane + decane + multiparaffins system. *Fluid Phase Equilibria* **1996**, 117, 241-248.

Daridon J.L., Dauphin C. Measurement of pressure effect on wax content in partially frozen paraffinic systems. *Meas. Sci. Tech.* **1999**, 10, 1309-1314.

Dauphin C., Daridon J.L., Coutinho J.A.P., Baylère J., Potin-Gautier M. Wax content measurements in partially frozen paraffinic systems. *Fluid Phase Equilibria* **1999**, 161, 135-151.

Denicolo I., Doucet J., Craievich A.F. X-Ray study of the rotator phase of paraffins (III) : even-numbered paraffins $C_{18}H_{38}$, $C_{20}H_{42}$, $C_{22}H_{46}$, $C_{24}H_{50}$ and $C_{26}H_{54}$. *J. Chem. Phys.* **1983**, 78(3), 1465-1469.

Denicolo I., Craievich A.F., Doucet J. X-ray diffraction and calorimetric phase study of a binary paraffin : $C_{23}H_{48}$, $C_{24}H_{50}$. *J. Chem. Phys.* **1984**, 12, 6200-6203.

Dernini S., De Santis R. Solubility of solid hexadecane and tetracosane in hexane. *Can. J. Chem. Eng.* **1976**, 54, 369-370.

Dirand M., Achour Z., Jouti B., Sabour A. Binary mixtures of n-alkanes. Phase diagram generalization : intermediate solid solutions, rotator phases. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996a**, 275, 293-304.

Dirand M., Achour-Boudjema Z. Structural evolution versus temperature of the β_o phase of the n-eicosane/n-docosane system : rotator transitions. *J. Mol. Struct.* **1996b**, 375, 243-248.

Dirand M., Achour Z., Bourdet J.B., Bouroukba M. Généralisation des diagrammes de phases binaires de n-alcanes consécutifs. *Entropie* **1997**, 202/203, 41-44.

Dirand M., Bouroukba M., Chevallier V., Provost E., Petitjean D. Multicomponent paraffin waxes and petroleum solid deposits : structural and thermodynamic state. *Fuel* **1998**, 77(12), 1253-1260.

Dirand M., Bouroukba M., Chevallier V., Petitjean D. Normal alkanes, multialkane synthetic model mixtures, and real petroleum waxes : crystallographic structures, thermodynamic properties and crystallisation. *J. Chem. Eng. Data* **2002**, 47, 115-143.

Dirand M., Bouroukba M., Briard A.J., Chevallier V., Petitjean D., Corriou J.P. Temperatures and enthalpies of solid+solid and solid+liquid transitions of n-alkanes. *J. Chem. Therm.* **2002**, 34(8), 1255-1277.

Ditmars D.A., Ishihara S., Chang S.S, Bernstein G., West E.D., Enthalpy and heat-capacity standard reference material : synthetic sapphire (α-Al_2O_3) from 10 to 2250K. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **1982**, 87(2), 159-163.

Dollhopf W., Grossmann H.P., Leute U. Some thermodynamic quantities of n-alkanes as a function of chain-length. *Coll. Polym. Sci.* **1981**, 259, 267-278.

Domalski E.S., Hearing E.D. Estimation of the thermodynamic properties of hydrocarbons at 298,15 K. *J. Phys.Chem. Ref. Data* **1988**, 17(4), 1637-1678.

Domalski E.S., Hearing E.D. Heat capacities and entropies of organic compounds in the condensed phase. Volume II. *J. Phys.Chem. Ref. Data* **1990**, 19(4), 881-1009.

Domanska U., Hofman T. and Rolinska J. Solubility and vapour pressures in saturated solutions of high-molecular-weight hydrocarbons. *Fluid Phase Equilibria* **1987a**, 32, 273-293.

Domanska U., Rolinska J., Szafranski A.M. *International Data Series Selected Data on Mixtures* **1987b**, 4, 269-276.

Domanska U. Solubility of n-paraffin hydrocarbons in binary solvent mixtures. *Fluid Phase Equilibria* **1987c**, 35, 217-237.

Domanska U., Rolinska J. Correlation of the solubility of even-numbered paraffins $C_{20}H_{42}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{26}H_{54}$, $C_{28}H_{58}$ in pure hydrocarbons. *Fluid Phase Equilibria* **1989**, 45, 25-38.

Domanska U., Kniaz K. *International Data Series Selected Data on Mixtures* **1990**, 3, 194-206.

Domanska U., Wyrzykowska-Stankiewicz D. Enthalpies of fusion and solid-solid transition of even-numbered paraffins $C_{22}H_{46}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{26}H_{54}$ and $C_{28}H_{58}$. *Thermochim. Acta* **1991**, 179, 265-271.

Domanska U., Lachwa J., Morawski P., Malanowski S. Phase equilibria and volumetric properties in binary mixtures containing branched chain ethers (methyl 1,1-dimethylethyl ether or ethyl 1,1-dimethylethyl ether or methyl 1,1-dimethylpropyl ether or ethyl 1,1-dimethylpropyl ether). *J. Chem. Eng. Data* **1999**, 44, 974-984.

Dorset D.L. Crystal structure of n-paraffin solid solutions : an electron diffraction study. *Macromolecules* **1985** 18, 2158-2163.

Dorset D.L. Chain length and the cosolubility of n-paraffins in the solid state. *Macromolecules* **1990** , 23, 623-633.

Dorset D.L. The crystal structure of waxes. *Acta Cryst.* **1995**, B51, 1021-1028.

Dorset D.L. Crystallography of waxes : an electron diffraction study of refined and natural products. *J. Phys. D : Appl. Phys.* **1997**, 30, 451-457.

Dorset D.L. Bridged lamellae ; crystal structure(s) of low molecular weight linear polyethylene. *Macromolecules* **1999**, 32, 162-166.

Dorset D.L. Crystallography of real wakes : branched chain packing in microcrystalline petroleum wax studied by electron diffraction. *Energy & Fuels* **2000a**, 14, 685-691.

Dorset D.L., Basson I. Structural framework of a medium Fisher-Tropsch wax fraction determined by electron crystallography. *J. Phys. D : Appl. Phys.* **2000b**, 33, 2657-2663.

Doucet J., Denicolo I, Craievich A.F. X-Ray study of the "Rotator" phase of the odd-numbered paraffins : $C_{17}H_{36}$, $C_{19}H_{40}$ and $C_{21}H_{44}$. *J. Chem. Phys.* **1981a**, 75(3), 1523-1529.

Doucet J., Denicolo I., Craievich A.F., Collet A. Evidence of a phase transition in the rotator phase of the odd-numbered paraffins $C_{23}H_{48}$ and $C_{25}H_{52}$. *J. Chem. Phys.* **1981b**, 75(10), 5125-5127.

Doucet J., Denicolo O., Craievich A.F., Germain C. X-Ray study of the rotator phase of paraffins (IV) : $C_{27}H_{56}$, $C_{28}H_{58}$, $C_{29}H_{60}$, $C_{30}H_{62}$ and $C_{34}H_{70}$. *J. Chem. Phys.* **1984**, 80(4), 1647-1651.

Dreisbach R.R. Physical properties of chemical compounds. II. Comprehensive data on 476 straight-chain compounds in systematic tabular form. N° 22 of the advances in chemistry series. *The Advances in Chemistry Series*, ed. by the Staff of Industrial and Engineering Chemistry **1959,** 15.

Durupt N. Mesures des capacités calorifiques de n-paraffines (C_{18} à C_{50}). Application à la méthode de contribution de groupes de Benson. Rapport de DEA **1991**.

E

Erickson D.D., Niesen V.G., Brown T.S., Conoco Inc. Thermodynamic measurement and prediction of paraffin precipitation in crude oil. *68th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers SPE* **1993**, 26604, 933-948.

Espeau P., Roblès L., Mondieig D., Haget Y., Cuevas-Diarte M.A., Oonk H.A.J. Mise au point sur le comportement énergétique et cristallographique des n-alcanes. I. Série de C_8H_{18} à $C_{21}H_{44}$. *J. Chem. Phys.* **1996**, 93, 1217-1238.

Ewen B., Fischer E.W., Piesczek W., Strobl G. Defect structure and molecular motion in the four modifications of n-$C_{33}H_{68}$. II Study of molecular motion using infrared spectroscopy and wide-line nuclear magnetic resonance measurements. *J. Chem. Phys.* **1974**, 61(12), 5265-5272.

Ewen B., Strobl G.R., Richter D. Phase transitions in crystals of chain molecules. Relation between defect structures and molecular motion in the four modifications of n-$C_{33}H_{68}$. *Faraday Discussions of the Chemical Society* **1980**, 69, 19-31.

F

Filatov S.K., Kotelnikova E.N., Aleksandrova E.A. High temperature crystal chemistry of normal odd paraffins. *Zeitschrift für Kristallographie* **1985**, 172, 35-43.

Filippova I.V., Kotelnikova E.N, Chazhengina S.Y, Filatov S.K. Types of rotary crystal state of solids solutions of paraffins. *Zh. Strukt. Khim.* **1998**, 39(3), 380-394.

Finke H.L., Gross M.E., Waddington G., Huffman H.M. Low-temperature thermal data for the nine normal paraffin hydrocarbons from octane to hexadecane. *Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 333-341.

Flory P.J., Vrij A. Melting points of linear-chain homologs. The normal paraffin hydrocarbons. *J. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3548-3553.

Flöter E., Hollanders B., de Loos T.W., de Swaan Arons J. The ternary system (n-heptane + docosane + tetracosane) : the solubility of mixtures of docosane and tetracosane in heptane and data on solid-liquid and solid-solid equilibria in the binary subsystem (docosane + tetracosane). *J. Chem. Eng. Data* **1997**, 42, 562-565.

Freund M., Csikos R., Keszthely S., Mozes G.Y. Crystal structure of paraffin waxes. Developments in petroleum science : paraffin products properties, technologies, applications. Amsterdam. *Elsevier* **1982**, 70-90.

Fröhlich H. Phase transitions of solids paraffins and the flexibility of hydrocarbon chains. *Trans. Farad. Soc.* **1944**, 40, 498-502.

G

Garkushin I.K., Agafonov I.A., Miftakhov T.T., Snopov S.G. Study of the n-$C_{19}H_{40}$-n-$C_{24}H_{50}$ binary system. *Russian Journal of General Chemistry* **1996**, 66(4), 557-558.

Garner W.E., Van Bibber K., King A.M. CCXI - The melting points and heats of crystallization of the normal long-chain hydrocarbons. *J. Chem. Soc.* **1931**, 1533-1541.

Gerson A.R., Roberts K.J. and Sherwood J.N. X-ray diffraction studies of single and mixed n-alkanes in the homologous series $C_{18}H_{38}$ to $C_{28}H_{58}$. *AIChE Symposium Series* **1991a**, 87, 138-142.

Gerson A.R., Roberts K.J. and Sherwood J.N. X-ray powder diffraction studies of alkanes : unit-cell parameters of the homologous series $C_{18}H_{38}$ to $C_{28}H_{58}$. *Acta Cryst.* **1991b**, B47, 280-284.

Gerson A.R., Nyburg S.C. Structures of two binary n-alkane solid solutions. *Acta Cryst.* **1994**, B50, 252-256.

Ghogomu P.M., Dellacherie J., Balesdent D. Solubility of normal paraffin hydrocarbons (C_{20} to C_{24}) and some of their binary mixtures (C_{22} + C_{24}) and (C_{23} + C_{24}) in ethylbenzene. *J. Chem. Thermodynamics* **1989**, 21, 925-934.

Ghogomu P.M., Dellacherie J., Balesdent D. Impurity effects on the solubility of high molecular weight normal alkanes in ethylbenzene. *Thermochim. Acta* **1990**, 157, 241-257.

Ghogomu P.M., Schuffenecker L., Dellacherie J., Dirand M., Balesdent D. Dissolution of some normal alkanes in ethylbenzene : deduction of the enthalpy of mixing two n-alkanes in the solid state. *Thermochim. Acta* **1997a**, 294, 147-155.

Ghogomu P.M., Bouroukba M., Dellacherie J., Balesdent D., Dirand M. Excess thermodynamic properties of some binary solutions of ethylbenzene + n-alkanes. *Thermochim. Acta* **1997b**, 302, 151-158.

Ghogomu P.M., Bouroukba M., Dellacherie J., Balesdent D., Dirand M. Calorimetric measurement of molar excess enthalpies of dilute solutions of ethylbenzene + higher n-alkanes. *Thermochim. Acta* **1997c**, 302, 159-164.

Ghogomu P.M., Bouroukba M., Dellacherie J., Balesdent D., Dirand M. On the ideality of liquid mixtures of long-chain n-alkanes. *Thermochim. Acta* **1997d**, 306, 69-71.

Gorin E., Walter J., Eyring H. Internal rotation and resonance in hydrocarbons. *Am. Chem. Soc.* **1939**, 61(2), 1876-1886.

H

Hammami A., Mehrotra A.K. Liquid-solid-solid thermal behaviour of n-$C_{44}H_{90}$ + n-$C_{50}H_{102}$ and n-$C_{25}H_{52}$ + n-$C_{28}H_{58}$ paraffinic binary mixtures. *Fluid Phase Equilibria* **1995**, 111, 253-272.

Hammami A., Mehrotra A.K. Non-isothermal crystallization kinetics of binary mixtures of n-alkanes : ideal eutectic and isomorphous systems. *Fuel* **1996**, 75(4), 500-508.

Hansen J.H., Fredenslund A., Pedersen K.S., Ronningsen H.P. A thermodynamic model for predicting wax formation in crude oils. *AIChE J.* **1988**, 34(12), 1937-1942.

Hasnaoui N., Dellacherie J., Schuffenecker L., Dirand M. Evolution structurale en fonction de la température des phases intermédiaires β'_1 et β'_2 du système docosane nC_{22}-tétracosane nC_{24}. *J. Chim. Phys.* **1988a,** 85(6), 675-683.

Hasnaoui N., Dellacherie J., Schuffenecker L., Dirand M., Balesdent D. Mise en évidence, par diffraction des rayons-X, à 20°C de trois phases intermédiaires orthorhombiques dans le systèmes des deux n-alcanes : docosane (n-C_{22})-tétracosane (n-C_{24}). *J. Chim. Phys.* **1988b,** 85(2), 153-160.

Haulait-Pirson M.C., Huys G., Vanstraelen E. New Predictive Equation for the solubility of solid n-alkanes in organic solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, 26, 447-452.

Hengstenberg J. Röntgenuntersuchungen über den bau der C-ketten in kohlenwasserstoffen (C_nH_{2n+2}). *Z. Kristallogr.* **1928**, 67, 583-594.

Heyding R.D., Russel K.E., Varty T.L. The normal paraffins revisited. *Powder Diffr.* **1990**, 5(2), 93-100.

Himran S., Suwono A., Mansoori G.A. Characterization of n-alkanes and paraffin waxes for application as phase change energy storage medium. *Energy Sources* **1994**, 16, 117-128.

Hoerr C.W., Harwood H.J. Solubilities of high molecular weight aliphatic compounds in n-hexane. *J. Org. Chem.* **1951**, 16, 779-791.

Hoffman J.D., Decker B.F. Solid state phase changes in long chain compounds. *J. Phys. Chem* **1953**, 59, 520-529.

J

Jin Y., Wunderlich B. Heat capacities of paraffins and polyethylene. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 9000-9007.

Jouti B., Petitjean D., Provost E., Bouroukba M., Dirand M. Structural evolutions of n-heneicosane and n-tricosane molecular alloys at 293 K. *J. Mol. Struct.* **1995a**, 356, 191-199.

Jouti B., Bourdet J.B., Bouroukba M., Dirand M. Structural behavior of n-tricosane and n-pentacosane mixtures at 20°C. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995b**, 270, 159-173.

Jouti B., Provost E., Petitjean D., Bouroukba M., Dirand M. Phase diagram of n-tricosane and n-pentacosane mixtures. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996a**, 287, 275-283.

Jouti B., Provost E., Petitjean D., Bouroukba M., Dirand M., Phase diagram of n-heneicosane and n-tricosane molecular alloys. *J. Mol. Struct.* **1996b**, 382, 49-56.

Jouti B., Bouroukba M., Balesdent D., Dirand M. Enthalpy variation of the nine solids phases of the binary molecular alloys (n-tricosane : n-pentacosane) vs. temperature. *J. Thermal Anal.* **1998**, 54, 785-802.

K

Keller A., Ungar G., Organ S.J. From alkanes to polyethylene : the onset of chain folding in polymer crystallisation. *Am. Chem. Soc.* **1989**, 30(2), 263-264.

Kilian H.G. The non-homogeneous thermodynamically antonomous and equivalent microphase. *Progr. Colloïd & Polymer. Sc.* **1986**, 72, 60-82.

Kim Y., Strauss H.L., Snyder R.G. Conformational disorder in the binary mixture n-$C_{50}H_{102}$/n-$C_{46}H_{94}$: a vibrational spectroscopic study. *J. Phys. Chem.* **1989**, 3, 85-490.

Kitajgorodskii A.I. L'empaquetage de molécules longues. *Acta. Cryst.* **1957**, 10, 802-802.

Kitajgorodskii A.I., Mniukh I.V., Nechitailo N.A. Investigation of solid solutions of some n-paraffins. *Sov. Phys. Crystallog.* **1958**, 3, 303-307.

Kitajgorodskii A.I. Calculation of conformations of organic molecules. *Tetrahedron.* **1960**, 9, 183-193.

Kniaz K. Solubility of n-docosane in n-hexane and cyclohexane. *J. Chem. Eng. Data.* **1991**, 36, 471-472.

Kravchenko V. The eutectics and solid solutions of paraffins. *Acta Physicochim. U.R.S.S* **1946**, 21(2), 335-344.

Ksiazczak A., Moorthi K., Nagata I. Solid-solid transition and solubility of even n-alkanes. *Fluid Phase Equilibria* **1994**, 95, 15-29.

Kobayashi M. Lattice dynamical investigation of the rotator phase of n-paraffins. *J. Chem. Phys.* **1978**, 68(1), 145-151.

Kobayashi M., Sakagami K., Tadokoro H. Effects of interlamellar forces on longitudinal acoustic modes of n-alkanes. *J. Chem. Phys.* **1983**, 78(11), 6391-6398.

L

Larsen B.L., Rasmussen P., Fredenslund A. A modified Unifac group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, 26, 2274-2286.

Laux H., Butz T., Meyer G., Matthäi M., Hildebrand G. Thermodynamic functions of the solid-liquid transition of hydrocarbons mixtures. *Pet. Sci. and Tech.* **1999**, 17(9-10), 897-913.

Le Roux J.H. Fischer-Tropsch waxes I. An infra-red method for the determination of cristallinity. *J. Appl. Chem.* **1969a**, 19, 39-42.

Le Roux J.H. Fischer-Tropsch waxes II. Cristallinity and physical properties. *J. Appl. Chem.* **1969b**, 19, 86-88.

Lide D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 76th Edition, *CRC Press*, **1995-1996.**

Lira-Galeana C., Firoozabadi A., Prausnitz J.M. Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures. *AIChE J.* **1996**, 42, 239-247.

Luria M., Benson S.W. Heat capacities of liquid hydrocarbons, estimation of heat capacities at constant pressure as a temperature function using additivity rules. *J. Chem. Eng. Data.* **1977**, 22(1), 90-100.

Lüth H., Nyburg S.C., Robinson P.M., Scott H.G. Crystallographic and calorimetric phase studies of the n-eicosane, $C_{20}H_{42}$: n-docosane, $C_{22}H_{46}$ system. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1974, 27, 337-357.

M

Madsen H.E.L., Boistelle R. Solubility of long-chain n-paraffins in pentane and heptane. *J. Crystal Growth* **1976**, Paper 5/1466, 1078-1081.

Madsen H.E.L., Boistelle R. Solubility of octacosane and hexatriacontane in different n-alkane solvents. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1979**, 75, 1254-1258.

Mahmoud R., Solimando R. Bouroukba M., Rogalski M. Solid-liquid equilibrium and excess enthalpy measurements in binary {dibenzofuran or xanthene + normal long-chain alkane} systems. *J. Chem. Eng. Data.* **2000**, 45(3), 433-436.

Maroncelli M., Ping Qi S., Strauss H.L, Snyder R.G. Nonplanar conformers and the phase behavior of solid n-alkanes. *J. Am. Chem.* **1982**, 104, 6237-6247.

Matheson R.R., Smith P. A simple thermodynamic analysis of solid-solution formation in binary systems of homologous extended-chain alkanes. *Polymer* **1985**, 26, 288-292.

Mazee W.M. Some properties of hydrocarbons having more than twenty carbon atoms. *Recueil* **1948**, 67, 197-213.

Mazee W.M. On the properties of paraffin wax in the solid state. *J. Inst. Pet.* **1949**, 35, 97-102.

Mazee W.M. Thermal Analysis of normal alkanes. *Analytica Chimica Acta* **1957**, 17, 97-106.

McClure D.W. Nature of the rotational phase transition in paraffin crystals. *J. Chem. Phys.* **1968**, 49(4), 1830-1841.

McCrorie J.W. Some physical properties of dental modelling waxes and of their main constituents. *J. of Oral Rehabilitation* **1974**, 1, 29-45.

McGann M.R., Lacks D.J. Monte Carlo simulations of the interlamellar spacing in model n-alkane crystals. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 2622-2625.

Messerly J.F., Guthrie G.B., Todd S.S., Finke H.L. Low-temperature thermal data for n-pentane, n-heptadecane and n-octadecane, revised thermodynamic functions for the n-alkanes, C_5-C_{18}. *J. Chem. Eng. Data.* **1967**, 12(3), 338-346.

Métivaud V., Rajabalee F., Cuevas-Diarte M.A., Calvet T., Mondieig D., Haget Y. The « low temperature » structural behaviour of the binary system octadecane ($C_{18}H_{38}$) + nonadecane ($C_{19}H_{40}$). Experimental equilibrium phase diagram. *An. Quim.* **1998**, 94, 396-400.

Métivaud V., Rajabalee F., Mondieig D., Haget Y., Cuevas-Diarte M.A. Solid-solid and solid-liquid equilibria in the heneicosane-docosane binary system. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 117-122.

Mirante F.I.C., Coutinho J.A.P. Cloud point prediction of fuels and fuel blends. *Fluid Phase Equilibria* **2001**, 180, 247-255.

Mnyukh Y.V. The structure of normal paraffins and of their solid solutions. *J. Struct. Chem.* **1960**, 1, 346-365.

Mnyukh Y.V. Laws of phase transformation in a series of normal paraffins. *J. Phys. Chem. Solids* **1963**, 24, 631-640.

Mukherjee P.K. Rotator-II to Rotator-I phase transition in n-alkanes. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113(10), 4472-4475.

Müller A., Saville W.B. Further X-Ray measurements on long-chain compounds (n-hydrocarbons). *J. Chem. Soc.* **1925**, 127, 599-663.

Müller A. A further x-ray investigation of long chain compounds (n-hydrocarbon). *Proc. Roy. Soc. London* **1928**, A120, 437-459

Müller A. An X-Ray investigation of normal paraffins near their melting points. *Proc. Roy. Soc.* **1930**, A127, 514-530.

Müller A., Lonsdale K. The low-temperature form of $C_{18}H_{38}$. *Acta Cryst.* **1948**, 1, 129-134.

N

Norman N., Mathisen H. The crystal structure of lower n-paraffins. I. n-Octane. *Acta Chem. Scand.* **1961a**, 15(8), 1747-1754.

Norman N., Mathisen H. The crystal structure of lower n-paraffins. I. n-Hexane. *Acta Chem. Scand.* **1961b**, 15(8), 1755-1760.

Nouar H., Petitjean D., Bourdet J.B., Bouroukba M., Dirand M. Diagram of the n-tricosane- n-tetracosane mixtures : corrections. *Thermochim. Acta* **1997a**, 293, 87-92.

Nouar H., Petitjean D., Bourdet J.B., Bouroukba M., Dirand M. Structural evolutions of n-docosane and n-tricosane mixtures at room temperature. *J. Mol. Struct.* **1997b**, 415, 277-284.

Nouar H., Petitjean D., Bouroukba M., Dirand M. Ternary mixtures of n-docosane, n-tricosane and n-tetracosane. *Revue de l'institut français du pétrole* **1998a**, 53, 21-26.

Nouar H., Bouroukba M., Petitjean D., Dirand M. Binary phase diagram of the system : n-docosane-n-tricosane. *J. Mol. Struct.* **1998b**, 443, 197-204.

Nouar H., Bouroukba M., Petitjean D., Dirand M. Ternary phase diagram n-docosane : n-tricosane : n-tetracosane molecular alloys at 293 K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1998c**, 309, 273-282.

Nouar H., Petitjean D., Bouroukba M., Dirand M. Isothermal sections of ternary mixtures : n-docosane + n-tricosane + n-tetracosane. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1999**, 326, 381-394.

Nozaki K., Higashitani N., Yamamoto T., Hara T. Solid-solid phase transitions in n-alkanes $C_{23}H_{48}$ and $C_{25}H_{52}$: X-Ray powder diffraction study on new layer stacking in phase V. *J. Chem. Phys.* **1995**, 103(13), 5762-5766.

Nyburg S.C., Lüth H. n-Octadecane : a correction and refinement of the structure given by Hayashida. *Acta Cryst.* **1972**, B28, 2992-2995.

Nyburg S.C., Potworowski J.A. Prediction of units cells and atomic coordinates for the n-alkanes. *Acta Cryst.* **1973**, B29, 347-352.

Nyburg S.C., Pickard F.M., Norman N. X-ray powder diagrams of certain n-alkanes : corrigenda and extension. *Acta Cryst.* **1976**, B32, 2289-2293.

O

Ohlberg S.M. The stable crystal structures of pures n-paraffins containing an even number of carbon atoms in the range C_{20} to C_{36}. *J. Chem. Phys.* **1959**, 63, 248-250.

Olf P., Peterlin A. NMR study of molecular motion in oriented long-chain alkanes. III. Oriented n-$C_{32}H_{66}$. *J. Polym. Sci.* **1970**, 8, 791-797.

P

Palatnik L.S., Landau A.I. Phase equilibria in multicomposent system. *Holt, Rhinart and Wiston*, New-York, **1964**.

Parks G.S., Todd S.S. Heats of fusion of some paraffin hydrocarbons, industrial and engineering chemistry. *Ind. Eng. Chem.* **1929**, 21, 1235-1237.

Parks G.S., Huffman H.M., Thomas S.B. Thermal data on organic compounds.VI.The heat capacities, entropies and free energies of some saturated, non-benzenoïd hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, 52, 1032-1041.

Parks G.S., Moore G.E., Renquist M.L., Naylor B.F., McClaine L.A., Fujii P.S., Hatton J.A. Thermal data on organic compounds. XXV. Some heat capacity, entropy and free energy for nine hydrocarbons of high molecular weight. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 3386-3389.

Pauly J., Dauphin C., Daridon J.L. Liquid-solid equilibria in a decane + multi-paraffins system. *Fluid Phase Equilibria* **1998**, 149, 191-207.

Paunovic I., Mehrotra A.K. Liquid-solid phase transformation of $C_{16}H_{34}$, $C_{28}H_{58}$ and $C_{41}H_{84}$ and their binary and ternary mixtures. *Thermochim. Acta* **2000**, 356, 27-38.

Pedersen K.S., Skovborg P., Ronningsen H.P. Wax precipitation from north sea crude oils. 4. Thermodynamic modelling. *Energy & Fuels* **1991**, 5, 924-932.

Petitjean D., Pierre M., Goghomu P., Bouroukba M., Dirand M. Structural evolution of molecular alloys : n-pentacontane (n-$C_{50}H_{102}$)-n-pentacosane (n-$C_{25}H_{52}$) ; n-pentacontane (n-$C_{50}H_{102}$)-n-tricosane (n-$C_{23}H_{48}$) at room temperature. *Polymer* **2002**, 43, 345-349.

Piesczek W., Strobl G.R., Malzahn K. Packing of paraffins chains in the four stable modifications of n-tritriacontane. *Acta Cryst.* **1974**, B30, 1278-1288.

Provost E. Etude thermodynamique et structurale de deux n-alcanes lourds (n-hexacosane et n-octacosane) et de leurs mélanges dans des solvants organiques contenant sept atomes de carbone. *Thèse INPL, spécialité : Génie des Procédés* **1997**.

Provost E., Chevallier V., Bouroukba M., Dirand M., Ruffier-Meray V., Behar E. Experimental determination and representation of binary and ternary diagrams of n-hexacosane, n-octacosane and n-heptane. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **1998a**, 53(1), 27-33.

Provost E., Chevallier V., Bouroukba M., Petitjean D., Dirand M. Solubility of some n-alkanes (C_{23}, C_{25}, C_{26}, C_{28}) in heptane, methylcyclohexane, and toluene. *J. Chem. Eng. Data.* **1998b**, 43(5), 745-749.

Provost E., Balesdent D., Bouroukba M., Petitjean D., Dirand M., Ruffier-Meray V. Phase diagram of n-hexacosane and n-octacosane : experimental determination and calculation. *J. Chem. Thermodynamics* **1999**, 31, 1135-1149.

Q

Queimada A.J.N., Dauphin C., Marrucho I.S., Coutinho J.A.P. Low temperature behaviour of refined products from DSC measurements and their thermodynamical modelling. *Thermochim. Acta* **2001**, 372, 93-101.

R

Rajabalee F., Métivaud V., Mondieig D., Haget Y., Oonk H.A.J. Thermodynamic analysis of solid-solid and solid-liquid equilibria in binary systems composed of n-alkanes : application to the system tricosane ($C_{23}H_{48}$) + pentacosane ($C_{25}H_{52}$). *Chem. Mater.* **1999a**, 11, 2788-2795.

Rajabalee F., Métivaud V., Mondieg D., Haget Y., Oonk H.A.J. Structural and energetic behavior of mixed samples in the hexacosane ($C_{26}H_{54}$) / octacosane (n-$C_{28}H_{58}$) system ; solid-solid and solid-liquid equilibria. *Helv. Chim. Acta* **1999b**, 82(11), 1916-1929.

Rajabalee F., Metivaud V., Oonk H.A.J., Mondieg D., Waldner P. Perfect families of mixed crystals : the "ordered" crystalline forms of n-alkanes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 1345-1350.

Ralston A.W., Hoerr C.W., Crews L.T. Solubilities of some normal saturated aliphatic hydrocarbons. *J. Org. Chem.* **1944**, 9, 319-328.

Reddy S.R. A thermodynamic model for predicting n-paraffin crystallization in diesel fuels. *Fuel* **1986**, 65, 1647-1652.

Retief J.J., Le Roux J.H. Crystallographic investigation of a paraffinic Fisher-Tropsch wax in relation to a theory of wax structure and behaviour. *South African Journal of Science* **1983**, 79, 234-239.

Retief J.J., Engel D.W., Boonstra E.G. X-Ray powder diffractometric procedure for lattice parameter determination for long-chain molecules. *J. Appl. Cryst.* **1985a**, 18, 150-155.

Retief J.J., Engel D.W., Boonstra E.G. Lattice parameters of solid solutions of long-chain n-alkanes. *J. Appl. Cryst.* **1985b**, 18, 156-158.

Reynhardt E.C., Fenrych J., Basson I. Structures and molecular dynamics of solution-grown an dmelt-grown samples of n-hexatriacontane. *J. Phys. Condens. Matter.* **1994**, 6, 7605-7616.

Riazi M.R., Daubert T.E. Characterization parameters for petroleum fractions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, 26, 755-759.

Riazi M.R., Al-Sahhaf T.A. Physical properties of n-alkanes and n-alkylhydrocarbons : application to petroleum mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 4145-4148.

Rihani D.N., Doraiswamy L.K. Estimation of heat capacity of organic compounds from group contributions. *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1965**, 4(1), 17-21.

Rivière S. Etude de la solubilité du tricosane dans différents solvants organiques : heptane, méthylcyclohexane et toluène. Elaboration des diagrammes de phases. Rapport de DEA **1996**.

Roberts K.L., Rousseau R.W., Teja A.S. Solubility of long-chain n-alkanes in heptane between 280 and 350 K. *J. Chem. Eng. Data.* **1994**, 39, 793-795.

Roblès L., Mondieig D., Haget Y., Cuevas-Diarte M.A. Mise au point sur le comportement énergétique et cristallographique des n-alcanes. II. Série de $C_{22}H_{46}$ à $C_{27}H_{56}$. *J. Chim. Phys.* **1998**, 95, 92-111.

S

Sabour A., Bourdet J.B., Bouroukba M., Dirand M. Binary phase diagram of the alkane mixtures n-C_{23} : n-C_{24} : modifications. *Thermochim. Acta* **1995**, 249, 269-283.

Saruyama Y., Takamizawa K., Urabe Y. Detailed thermal study of the rotator phase of pure heptacosane (n-$C_{27}H_{56}$) by alternating current calorimetry. *J. Chem. Phys.* **1994**, 101(3), 2365-2371.

Schaerer A.A., Busso C.J., Smith A.E., Skinner L.B. Properties of pure normal alkanes in the C_{17} to C_{36} range. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 2017-2019.

Schaerer A.A., Baylé G.G., Mazee W.M. The phase behaviour of n-alkanes. *Rec. Trav. Chim.* **1956a**, 75, 513-528.

Schaerer A.A., Baylé G.G., Mazee W.M. Thermodynamics of n-alkanes. *Rec. Trav. Chim.* **1956b**, 75, 529-542.

Shearer H.M.M., Vand V. The crystal structure of the monoclinic form of n-hexatriacontane. *Acta Cryst.* **1956**, 9, 379-384.

Seyer W.F., Patterson R.F., Keays J.L. The density and transition points of the n-paraffin hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 179-182.

Sirota E.B., King J.R., Singer D.M., Shao H.H. Rotator phases of the normal alkanes : an X-Ray scattering study. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98(7), 5809-5824.

Sirota E.B., Singer D.M. Phase transitions among the rotator phases of the normal alkanes. *J. Chem. Phys.* **1994**, 101(12), 10873-10882.

Sirota E.B., King H.E., Shao H.H., Singer D.M. Rotator phases in mixtures of n-alkanes. *J. Chem. Phys.* **1995**, 99, 798-804.

Smith A.E. The crystal structure of the normal paraffin hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 2229-2231.

Smith A.E. The structures of stable ordered phases in mixed paraffins and their relation to the structures of pure n-paraffins. *Acta Cryst.* **1957**, 10, 802-803.

Snyder R.G., Maroncelli M., Qi S.P., Strauss H.L. Phase transitions and nonplanar conformers in crystalline n-alkanes. *Science* **1981**, 214(9), 188-190.

Snyder R.G., Maroncelli M., Strauss H.L. Distribution of gauche bonds in crystalline n-$C_{21}H_{44}$ in phase II. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 133-134.

Srivastava S.P., Handoo J., Agrawal K.M., Joshi G.C. Phase-transition studies in n-alkanes and petroleum-related waxes. A Review. *J. Phys. Chem. Solids* **1993**, 54(6), 639-670.

Srivastava S.P., Saxena A.K., Tandon R.S., Shekher V., Measurement and prediction of solubility of petroleum waxes in organic solvents, *Fuel* **1997**, 76(7), 625-630.

Srivastava S.P., Butz T., Oschmann H.J., Rahimian I. Study of the temperature and enthalpy of thermally induced phase-transitions in n-alkanes, their mixtures and Fisher-Tropsch waxes. *Pet. Sci. Tech.* **2000**, 18, 493-518.

Strobl G., Ewen B., Fisher E.W., Piesczek W. Defect structure and molecular motion in the four modifications of n-tritriacontane. I Study of defect structure in the lamellar interfaces using small angle x-ray scattering. *J. Chem. Phys.* **1974,** 61, 5257-5264.

Sullivan P.K., Weeks J. The intensity as a function of temperature of the low-angle X-ray diffraction maxima of the n-paraffins : hexatriacontane, tetratetracontane and tetranonacontane. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **1970**, 74(A), 203-214.

T

Takamizawa K., Ogawa Y., Oyama T. Thermal behavior of n-alkanes from n-$C_{32}H_{66}$ to n-$C_{80}H_{162}$, synthesized with attention paid to high purity. *Polymer J.* **1982**, 14(6), 441-456.

Teare P.W. The crystal structure of orthorhombic hexatriacontane. *Acta Cryst.* **1959**, 12, 294-300.

Thinh T.P., Duran J.L., Ramalho R.S., Kaliaguine S. Equations improve Cp predictions. *Hydrocarbon Processing* **1971**, 50(1), 98-104.

Timmermans J. Physicochemical constants of pure organic compounds. *Elsevier Publishing Company*, Amsterdam-London-New-York, **1965**, 2, 1-61.

TRC Databases for Chemistry and Engineering, Texas Engineering Experiment Station, *Texas A & M, TRC Source Database* **1998**-2.

Turner W.R. Normal alkanes, technical review, industrial and engineering chemistry. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* **1971**, 10(3), 238-260.

U

Ubbelohde A.R. Structure and thermodynamic properties of long-chain compounds. *Trans. Farad. Soc.* **1938**, 34, 282-299.

Ungar G. Structure of rotator phases in n-alkanes. *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 689-695.

Ungar G.J., Masic J. Order in the rotator phase of n-alkanes. *J. Chem. Phys.* **1985a**, 89, 1036-1042.

Ungar G., Stejny J., Keller A., Bidd I., Whiting M.C. The crystallization of ultralong normal paraffins : the onset of chain folding. *Science* **1985b**, 229, 386-389.

Ungar G., Keller A. Time-resolved synchrotron X-ray study of chain-folded crystallization of long paraffins. *Polymer* **1986**, 27, 1835-1844.

Ungar G., Zeng X. B., Spells S.J. Non-integer and mixed integer forms in long n-alkanes observed by real-time LAM spectroscopy and SAXS. *Polymer* **2000**, 41, 8775-8780.

Ungerer P., Faissat B., Leibovici C., Zhou H., Behar E., Moracchini G., Courcy J.P. High pressure-high temperature reservoir fluids : investigation of synthetic condensate gases containing a solid hydrocarbon. *Fluid Phase Equilibria* **1995**, 111, 287-311.

V

Vand V., De Boer J.H. Intermolecular forces in soap crystals. *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch* **1947**, 50(9), 991-1002.

Van Miltenburg J.C Fitting the heat capacity of liquid n-alkanes : new measurements of n-heptadecane and n-octadecane. *Thermochim. Acta* **2000**, 343, 57-62.

W

Walsh R.P., Mortimer J.V. New way to test product quality. *Hydrocarbon Processing* **1971**, 50, 153-158.

Wilson G.M. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. *J. Amer. Chem. Soc.* **1964**, 86, 127-130.

Won K.W., Thermodynamics for solid solution-liquid-vapor equilibria : wax phase formation from heavy hydrocarbon mixtures. *Fluid Phase Equilibria* **1986**, 30, 265-279.

Y

Yamamoto T., Nozaki K. Evidence of active chain diffusion in the rotator phase of n-alkanes : solid-state mixing of $C_{21}H_{44}$ and $C_{23}H_{48}$. *Polymer* **1994**, 35 (15), 3340-3342.

Yamamoto T., Nozaki K. In situ optical observation of long-range diffusion in an n-alkane crystal. *Polymer* **1995**, 36 (13), 2505-2510.

Yamamoto T., Aoki H., Miyaji S., Nozaki K. In situ optical observation of the chain diffusion in an n-alkane crystal : temperature dependence of the chain diffusivity. *Polymer* **1997,** 38, 2643-2647.

Z

Zerbi G., Magni R., Gussoni M., Moritz K.H., Bigotto A., Dirlikov S. Molecular mechanics for phase transition and melting of n-alkanes : a spectroscopic study of molecular mobility of solid n-nonadecane. *J. Chem. Phys.* **1981**, 75(7), 3175-3194.

Annexes

ANNEXE 1

Pureté des n-alcanes commerciaux

Nom	Symbole	Pureté
Octadecane	$C_{18}H_{38}$	≈ 99 %
Nonadecane	$C_{19}H_{40}$	≈ 98 %
Eïcosane	$C_{20}H_{42}$	≥ 97 %
Heneïcosane	$C_{21}H_{44}$	≥ 98 %
Docosane	$C_{22}H_{46}$	≥ 98 %
Tricosane	$C_{23}H_{48}$	≥ 98 %
Tetracosane	$C_{24}H_{50}$	≥ 99 %
Pentacosane	$C_{25}H_{52}$	≥ 98 %
Hexacosane	$C_{26}H_{54}$	≥ 99 %
Heptacosane	$C_{27}H_{56}$	≥ 98 %
Octacosane	$C_{28}H_{58}$	≥ 98 %
Nonacosane	$C_{29}H_{60}$	≥ 99,5 %
Triacontane	$C_{30}H_{62}$	≥ 98 %
Hentriacontane	$C_{31}H_{64}$	≥ 99,5 %
Dotriacontane	$C_{32}H_{66}$	≈ 98 %
Tritriacontane	$C_{33}H_{68}$	> 97 %
Tetratriacontane	$C_{34}H_{70}$	≥ 97 %
Pentatriacontane	$C_{35}H_{72}$	≥ 99,5%
Hexatriacontane	$C_{36}H_{74}$	≈ 98 %
Heptatriacontane	$C_{37}H_{76}$	≥ 99 %
Octatriacontane	$C_{38}H_{78}$	> 98 %
Hentetracontane	$C_{41}H_{84}$	≥ 99 %
Tetratetracontane	$C_{44}H_{90}$	≈ 99 %
Hexatetracontane	$C_{46}H_{94}$	≥ 98 %
Pentacontane	$C_{50}H_{102}$	≥ 97 %
Tetrapentacontane	$C_{54}H_{110}$	≈ 99 %
Hexacontane	$C_{60}H_{122}$	> 98 %

ANNEXE 2

Analyse des diffractogrammes enregistrés à température ambiante sur les pastilles des mélanges multiparaffiniques à distribution exponentielle décroissante allant du C_{22}-C_{36} au C_{14}-C_{36}

MELANGE C_{22}-C_{36}

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
$(002)_I$	1,400	1,275	34,614	69,228
$(004)_{II}$	2,250	2,125	20,771	83,086
$(004)_I$	2,700	2,575	17,143	68,573
$(006)_I$	4,000	3,875	11,397	68,381
$(008)_I$	5,225	5,100	8,664	69,314
(110)+(111)	10,850	10,725	4,139	-
(020)+(021)	12,050	11,925	3,727	-

$\bar{n}$ = 26,37

c_{II} (Å) = 83,086 c_I (Å) = 68,927
$\bar{n}_{cII}$ = 31,18 $\bar{n}_{cI}$ = 25,61

$a_{\beta'}$ (Å) = 4,986
$b_{\beta'}$ (Å) = 7,466
Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,125

MELANGE C_{21}-C_{36}

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
$(002)_I$	1,450	1,350	32,691	65,383
$(004)_{II}$	2,250	2,150	20,530	82,120
$(004)_I$	2,775	2,675	16,503	66,012
$(006)_{II}$	3,250	3,150	14,016	84,098
$(006)_I$	4,125	4,025	10,973	65,837
$(008)_I$	5,450	5,350	8,260	66,084
(110)+(111)	10,875	10,775	4,120	-
(020)+(021)	12,075	11,975	3,712	-

$\bar{n}$ = 25,53

c_{II} (Å) = 83,648 c_I (Å) = 65,974
$\bar{n}_{cII}$ = 31,33 $\bar{n}_{cI}$ = 24,45

$a_{\beta'}$ (Å) = 4,963
$b_{\beta'}$ (Å) = 7,436

Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,10

MELANGE C_{20}-C_{36}

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
$(002)_{I+III}$	1,425	1,325	33,308	66,616
$(004)_{II}$	2,200	2,100	21,019	84,074
$(004)_{III}$	2,775	2,675	16,503	66,012
$(004)_I$	2,900	2,800	15,767	63,067
$(006)_{III}$	4,125	4,025	10,973	65,837
$(006)_I$	4,300	4,200	10,516	63,098
(110)+(111)	10,85	10,75	4,129	-
(020)	11,85	11,75	3,782	-
(020)+(021)	12,05	11,95	3,720	-

$\bar{n}$ = 24,68

c_{II} (Å) = 84,074 c_I (Å) = 63,315
$\bar{n}_{cII}$ = 31,56 $\bar{n}_{cI}$ = 23,41
c_{III} (Å) = 65,942
$\bar{n}_{cIII}$ = 24,44
$a_{\beta'}$ (Å) = 4,975 $a_{\beta-RI}$ (Å) = 4,939
$b_{\beta'}$ (Å) = 7,452 $b_{\beta-RI}$ (Å) = 7,578
Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,10

MELANGE C_{19}-C_{36}

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
$(002)_{II+III}$	1,250	1,150	38,376	76,752
$(002)_{I}$	1,550	1,450	30,437	60,874
$(004)_{II}$	2,300	2,200	20,064	80,255
$(004)_{III}$	2,550	2,450	18,017	72,070
$(004)_{I}$	2,950	2,850	15,490	61,961
$(006)_{II}$	3,400	3,300	13,380	80,279
$(006)_{I}$	4,375	4,275	10,332	61,993
$(111)_{I}$	10,75	10,65	4,168	-
(110)+(111)	10,85	10,75	4,129	-
$(020)_{I}$	11,775	11,675	3,806	-
(020)+(021)	12,075	11,95	3,720	-

$\bar{n}$ = 23,82

c_{II} (Å) = 79,999 c_{I} (Å) = 61,900
$\bar{n}_{cII}$ = 29,96 $\bar{n}_{cI}$ = 22,85
c_{III} (Å) = 72,914
$\bar{n}_{cIII}$ = 27,18

$a_{\beta'}$ (Å) = 4,971 $a_{\beta-RI}$ (Å) = 4,992
$b_{\beta'}$ (Å) = 7,447 $b_{\beta-RI}$ (Å) = 7,627

Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,125

MELANGE C_{18}-C_{36}

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
$(002)_{II}$	1,175	1,075	41,053	82,106
$(002)_{III}$	1,225	1,125	39,228	78,457
$(002)_{I}$	1,625	1,525	28,941	57,881
$(004)_{II}$	2,200	2,100	21,019	84,074
$(004)_{III}$	2,425	2,325	18,986	75,942
$(004)_{I}$	3,075	2,975	14,840	59,360
$(006)_{III}$	3,550	3,450	12,799	76,793
$(006)_{I}$	4,500	4,400	10,039	60,235
$(111)_{I}$	10,750	10,650	4,168	-
(110)+(111)	10,850	10,750	4,129	-
$(020)_{I}$	11,675	11,575	3,839	-
(020)+(021)	12,050	11,950	3,720	-

$\bar{n}$ = 22,95

c_{II} (Å) = 83,667 c_{I} (Å) = 59,801
$\bar{n}_{cII}$ = 31,40 $\bar{n}_{cI}$ = 22,03
c_{III} (Å) = 76,660
$\bar{n}_{cIII}$ = 28,65

$a_{\beta'}$ (Å) = 4,971 $a_{\beta-RI}$ (Å) = 4,975
$b_{\beta'}$ (Å) = 7,447 $b_{\beta-RI}$ (Å) = 7,693

Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,10

MELANGE C_{17}-C_{36}

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
$(002)_{II}$	1,200	1,075	41,053	82,106
$(002)_{III}$	1,350	1,225	36,027	72,053
$(002)_{I}$	1,650	1,525	28,941	57,881
$(004)_{II}$	2,200	2,075	21,272	85,087
$(004)_{III}$	2,525	2,400	18,393	73,570
$(004)_{I}$	3,150	3,025	14,595	58,380
$(006)_{III}$	3,700	3,575	12,352	74,111
$(008)_{II}$	4,200	4,075	10,838	86,707
$(006)_{I}$	4,600	4,475	9,871	59,228
(110)+(111)	10,90	10,775	4,120	-
$(020)_{I}$	11,450	11,325	3,922	-
(020)+(021)	12,100	11,975	3,712	-

$\bar{n}$ = 22,06

c_{II} (Å) = 86,147 c_{I} (Å) = 58,881
$\bar{n}_{cII}$ = 32,38 $\bar{n}_{cI}$ = 21,66
c_{III} (Å) = 73,803
$\bar{n}_{cIII}$ = 27,53

$a_{\beta'}$ (Å) = 4,959 $a_{\beta-RI}$ (Å) = 4,853
$b_{\beta'}$ (Å) = 7,432 $b_{\beta-RI}$ (Å) = 7,862

Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,125

MELANGE C_{16}-C_{36}

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
$(002)_{II}$	1,175	1,025	42,030	84,060
$(002)_{III}$	1,300	1,150	37,559	75,119
$(002)_{I}$	1,700	1,550	28,022	56,044
$(004)_{II}$	2,275	2,125	20,530	82,120
$(004)_{III}$	2,500	2,350	18,586	74,344
$(004)_{I}$	3,225	3,075	14,242	56,969
$(006)_{III}$	3,675	3,525	12,439	74,632
(110)+(111)	11,000	10,85	4,082	-
(020)+(021)	12,125	11,975	3,704	-

$\bar{n}$ = 21,16

c_{II} (Å) = 82,494 c_{I} (Å) = 56,778
$\bar{n}_{cII}$ = 30,94 $\bar{n}_{cI}$ = 20,84
c_{III} (Å) = 74,585
$\bar{n}_{cIII}$ = 27,84

a $_{\beta'}$ (Å) = 4,899
b $_{\beta'}$ (Å) = 7,417
Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,125

MELANGE C_{15}-C_{36}

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
$(002)_{II}$	1,200	1,100	40,120	80,240
$(002)_{III}$	1,300	1,175	37,559	75,119
$(002)_{I}$	1,675	1,550	28,474	56,948
$(004)_{II}$	2,150	2,025	21,797	87,187
$(004)_{III}$	2,500	2,375	18,586	74,344
$(004)_{I}$	3,175	3,050	14,475	57,902
$(006)_{III}$	3,700	3,575	12,352	74,111
(110)+(111)	10,85	10,725	4,139	-
(020)+(021)	12,05	11,925	3,727	-

$\bar{n}$ = 20,26

c_{I} (Å) = 85,605 c_{I} (Å) = 57,504
$\bar{n}_{cII}$ = 32,17 $\bar{n}_{cI}$ = 21,12
c_{III} (Å) = 74,248
$\bar{n}_{cIII}$ = 27,70

a $_{\beta'}$ (Å) = 4,983
b $_{\beta'}$ (Å) = 7,463
Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,10

MELANGE C_{14}-C_{36}

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
$(002)_{II}$	1,225	1,100	40,120	80,240
$(002)_{III}$	1,350	1,225	36,027	72,053
$(002)_{I}$	1,600	1,475	29,921	59,843
$(004)_{II}$	2,200	2,075	21,272	85,087
$(004)_{III}$	2,600	2,475	17,836	71,342
$(004)_{I}$	3,050	2,925	15,093	60,374
$(006)_{III}$	3,850	3,725	11,855	71,131
$(008)_{II}$	4,150	4,025	10,973	87,782
$(006)_{I}$	4,475	4,350	10,154	60,926
(110)+(111)	10,875	10,750	4,129	-
(020)+(021)	12,075	11,950	3,720	-

$\bar{n}$ = 19,34

c_{II} (Å) = 86,828 c_{I} (Å) = 60,685
$\bar{n}_{cII}$ = 32,65 $\bar{n}_{cI}$ = 22,37
c_{III} (Å) = 71,256
$\bar{n}_{cIII}$ = 26,53

a $_{\beta'}$ (Å) = 4,971
b $_{\beta'}$ (Å) = 7,448
Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,125

ANNEXE 3

Analyse des diffractogrammes enregistrés à température ambiante sur les pastilles des mélanges multiparaffiniques à distribution exponentielle décroissante allant du ternaire $C_{22}/C_{23}/C_{24}$ au C_{22}-C_{36}

MELANGE $C_{22}/C_{23}/C_{24}$

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
(002)	1,575	1,475	29,921	59,843
(004)	3,025	2,925	15,093	60,374
(006)	4,400	4,300	10,272	61,633
(008)	5,800	5,700	7,755	62,038
(0010)	7,225	7,125	6,210	62,096
(0012)	8,650	8,550	5,181	62,166
(0014)	10,050	9,950	4,457	62,405
(110)+(111)	10,950	10,850	4,092	-
(0016)	11,500	11,400	3,897	-
(020)+(021)	12,225	12,125	3,667	-

$\bar{n}$ = 22,90

c (Å) = 61,410
$\bar{n}_c$ = 22,66

a (Å) = 4,942
b (Å) = 7,347
Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,10

MELANGE $C_{23}/C_{24}/C_{25}$

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
(002)	1,500	1,425	30,971	61,942
(004)	2,875	2,800	15,767	63,067
(006)	4,225	4,150	10,643	63,857
(008)	5,600	5,525	8,000	63,997
(0010)	7,000	6,925	6,388	63,880
(0012)	8,325	8,250	5,368	64,410
(0014)	9,700	9,625	4,606	64,491
(110)+(111)	10,900	10,825	4,101	-
(020)+(021)	12,100	12,025	3,697	-

$\bar{n}$ = 23,90

c (Å) = 63,505
$\bar{n}_c$ = 23,48

a (Å) = 4,940
b (Å) = 7,406
Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,075

MELANGE $C_{24}/C_{25}/C_{26}$

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
(002)	1,400	1,350	32,691	65,383
(004)	2,700	2,650	16,658	66,634
(006)	4,000	3,950	11,181	67,085
(008)	5,300	5,250	8,417	67,339
(0010)	6,625	6,575	6,726	67,264
(0012)	7,950	7,900	5,604	67,245
(0014)	9,250	9,200	4,817	67,443
(110)+(111)	10,850	10,800	4,110	-
(020)+(021)	12,050	12,000	3,704	-

$\bar{n}$ = 24,90

c (Å) = 66,790
$\bar{n}_c$ = 24,77

a (Å) = 4,950
b (Å) = 7,420
Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,050

MELANGE $C_{21}/C_{22}/C_{23}/C_{24}$

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
(002)	1,500	1,475	29,921	59,843
(004)	2,975	2,950	14,966	59,863
(006)	4,400	4,375	10,096	60,579
(008)	5,850	5,825	7,589	60,711
(0010)	7,300	7,275	6,082	60,822
(0012)	8,700	8,675	5,106	61,277
(0014)	10,325	10,300	4,308	-
(110)+(111)	10,800	10,775	4,120	-
(020)+(021)	12,050	12,025	3,697	-

$\bar{n}$ = 22,31

c (Å) = 60,495
$\bar{n}_c$ = 22,30

a (Å) = 4,974
b (Å) = 7,408
Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,025

MELANGE $C_{22}/C_{23}/C_{24}/C_{25}$

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
(002)	1,500	1,450	30,437	60,874
(004)	2,900	2,850	15,490	61,961
(006)	4,275	4,225	10,454	62,726
(008)	5,675	5,625	7,858	62,862
(0010)	7,050	7,000	6,320	63,199
(0012)	8,450	8,400	5,272	63,268
(0014)	9,825	9,775	4,536	63,511
(110)+(111)	10,800	10,750	4,129	-
(020)+(021)	12,025	11,975	3,712	-

$\bar{n}$ = 23,31

c (Å) = 62,736
$\bar{n}_c$ = 23,18

a (Å) = 4,980
b (Å) = 7,437
Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,050

MELANGE $C_{21}/C_{22}/C_{23}/C_{24}/C_{25}$

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
(002)	1,500	1,400	31,524	63,048
(004)	2,900	2,800	15,767	63,067
(006)	4,325	4,225	10,454	62,726
(008)	5,750	5,650	7,823	62,585
(0010)	7,200	7,100	6,231	62,313
(110)+(111)	10,850	10,750	4,129	-
(020)+(021)	12,100	12,000	3,704	-

$\bar{n}$ = 22,70

c (Å) = 61,357
$\bar{n}_c$ = 22,64

a (Å) = 4,985
b (Å) = 7,422
Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,010

MELANGE $C_{22}/C_{23}/C_{24}/C_{25}/C_{26}$

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
(002)	1,475	1,400	31,524	63,048
(004)	2,825	2,750	16,053	64,213
(006)	4,175	4,100	10,772	64,634
(008)	5,525	5,450	8,109	64,875
(0010)	6,875	6,800	6,505	65,048
(0012)	8,225	8,150	5,433	65,195
(0014)	9,575	9,500	4,667	65,331
(110)+(111)	10,850	10,775	4,120	-
(020)+(021)	12,050	11,975	3,712	-

$\bar{n}$ = 23,70

c (Å) = 64,368
$\bar{n}_c$ = 23,82

a (Å) = 4,963
b (Å) = 7,435
Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,075

MELANGE C_{22}-C_{27}

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
(002)	1,450	1,400	31,524	63,048
(004)	2,800	2,750	16,053	64,213
(006)	4,150	4,100	10,772	64,634
(008)	5,450	5,400	8,184	65,473
(0010)	6,825	6,775	6,529	65,287
(110)+(111)	10,850	10,800	4,110	-
(020)+(021)	12,050	12,000	3,704	-

$\bar{n}$ = 24,10

c (Å) = 64,428
$\bar{n}_c$ = 23,84

a (Å) = 4,951
b (Å) = 7,421
Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,050

MELANGE C_{22}-C_{28}

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
(002)	1,450	1,400	31,524	63,048
(004)	2,750	2,700	16,350	65,401
(006)	4,050	4,000	11,041	66,248
(008)	5,350	5,300	8,338	66,705
(0010)	6,650	6,600	6,701	67,011
(0012)	7,950	7,900	5,604	67,245
(110)+(111)	10,825	10,775	4,120	-
(020)+(021)	12,025	11,975	3,7124	-

$\bar{n}$ = 24,40

c (Å) = 66,267
$\bar{n}_c$ = 24,57

a (Å) = 4,962
b (Å) = 7,436
Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,050

MELANGE C_{22}-C_{29}

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
(002)	1,450	1,375	32,097	64,194
(004)	2,700	2,625	16,350	65,401
(006)	4,025	3,950	10,973	65,837
(008)	5,300	5,225	8,338	66,705
(0012)	7,900	7,825	5,604	67,245
(110)+(111)	10,825	10,750	4,101	-
(020)+(021)	12,050	11,975	3,689	-

$\bar{n}$ = 24,72

c (Å) = 66,659
$\bar{n}_c$ = 24,72

a (Å) = 4,943
b (Å) = 7,390
Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,075

MELANGE C_{22}-C_{30}

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
(002)	1,500	1,450	30,437	60,874
(004)	2,700	2,650	16,658	66,634
(006)	3,950	3,900	11,324	67,944
(110)+(111)	10,900	10,850	4,092	-
(020)+(021)	12,075	12,025	3,697	-

$\bar{n}$ = 25,01

c (Å) = 67,834
$\bar{n}_c$ = 25,18
a (Å) = 4,922
b (Å) = 7,405
Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,05

MELANGE C_{22}-C_{31}

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
(002)	1,500	1,450	30,437	60,874
(004)	2,700	2,650	16,658	66,634
(006)	3,900	3,850	11,471	68,825
(110)+(111)	10,900	10,850	4,092	-
(020)+(021)	12,100	12,050	3,689	-

$\bar{n}$ = 25,28

c (Å) = 68,436
$\bar{n}_c$ = 25,42
a (Å) = 4,926
b (Å) = 7,389
Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,05

MELANGE C_{22}-C_{32}

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
(002)	1,450	1,400	31,524	63,048
(004)	2,650	2,600	16,979	67,914
(006)	3,850	3,800	11,621	69,729
(110)+(111)	10,900	10,850	4,092	-
(020)+(021)	12,100	12,050	3,689	-

$\bar{n}$ = 25,54

c (Å) = 69,703
$\bar{n}_c$ = 25,92
a (Å) = 4,926
b (Å) = 7,389
Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,05

MELANGE C_{22}-C_{33}

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
(002)	1,425	1,375	32,097	64,194
(004)	2,700	2,650	16,658	66,634
(006)	3,950	3,900	11,324	67,944
(110)+(111)	10,900	10,850	4,092	-
(020)+(021)	12,100	12,050	3,689	-

$\bar{n}$ = 25,77

c (Å) = 67,268
$\bar{n}_c$ = 24,96
a (Å) = 4,927
b (Å) = 7,390
Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,05

MELANGE C_{22}-C_{34}

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
$(002)_I$	1,400	1,350	32,097	64,194
$(004)_{II}$	2,500	2,450	18,017	72,070
$(004)_I$	2,700	2,650	16,503	66,012
$(006)_I$	4,000	3,950	11,181	67,085
(110)+(111)	10,900	10,850	4,092	-
(020)+(021)	12,100	12,050	3,689	-

$\bar{n}$ = 25,99

c (Å) = 66,651 c_{II} (Å) = 72,070
$\bar{n}_{cI}$ = 24,72 $\bar{n}_{cII}$ = 26,85
a (Å) = 4,927
b (Å) = 7,390
Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,05

MELANGE C_{22}-C_{35}

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
$(002)_I$	1,450	1,400	31,524	63,048
$(004)_{II}$	2,400	2,350	18,784	75,135
$(004)_I$	2,725	2,675	16,503	66,012
$(006)_I$	4,000	3,950	11,181	67,085
(110)+(111)	10,900	10,850	4,092	-
(020)+(021)	12,100	12,050	3,689	-

$\bar{n}$ = 26,18

c_I (Å) = 67,341 c_{II} (Å) = 75,135
$\bar{n}_{cI}$ = 24,99 $\bar{n}_{cII}$ = 28,05
a (Å) = 4,927
b (Å) = 7,390
Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,05

MELANGE C_{22}-C_{36}

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
$(002)_I$	1,450	1,400	31,524	63,048
$(004)_{II}$	2,200	2,150	20,530	82,120
$(004)_I$	2,750	2,700	16,350	65,401
$(006)_I$	4,050	4,000	11,041	66,248
(110)+(111)	10,900	10,850	4,092	-
(020)+(021)	12,100	12,050	3,689	-

$\bar{n}$ = 26,37

c_I (Å) = 67,495 c_{II} (Å) = 82,120
$\bar{n}_{cI}$ = 25,05 $\bar{n}_{cII}$ = 30,80
a (Å) = 4,927
b (Å) = 7,390
Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,05

ANNEXE 4

Analyse des diffractogrammes enregistrés à température ambiante sur les pastilles des mélanges multiparaffiniques à distribution exponentielle décroissante allant du C_{22}-C_{29} au C_{15}-C_{29}

MELANGE C_{22}-C_{29}

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
$(002)_I$	1,300	1,400	31,524	63,048
$(004)_I$	2,600	2,700	16,350	65,401
$(006)_I$	3,875	3,975	11,111	66,664
$(008)_I$	5,150	5,250	8,417	67,339
(110)+(111)	10,750	10,850	4,092	-
(020)+(021)	12,000	12,100	3,674	-

$\bar{n}$ = 24,72

c (Å) = 66,706
$\bar{n}_c$ = 24,74
a (Å) = 4,936
b (Å) = 7,360
Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,10

MELANGE C_{21}-C_{29}

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
$(002)_I$	1,450	1,525	28,941	57,881
$(004)_{II}$	2,625	2,700	16,350	65,401
$(004)_I$	2,725	2,800	15,767	63,067
$(006)_I$	4,075	4,150	10,643	63,857
$(008)_I$	5,400	5,475	8,072	64,579
(110)+(111)	10,750	10,825	4,101	-
(020)+(021)	12,050	12,125	3,667	-

$\bar{n}$ = 24,01

c_I (Å) = 64,612 c_{II} (Å) = 65,401
$\bar{n}_{cI}$ = 23,61 $\bar{n}_{cII}$ = 24,23

a $_{\beta'}$ (Å) = 4,957
b $_{\beta'}$ (Å) = 7,345
Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,075

MELANGE C_{20}-C_{29}

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
$(002)_I$	1,400	1,500	29,423	58,846
$(004)_{II}$	2,600	2,700	16,350	65,401
$(004)_I$	2,800	2,900	15,223	60,894
$(006)_{II}$	3,900	4,000	11,041	66,248
$(006)_I$	4,175	4,275	10,332	61,993
$(008)_{II}$	5,175	5,275	8,378	67,020
$(008)_I$	5,550	5,650	7,823	62,585
(110)+(111)	10,650	10,750	4,129	-
$(020)_I$	11,625	11,725	3,790	-
(020)+(021)	11,900	12,000	3,704	-

$\bar{n}$ = 23,28

c_I (Å) = 62,033 c_{II} (Å) = 66,548
$\bar{n}_{cI}$ = 22,90 $\bar{n}_{cII}$ = 24,68

a $_{\beta'}$ (Å) = 4,984
b $_{\beta'}$ (Å) = 7,420
a $_{\beta-RI}$ (Å) = 4,905
b $_{\beta-RI}$ (Å) = 7,594

Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,10

MELANGE C_{19}-C_{29}

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
$(002)_{II}$	1,300	1,375	32,097	64,194
$(002)_{I}$	1,500	1,575	28,022	56,044
$(004)_{II}$	2,500	2,575	17,143	68,573
$(004)_{I}$	2,900	2,975	14,840	59,360
$(006)_{II}$	3,700	3,775	11,698	70,190
$(006)_{I}$	4,300	4,375	10,096	60,579
$(008)_{II}$	4,950	5,025	8,793	70,344
(110)+(111)	10,700	10,775	4,120	-
$(020)_{I}$	11,575	11,650	3,814	-
(020)+(021)	11,900	11,975	3,712	-

$\bar{n}$ = 22,54

c_I (Å) = 59,143 c_{II} (Å) = 69,810
$\bar{n}_{cI}$ = 21,87 $\bar{n}_{cII}$ = 25,96

a $_{\beta'}$ (Å) = 4,961
b $_{\beta'}$ (Å) = 7,435
a $_{\beta-RI}$ (Å) = 4,874
b $_{\beta-RI}$ (Å) = 7,644
Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,075

MELANGE C_{18}-C_{29}

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
$(002)_{II}$	1,300	1,425	30,971	61,942
$(002)_{I}$	1,500	1,625	27,160	54,320
$(004)_{II}$	2,500	2,625	16,817	67,268
$(004)_{I}$	2,900	3,050	14,475	57,902
$(006)_{II}$	3,700	3,825	11,546	69,274
$(006)_{I}$	4,300	4,525	9,762	58,575
$(008)_{II}$	4,950	5,025	8,793	70,346
(110)+(111)	10,700	10,975	4,046	-
$(020)_{I}$	11,575	11,225	3,957	-
(020)+(021)	11,900	12,025	3,697	-

$\bar{n}$ = 21,77

c_I (Å) = 58,032 c_{II} (Å) = 69,239
$\bar{n}_{cI}$ = 21,33 $\bar{n}_{cII}$ = 25,73

a $_{\beta'}$ (Å) = 4,688
b $_{\beta'}$ (Å) = 7,932
a $_{\beta-RI}$ (Å) = 4,842
b $_{\beta-RI}$ (Å) = 7,404
Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,125

MELANGE C_{17}-C_{29}

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
$(002)_{II}$	1,275	1,425	30,971	61,942
$(002)_{I}$	1,550	1,700	25,962	51,924
$(004)_{II}$	2,475	2,625	16,817	67,268
$(004)_{I}$	3,000	3,150	14,016	56,065
$(006)_{II}$	3,675	3,825	11,546	69,274
$(006)_{I}$	4,475	4,625	9,552	57,311
$(008)_{II}$	4,875	5,025	8,793	70,346
(110)+(111)	10,850	11,000	4,036	-
(020)+(021)	11,900	12,050	3,689	-

$\bar{n}$ = 20,99

c_I (Å) = 56,494 c_{II} (Å) = 69,239
$\bar{n}_{cI}$ = 20,73 $\bar{n}_{cII}$ = 25,73

a $_{\beta'}$ (Å) = 4,831
b $_{\beta'}$ (Å) = 7,389
Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,150

MELANGE C_{16}-C_{29}

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
$(002)_{II}$	1,275	1,450	30,437	60,874
$(002)_{I}$	1,550	1,725	25,586	51,172
$(004)_{II}$	2,400	2,575	17,143	68,573
$(004)_{I}$	3,000	3,175	13,906	55,624
$(006)_{II}$	3,650	3,825	11,546	69,274
$(006)_{I}$	4,475	4,650	9,501	57,003
$(008)_{II}$	4,875	5,050	8,750	69,998
(110)+(111)	10,800	10,975	4,046	-
(020)+(021)	11,900	12,075	3,682	-

$\bar{n}$ = 20,18

c_I (Å) = 56,103 c_{II} (Å) = 69,196
$\bar{n}_{cI}$ = 20,57 $\bar{n}_{cII}$ = 25,72

$a_{\beta'}$ (Å) = 4,855
$b_{\beta'}$ (Å) = 7,374
Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,175

MELANGE C_{15}-C_{29}

indexation	θ_{lu} /°	$\theta_{corrigé}$ /°	$d_{(hkl)}$ /Å	c /Å
$(002)_{II}$	1,300	1,450	30,437	60,874
$(002)_{I}$	1,500	1,650	26,749	53,497
$(004)_{II}$	2,475	2,625	16,817	67,268
$(004)_{I}$	2,900	3,050	14,475	57,902
$(006)_{II}$	3,700	3,850	11,471	68,825
$(006)_{I}$	4,375	4,525	9,762	58,575
$(008)_{II}$	4,950	5,100	8,664	69,314
$(0010)_{II}$	6,175	6,325	6,991	69,911
(110)+(111)	10,750	10,900	4,073	-
(020)+(021)	11,900	12,050	3,689	-

$\bar{n}$ = 19,37

c_I (Å) = 57,954 c_{II} (Å) = 69,143
$\bar{n}_{cI}$ = 21,30 $\bar{n}_{cII}$ = 25,70

$a_{\beta'}$ (Å) = 4,893
$b_{\beta'}$ (Å) = 7,389
Correction (°) : $\Delta\theta_{Cu}$ = 0,150

ANNEXE 5

Valeurs moyennes des températures et des enthalpies de transition et de fusion des n-alcanes purs : Revue des données de la littérature

n_c	M	T_{fus} /K	ΔH_{fus} /J.mol^{-1}	ΔH_{fus} /J.g^{-1}	T_{o-d} /K	ΔH_{o-d} /J.mol^{-1}	ΔH_{o-d} /J.g^{-1}	$\Delta H^{O/L}$ /J.mol^{-1}	$\Delta H^{O/L}$ /J.g^{-1}
1	16,04	90,7	940	58,6				940	58,6
2	30,07	90,1	2859	95,1				2859	95,1
3	44,10	85,5	3527	80				3527	80
4	58,12	134,8	4661	80,2				4661	80,2
5	72,15	143,4	8405	116,5				8395	116,4
6	86,18	177,8	13124	152,3				13124	152,3
7	100,20	182,5	14061	140,3				14024	140
8	114,23	216,3	20707	181,3				20720	181,4
9	128,26	219,6	15465	120,6	217,2	6278	48,9	22380	174,5
10	142,28	243,5	28698	201,7				28687	201,6
11	156,31	247,7	22225	142,2	236,6	6857	43,9	32900	210,5
12	170,34	263,6	36755	215,8				36800	216
13	184,36	267,6	28485	154,5	255	7656	41,5	41992	227,8
14	198,39	279	45030	227				45027	227
15	212,42	283,1	34574	162,8	270,9	9162	43,1	50900	239,6
16	226,44	291,2	53332	235,5				53307	235,4
17	240,47	294,9	40124	166,9	283,8	10935	45,5	59452	247,2
18	254,50	301,2	61306	240,9				61574	241,9
19	268,53	304,9	45580	169,7	295,5	13750	51,2	65500	243,9
20	282,55	309,5	69730	246,8				69441	245,8
21	296,58	313,2	47697	160,8	305,6	16418	55,4	72963	246
22	310,61	316,8	48785	157,1	315,2	29020	93,4	77622	249,9
23	324,63	320,4	53127	163,7	315,6	21728	66,9	82506	254,2
24	338,66	323,6	54396	160,6	320,7	31701	93,6	88354	260,9
25	352,69	326,3	57088	161,9	320,3	26676	75,6	90670	257,1
26	366,71	329,2	59973	163,5	326	33815	92,2	97499	265,9
27	380,74	331,7	61145	160,6	326,3	26791	70,4	96650	253,8
28	394,77	334,2	65137	165	330,5	35136	89	102215	258,9
29	408,79	336,2	66107	161,7	330,8	30786	75,3	103805	253,9
30	422,82	338,2	68293	161,5	332,15	36986	87,5	108909	257,6
31	436,85	341,1			336,5				
32	450,87	342,5	75758	168	337,15	40835	90,6		
33	464,90	344,3	79496	171	340,95	31178	67,1		
34	478,93	345,6	79378	165,7	342,2	48032	100,3		
35	492,95	347,75	86346	175,2	344,2	41087	83,3		
36	506,98	348,95	87682	172,9	347	31071	61,3	134000	264,3
37	521,01	349,8			348,8				
38	535,03	351,7	133223	249	350,2			133223	249
39	549,06	352,7							
40	563,09	354	135547	240,7	353,5	14000	24,9	149547	265,6

41	577,11	354,85							
42	591,14	356,5							
43	605,17	356,95							
44	619,20	358,75	149641	241,7	357,7	18200	29,4	167841	271
45	633,22	360,15							
46	647,25	360,7	175992	272				175992	272
48	675,30	363,65							
50	703,36	365,25	162434	230,9				171100	239,7
54	759,46	368,15							
58	815,57	370,15							
60	843,62	372,45	193228	230				193228	230
61	857,65	373,45							
62	871,68	373,65							
64	899,73	375,75							
65	913,76	375,25							
69	1010,18	377,83							
70	983,89	380,05							
80	1124,16	385,15							
100	1404,70	389,65							
102	1432,75	388,9							
120	1685,23	392,15							
140	1965,77	394,15							
150	2106,04	396,4							
198	2779,32	399,8							
246	3452,61	401,8							
294	4125,90	403,6							
390	5472,47	405,2							

Valeurs moyennes des données de la littérature des températures et des enthalpies de changement de phase des n-alcanes (T_{o-d}, T_{fus} ± 0,5 K ; erreurs relatives sur les enthalpies = 5 %)

n_c		δ transition	γ transition	β transition	RI → RII	RIII → RIV
23	**T /K**	309,1			317,8	
	ΔH /J.mol^{-1}	320			320	
25	**T /K**	310,8	319,6		322	
	ΔH /J.mol^{-1}	350	350		350 ≤	
27	**T /K**	310,85	321			328,2
	ΔH /J.mol^{-1}	281	2370			
28	**T /K**					330,65
29	**T /K**	310,9	322,4			333,15
	ΔH /J.mol^{-1}	293	2594			
30	**T /K**					337,55
31	**T /K**		324,3	335,1		
33	**T /K**		327,15	338,1		
	ΔH /J.mol^{-1}		2092	4602		
37	**T /K**		330	339,6		
45	**T /K**		335,15	342,05		

Valeurs moyennes des données de la littérature des températures et des enthalpies de transition solide/solide des n-alcanes (T ± 0,5 K ; erreurs relatives sur les enthalpies = 5 %)

ANNEXE 6

Expressions dérivées du modèle du solide d'Einstein

$$Cp(T) \approx Cv(T) = 3.N.R.\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 . \frac{\exp^{\left(\frac{\theta}{T}\right)}}{(\exp^{\left(\frac{\theta}{T}\right)} - 1)^2} + a.T + b.T^2$$

Cp,Cv ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) : capacités calorifiques en phase solide à la température considérée, respectivement à pression et à volume constants ($P = P_o = 1$ atm.)

θ (K) : température d'Einstein caractéristique de la fréquence d'oscillation

N : nombre d'oscillateurs harmoniques par molécule

a (K^{-2}), b (K^{-3}) : paramètres caractéristiques de la contribution des mouvements du squelette (étirement des liaisons, torsions, flexions,...) à l'énergie thermique

T (K) : température considérée

R ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) : constante des gaz parfaits (= 8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$)

Paramètres optimisés N, θ, a et b des n-alcanes

n-alcanes	N	θ (K)	a (K^{-2})	b.10^{-4}(K^{-3})
5	120,136	1,530	0,302	10,040
6	131,877	1,831	0,353	7,423
7	140,451	2,075	0,441	4,041
8	144,164	2,371	0,467	3,602
9	149,626	2,615	0,527	3,501
10	152,504	3,042	0,526	3,590
11	157,975	3,251	0,595	3,805
12	158,626	3,62	0,601	4,200
13	161,716	3,929	0,642	5,055
14	162,496	4,328	0,646	5,158
15	165,973	4,598	0,705	5,531
16	165,539	4,907	0,719	6,028
17	167,181	5,245	0,754	7,100
18	168,461	5,533	0,781	7,183
26	169,348	7,819	1,064	10,740

ANNEXE 7

Résultats expérimentaux relatifs aux propriétés thermodynamiques des n-alcanes allant du C_{18} au C_{38} et des n-alcanes lourds C_{41}, C_{44}, C_{46}, C_{50}, C_{54}, C_{60}

Tableaux 1 à 3 :

- ⇨ **Températures de transition (ordre/ordre, ordre/désordre) et de fusion, mesurées et relevées dans la littérature**
- ⇨ **Enthalpies de transition (ordre/ordre, ordre/désordre) et de fusion, mesurées et relevées dans la littérature**
- ⇨ **Variations d'enthalpie totale des phases de basses températures jusqu'au liquide, mesurées et relevées dans la littérature**

		Fusion				Ordre / Désordre				Total	
Nc	**Masse molaire**	**T_{fus} litt. /K**	**T_{fus} exp. /K**	**ΔH_{fus} litt. /J.mol^{-1}**	**ΔH_{fus} exp. /J.mol^{-1}**	**T_{o-d} litt. /K**	**T_{o-d} exp. /K**	**ΔH_{o-d} litt. /J.mol^{-1}**	**ΔH_{o-d} exp. /J.mol^{-1}**	**$\Delta H^{O/L}$ litt. /J.mol^{-1}**	**$\Delta H^{O/L}$ exp. /J.mol^{-1}**
18	254,50	301,2	300,2	61306	61513	pas de transition solide/solide				61306	61513
19	268,53	304,9	303,7	45580	44461	295,5	294,4	13750	11767	65500	66483
20	282,55	309,5	308,7	69730	73511	pas de transition solide/solide				69730	73511
21	296,58	313,2	312,6	47697	47497	305,6	304,4	16318	16570	72962	75772
22	310,60	316,8	314,9	48785	/	315,2	314,9	29020	/	77622	80521
23	324,63	320,4	319,9	53127	52910	315,6	312,8	21728	22649	82506	86493
24	338,66	323,6	323,0	54396	57208	320,7	319,9	31701	32059	88353	94127
25	352,69	326,3	324,7	57088	58675	320,3	318,8	26676	28832	90669	96069
26	366,71	329,2	328,9	59973	61380	326	325	33815	36600	97498	101857
27	380,74	331,7	331,2	61145	68931	326,3	325,1	26791	30508	96650	107596
28	394,77	334,2	333,2	65137	63511	330,5	330,1	36503	36909	102215	103036
29	408,79	336,2	336,0	68225	67838	330,8	330,3	32707	33032	103805	106749
30	422,82	338,2	337,5	68293	69766	332,2	332,1	36986	40846	108909	118941
31	436,85	341,1	340,0	/	73338	336,5	335,2	/	36557	/	117422
32	450,87	342,5	341,9	75758	77029	337,2	338,0	40835	44239	/	126504
33	464,90	344,3	343,4	79496	80662	340,9	337,9	31178	37857	/	125843
34	478,93	345,6	345,3	79378	84525	342,2	341,1	48032	45409	/	136983
35	492,95	347,7	346,5	86346	86410	344,2	344,2	41087	44698	/	134422
36	506,98	348,9	/	87682	/	347	346,1	31071	/	134000	136070
37	521,01	349,8	/	/	/	348,8	349,0	/	/	/	141517
38	535,03	351,7	/	133223	/	350,2	349,9	/	/	133223	146525
41	577,11	354,8	/	/	/	/	354,3	/	/	/	149210
44	619,20	358,7	/	149641	/	357,7	/	18200	/	167841	167260
46	647,25	360,7	360,7	175992	156594	/	/	/	/	175992	180458
50	703,36	365,2	364,9	162434	167056	/	/	/	/	171100	191640
54	759,46	368,1	368,0	/	177175	/	/	/	/	/	216192
60	843,62	372,4	372,0	193228	204142	/	/	/	/	193228	225332

Tableau 1 : Comparaison des températures et des enthalpies de changement de phase entre les résultats expérimentaux (exp.) et les valeurs moyennes de la littérature (litt.) relatives aux n-alcanes purs : T_{fus} /K (± 0,5 K) et ΔH_{fus} /J.mol^{-1} (erreur relative : 3 %), température et enthalpie de fusion ; T_{o-d} /K (± 0,5 K) et ΔH_{o-d} /J.mol^{-1} (erreur relative : 3 %), température et enthalpie des transitions ordre/désordre ; $\Delta H^{O/L}$ (J.mol^{-1}) = $\Delta H_{o-d} + \int_{T_{o-d}}^{T_{fus}} C_{p(R)} dT + \Delta H^{D}_{Fus}$ /J.mol^{-1} (erreur relative: 3%), enthalpie totale.

	Transition γ			
	T_γ litt.	T_γ exp.	ΔH_γ litt.	ΔH_γ exp.
27	321	319,0	2370	3952
29	322,4	324,0	2594	4088
31	324,3	327,4	/	4416

	Transition β			
	T_β litt.	T_β exp.	ΔH_β litt.	ΔH_β exp.
44	/	336,2	/	7312
46	/	340,6	/	18867
50	/	333,2	/	10800
54	/	343,6	/	17041
60	/	336,2	/	10383

Tableaux 2 et 3 : Comparaison des températures et des enthalpies de transition ordre/ordre entre les résultats expérimentaux (exp.) et les valeurs moyennes de la littérature (litt.) relatives aux n-alcanes purs : $T_{\gamma,\beta}$ /K (± 0,5 K) et $\Delta H_{\gamma,\beta}$ /J.mol^{-1} (erreur relative : 3 %), température et enthalpie des transitions ordre/ordre correspondantes

ANNEXE 8

Résultats expérimentaux relatifs aux propriétés thermodynamiques des mélanges synthétiques n-aires à distribution exponentiellement décroissante des longueurs de chaîne

Tableau :

- ⇨ **Températures de transition ordre/désordre et de fusion**
- ⇨ **Enthalpies de transition ordre/désordre et de fusion**
- ⇨ **Variations d'enthalpie totale des phases de basses températures jusqu'au liquide**

Mélanges	$\overline{n}_c$	$\overline{M}$ (g.mol^{-1})	Nombre de n-alcanes	Nombre de solutions solides	Fusion			Ordre/Désordre		Total	
					ΔT_{fus} /K	ΔH^{D}_{Fus} /J.mol^{-1}	ΔH^{D}_{Fus} /J.g^{-1}	ΔT_{o-d} /K	ΔH_{o-d} /J.mol^{-1}	$\Delta H^{O/L}$ /J.mol^{-1}	$\Delta H^{O/L}$ /J.g^{-1}
C24C25	24,46	344,74	2	1	323,87-324,98	56004	162,45	313,59-316,00	22125	89255	258,91
C24C26	24,90	350,85	3	1	324,91-326,03	54254	154,64	312,62-315,08	18681	86100	245,40
C22C25	23,31	328,60	4	1	319,43-320,92	48948	148,96	302,19-304,86	12420	84553	257,31
C21C25	22,70	320,01	5	1	317,46-318,98	47143	147,32	297,25-300,62	10303	77471	242,09
C22C27	24,06	339,10	6	1	321,32-323,02	52167	155,02	302,39-306,06	11071	83633	246,53
C22C29	24,72	348,30	8	1	322,67-325,35	53697	154,17	302,83-307,98	12938	85266	244,81
C22C30	25,01	352,41	9	1	322,42-325,76	52456	148,85	302,39-307,15	12386	84437	239,60
C22C33	25,77	363,08	12	2	322,38-326,94	52639	143,79	301,81-305,99	9745	84512	232,76
C22C35	26,18	368,86	14	2	322,37-327,99	51582	139,84	301,32-306,73	13342	85931	232,96
C22C36	26,37	371,41	15	2	322,47-329,81	52147	140,40	302,25-306,03	8326	88133	237,30
C21C36	25,53	359,73	16	2	319,90-328,74	47777	132,81	297,01-300,87	7596	83460	232,01
C20C36	24,68	347,85	17	2	317,15-327,57	47231	135,78	non mesurable		–	–
C19C36	23,82	335,77	18	3	312,94-326,50	43730	130,24	non mesurable		–	–
C18C36	22,95	323,51	19	3	306,68-324,58	44178	136,56	non mesurable		–	–
C17C36	22,06	303,10	20	3	304,64-325,84	42019	138,63	non mesurable		–	–
C16C36	21,16	298,54	21	3	301,44-325,72	42396	142,01	non mesurable		–	–

Grandeurs thermodynamiques expérimentales caractéristiques des mélanges synthétiques n-aires à distribution exponentiellement décroissante des longueurs de chaîne : T_{fus} /K (± 0,5 K) et ΔH^{D}_{Fus} /J.mol^{-1} , /J.g^{-1} (erreur relative : 3 %), température et enthalpie de fusion ; T_{o-d} /K (± 0,5 K) et ΔH_{o-d} /J.mol^{-1} (erreur relative : 3 %), température et enthalpie des transitions ordre/désordre; $\Delta H^{O/L}$ (J.mol^{-1}) = $\Delta H_{o-d} + \int_{T_{o-d}}^{T_{fus}} C_{p(R)} dT + \Delta H^{D}_{fus}$ /J.mol^{-1}, /J.g^{-1} (erreur relative: 3%), enthalpie totale.

ANNEXE 9

Résultats expérimentaux relatifs aux propriétés thermodynamiques des mélanges synthétiques n-aires à distribution gaussienne et des cires commerciales à distribution normale des longueurs de chaîne

Tableau :

- ⇨ **Températures de transition ordre/désordre et de fusion**
- ⇨ **Enthalpies de transition ordre/désordre et de fusion**
- ⇨ **Variations d'enthalpie totale des phases de basses températures jusqu'au liquide**

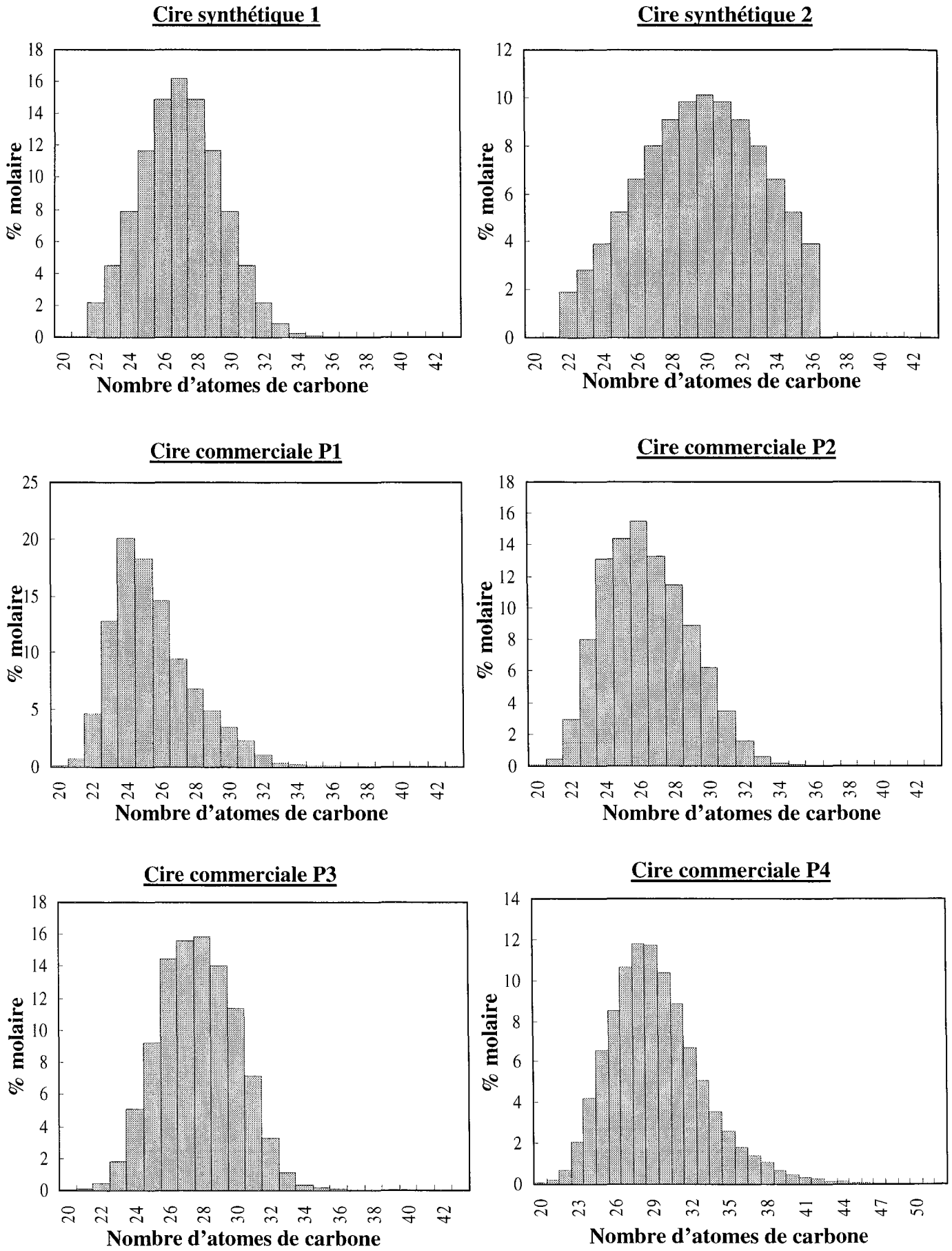
Mélanges	$\overline{n}_c$	$\overline{M}$ (g.mol^{-1})	% n-alcanes	Nombre de n-alcanes	Fusion			Ordre/Désordre			Total	
					ΔT_{fus} /K	ΔH^{D}_{Fus} /J.mol^{-1}	ΔH^{D}_{Fus} /J.g^{-1}	ΔT_{o-d} /K	ΔH_{o-d} /J.mol^{-1}	$\Delta H^{O/L}$ /J.mol^{-1}	$\Delta H^{O/L}$ /J.g^{-1}	ΔT_{fus} /K
Cire synth.1	27,09	381,52	100	15	327,68-331,38	62589	164,05	312,51-315,85	19849	52,03	93744	245,71
Cire synth.2	29,66	417,52	100	15	?-339,71	-	-	324,89- ?	-	-	102065	244,45
Cire P1	25,56	328,60	93,69	23	323,19-326,35	–	146,13	304,02-308,70	–	46,41	–	233,03
Cire P2	26,43	371,98	86,92	21	324,85-328,73	–	144,34	307,17-313,46	–	37,87	–	221,85
Cire P3	27,76	390,65	86,43	21	328,25-332,06	–	150,30	311,06-318,61	–	44,07	–	227,04
Cire P4	29,37	413,19	76,72	33	327,67-334,65	–	147,44	311,20-319,45	–	39,74	–	229,12

Grandeurs thermodynamiques expérimentales caractéristiques des mélanges synthétiques n-aires à distribution gaussienne et des mélanges commerciaux n-aires à distribution de type normal des longueurs de chaînes: T_{fus} /K (± 0,5 K) et ΔH^{D}_{fus}/J.mol^{-1} , /J.g^{-1} (erreur relative : 3 %), température et enthalpie de fusion ; T_{o-d} /K (± 0,5 K) et ΔH_{o-d} /J.mol^{-1} , /J.g^{-1} (erreur relative : 3 %), température et enthalpie des transitions ordre/désordre; $\Delta H^{O/L}$ (J.mol^{-1}) $= \Delta H_{o-d} + \int_{T_{o-d}}^{T_{fus}} C_{p(R)} dT + \Delta H^{D}_{fus}$/J.mol^{-1}, /J.g^{-1} (erreur relative: 3%), enthalpie totale.

ANNEXE 10

Compositions en n-alcanes des deux mélanges synthétiques n-aires gaussiens et des mélanges commerciaux de la société Prolabo (% molaires)

C_n	Cire synth. 1	Cire synth. 2	Cire P1	Cire P2	Cire P3	Cire P4
C_{20}	-	-	0,07	0,05	0,02	0,04
C_{21}	-	-	0,77	0,45	0,06	0,18
C_{22}	2,2	1,9	4,63	2,89	0,44	0,68
C_{23}	4,5	2,8	12,82	8,00	1,81	2,08
C_{24}	7,9	3,9	20,09	13,10	5,08	4,25
C_{25}	11,7	5,2	18,32	14,35	9,19	6,59
C_{26}	14,9	6,6	14,64	15,46	14,46	8,48
C_{27}	16,2	8	9,40	13,26	15,63	10,62
C_{28}	14,9	9,1	6,76	11,44	15,81	11,76
C_{29}	11,7	9,8	4,85	8,85	14,00	11,72
C_{30}	7,9	10,1	3,51	6,24	11,37	10,38
C_{31}	4,5	9,8	2,28	3,45	7,14	8,81
C_{32}	2,2	9,1	1,02	1,56	3,28	6,70
C_{33}	0,9	8	0,39	0,56	1,10	5,07
C_{34}	0,3	6,6	0,18	0,21	0,38	3,57
C_{35}	0,1	5,2	0,09	0,08	0,13	2,59
C_{36}	0,02	3,9	0,06	0,03	0,05	1,83
C_{37}	-	-	0,04	0,02	0,02	1,42
C_{38}	-	-	0,03	0,01	0,01	1,04
C_{39}	-	-	0,02	0,01	0,01	0,64
C_{40}	-	-	0,01	0,01	0,00	0,49
C_{41}	-	-	0,01	-	-	0,32
C_{42}	-	-	0,01	-	-	0,25
C_{43}	-	-	-	-	-	0,16
C_{44}	-	-	-	-	-	0,11
C_{45}	-	-	-	-	-	0,07
C_{46}	-	-	-	-	-	0,06
C_{47}	-	-	-	-	-	0,03
C_{48}	-	-	-	-	-	0,02
C_{49}	-	-	-	-	-	0,02
C_{50}	-	-	-	-	-	0,02
C_{51}	-	-	-	-	-	0,01
C_{52}	-	-	-	-	-	0,01
$\overline{n}_c$	27,09	29,66	25,56	26,43	27,76	29,37
$\overline{M}$	381,52	417,52	328,60	371,98	390,65	413,19
% n-alcanes	100	100	93,69	86,92	86,43	76,72



Allure de la distribution des proportions molaires en n-alcanes dans les deux mélanges synthétiques n-aires gaussiens et dans les quatre cires commerciales de la société Prolabo

Annexes TE

Techniques expérimentales

Annexes TE1 : DIFFRACTION DES RAYONS X

La radiocristallographie est l'outil par excellence de la détermination de la structure de la matière à l'échelle de la molécule et de l'atome. Son avantage réside dans le fait qu'elle permet des caractérisations assez élémentaires comme la géométrie cristalline ou beaucoup plus élaborées telle que la résolution structurale.

Cette technique expérimentale, largement utilisée dans le cadre de ce travail pour obtenir des informations complémentaires sur la nature des phases rencontrées, va ici être développée de manière générale en partant des propriétés fondamentales des rayons X et du principe de la diffraction pour aboutir aux méthodes diffractomètriques proprement dites.

1. Nature des rayons X

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques qui se distinguent par leur nature à la fois ondulatoire (caractérisées par leur longueur d'onde λ ou leur fréquence ν) et corpusculaire (constituées de photons X de masse finie). Les rayons X utilisés en radiocristallographie sont des rayons X mous, de longueur d'onde comprise entre 0,5 et 2,5 Å, longueur d'onde du même ordre de grandeur que les distances interatomiques rencontrées dans les cristaux.

2. Production des rayons X

Les rayons X sont produits lors de l'impact d'électrons, accélérés à très grande vitesse par un champ électrique, sur un cible métallique appelée **anticathode**.

Le rendement de cette production est très faible car seulement 0,1% de l'énergie incidente est transformé en rayons X ! De ce faible rendement énergétique découlent les conséquences suivantes : la nécessité d'évacuer l'énergie dissipée sous forme calorifique par une circulation continue de fluide caloporteur (l'eau en général) au sein de l'anticathode et l'obligation d'avoir une anticathode conductrice de chaleur et suffisamment réfractaire pour supporter l'échauffement.

Une installation pratique de production des rayons X se résume à un tube cathodique composé des éléments suivants :

- un **générateur** de haute tension imposant une d.d.p suffisamment élevée entre l'anode et la cathode pour accélérer les électrons et leur donner la vitesse requise au moment de l'impact
- un tube scellé sous vide où règne une pression résiduelle de 10^{-6} Pa, alimenté en continu par une circulation d'eau et renfermant une cathode et une anticathode branchées aux bornes de la haute tension du générateur. La **cathode**, source des électrons, est un filament de tungstène incandescent chauffé par effet Joule et l'**anticathode**, cible des électrons, est une plaquette métallique très pure dont la nature déterminera les propriétés des rayons X produits.

Le rayonnement émis, de nature polychromatique (association d'un spectre continu et du spectre de raies caractéristique de l'élément utilisé comme cible), peut être rendu monochromatique en intercalant sur le chemin des rayons X :

- soit un **filtre** dont la position de la discontinuité d'absorption permet de sélectionner la radiation désirée
- soit un cristal **monochromateur** qui, taillé parallèlement à des plans fortement réflecteurs, autorise le choix d'une longueur d'onde en fonction de l'angle d'incidence des rayons X (principe de la loi de Bragg). Ce cristal permet, une fois courbé par élasticité, d'obtenir non seulement un rayonnement rigoureusement monochromatique mais également focalisé, focalisation dont nous verrons l'application directe lors de l'étude des méthodes diffractomètriques.

3. Détection des rayons X

Trois types de détection des rayons diffractés sont généralement utilisés suivant la méthode expérimentale employée :

- détection **photographique** : les rayons X impressionnent une plaque photographique ou un film. En effet, le rayonnement induit une réaction photochimique en son point d'impact (transformation de l'ion Ag^+ en atome d'Ag en général) entraînant un noircissement du film et l'apparition de raies caractéristiques. Ce type de détection est employé dans les chambres de diffraction.
- détection **électrique** par comptage : des compteurs de photons X reçoivent le faisceau diffracté, le transforment en signaux électriques qui, amplifiés, sont traduits en pics par un enregistreur. Cette méthode est utilisée dans le diffractomètre de poudres. Plusieurs types de compteur sont couramment utilisés : compteur à scintillation, compteur à gaz Geiger Muller ou proportionnel, etc...
- détection **électronique** par utilisation d'un détecteur courbe dont le principe est issu des chambres à « bulles » de Charpak

Ces trois types de détection sont à la fois qualitatives et quantitatives et permettent de mesurer les angles de diffraction de Bragg pour la détermination des paramètres de la maille élémentaire et l'intensité du rayonnement diffracté, fonction de la position des atomes dans cette maille.

4. Principe de la diffraction des rayons X

Les interactions des rayons X avec la matière provoquent des phénomènes de diffusion et plus particulièrement de diffusion **cohérente** (si la longueur d'onde du rayonnement réémis par les atomes est identique à celle du rayonnement incident) dont les interférences sont responsables, si le milieu est périodique, du rayonnement diffracté.

L'origine du phénomène de diffusion cohérente provient de la vibration des électrons des atomes du cristal soumis au champ électromagnétique des rayons X , tous les atomes devenant alors des sources cohérentes de radiations de même longueur d'onde que les rayons X incidents. Du fait que chaque atome du réseau tridimensionnel diffuse un rayonnement de même longueur d'onde dirigé dans toutes les directions de l'espace à partir de la source ponctuelle qu'est l'atome, on doit s'attendre inévitablement à des phénomènes d'interférence des ondes diffusées. Ces interférences conduisent, dans certaines directions, par addition des ondes en phase, à un rayonnement suffisamment intense pour être observé : ce mécanisme de composition des ondes diffusées est appelé **diffraction**. L'intensité du rayonnement diffracté dans une direction de

l'espace s'obtient par sommation des amplitudes de toutes les ondes (ondes de Fresnel) en phase dans cette même direction (on parle alors d'**interférence constructive**), les ondes déphasées ne conduisant à aucune figure de diffraction.

Les directions de diffraction permises dans un réseau périodique sont régies par deux lois géométriques. Premièrement, pour les nœuds d'un même plan réticulaire hkl, il y a interférence constructive entre les ondes diffusées si le faisceau diffracté suit les lois de **Descartes** c'est-à-dire si les angles d'incidence et de diffraction sont égaux. Deuxièmement, il doit également y avoir accord de phase entre les ondes en provenance de différents plans réticulaires hkl équidistants. Cette condition de diffraction régie par la loi de **Bragg** (pouvant prendre d'autres formes comme la construction d'Ewald ou les conditions de Laue) s'écrit sous la forme :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = \lambda$$

avec d_{hkl}, la distance interréticulaire, θ, l'angle de diffraction et λ, la longueur d'onde du rayonnement incident.

Il y a donc diffraction du faisceau de rayons X de longueur d'onde λ par une famille de plans hkl si la différence de marche ($2.\sin\theta$) entre deux nœuds appartenant à deux plans réticulaires (hkl) distants de d est équivalent à λ.

Remarques : D'après cette relation, il sera nécessaire, dans les expériences de diffraction des rayons X, que la longueur d'onde du rayonnement incident soit du même ordre de grandeur que les distances interréticulaires d_{hkl} du cristal étudié.

Les spectres de diffraction obtenus se distinguent non seulement par les positions angulaires des raies diffractées mais également par leurs intensités. En effet, la mesure des angles de diffraction des rayons X par un cristal donne uniquement des informations sur le réseau translatoire du cristal (paramètres de réseau de la maille élémentaire). Il est alors nécessaire d'utiliser les intensités des figures de diffraction pour accéder à la position des atomes dans la maille et à la nature du motif car ce dernier influence seulement l'intensité diffractée et non les directions de diffraction.

En effet, l'**amplitude** diffractée par le cristal ou facteur de structure s'écrit sous la forme :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp 2\Pi i(hx_j + ky_j + lz_j) \quad \text{avec} \quad I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2$$

N = nombre d'atomes dans la maille élémentaire

On retrouve alors dans cette équation les paramètres liés à la nature des atomes (facteurs de diffusion atomique f_j) et à leur position dans la maille (coordonnées atomiques x_j, y_j, z_j). L'étude des extinctions systématiques des clichés de diffraction permet également de retrouver le groupe d'espace et les différents éléments de symétrie du cristal : mode de réseau, axes hélicoïdaux, plans de glissement, etc...

5. Techniques expérimentales de diffraction des rayons X

Deux montages différents ont été utilisés au cours de ce travail : le diffractomètre à compteur et la chambre Guinier De Wolff. Ces deux techniques expérimentales, toutes deux des montages

par **focalisation**, dérivent du principe de la **méthode des poudres** qui permet d'atteindre l'état structural global des échantillons polycristallins. Pourtant les différences qu'elles présentent au niveau de la conception du montage expérimental vont influencer le domaine angulaire exploité et le type d'informations recueillies au terme de l'expérience de diffraction

① **Diffractomètre à compteur** **(Theta 60 CGR)**

- Montage et techniques expérimentales

Le faisceau incident, issu d'une anticathode au cuivre, est rendu monochromatique (sélection de la radiation K_α avec $\lambda K_\alpha = 1.54051$Å) par réflexion des rayons X sur un cristal monochromateur de quartz placé à la sortie du tube. Ce cristal, du fait de sa courbure, permet d'obtenir un rayonnement focalisé. L'emploi d'un collimateur sur le trajet des rayons X autorise, par un système de fentes horizontales et verticales, le réglage de la largeur et de l'intensité du faisceau incident.

Le générateur de haute tension utilisé pour la production des rayons X délivre une tension de 50KV entre la cathode et l'anticathode et une intensité de 20mA à travers le filament.

L'échantillon est placé au centre de la platine goniométrique de manière à ce que le faisceau incident soit réfléchi à sa surface : c'est le principe d'un montage par **réflexion**. Les rayons diffractés par l'échantillon sont alors enregistrés à l'aide d'un compteur à gaz Geiger-Muller (ce dispositif de comptage des photons X repose sur le principe de la détection électrique évoquée précédemment et plus précisément sur la mesure du nombre de décharges dans un tube rempli de gaz inerte en un temps donné) puis retranscrits, par l'intermédiaire de l'enregistreur, sous la forme d'un **diffractogramme**.

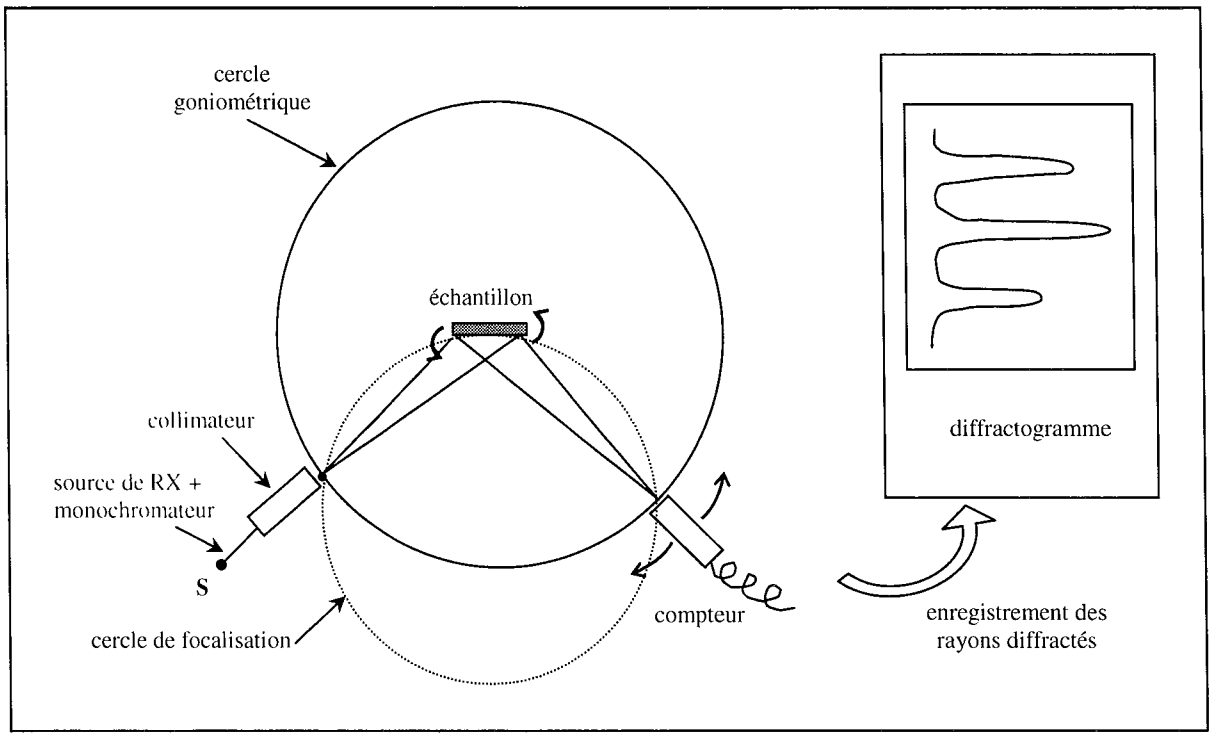


Figure 70 : Principe du diffractomètre de poudres

Le dispositif expérimental, schématisé sur la figure 70, est conçu de telle façon que le compteur décrit un cercle centré sur le porte-échantillon : le **cercle goniométrique**. L'échantillon, fixé sur son support, est tangent au cercle passant par la source de rayons X et le compteur : le **cercle de focalisation**. Le porte-échantillon tourne sur lui-même avec une vitesse angulaire moitié de celle du compteur de manière à ce que le détecteur soit toujours placé correctement pour recevoir les rayons diffractés, si la diffraction a lieu. (Principe de la loi de Descartes qui repose sur l'égalité des angles d'incidence et de diffraction)

- Exploitation des résultats

Par balayage de l'ensemble des angles θ, on détecte alors les rayons X diffractés par les différents plans réflecteurs Les diffractogrammes obtenus se présentent sous la forme d'une succession de pics dont la position angulaire permet de déterminer, par lecture directe, l'angle de diffraction θ et dont la surface est proportionnelle à l'intensité du rayonnement diffracté.

Le diffractomètre de poudres se révèle d'une grande précision pour l'exploitation des résultats : d'une part, le compteur, en limitant les diffractions parasites, élimine une grande partie du fond continu et d'autre part, l'enregistrement informatisé (quand il existe) permet d'obtenir des informations précises tant qualitatives que quantitatives.

② **Chambre Guinier De Wolff (4 Nonius)**

- Montage et techniques expérimentales

La production des rayons X incidents est identique à celle décrite pour le diffractomètre à compteur : obtention d'un rayonnement monochromatique, focalisé, de longueur d'onde $\lambda K_{\alpha}Cu$.

Dans ce montage, l'échantillon est placé à la circonférence de la chambre de diffraction et la focalisation du rayonnement n'a plus lieu après réflexion sur l'échantillon mais après traversée de celui-ci : on parle alors d'un montage par **transmission**. De ce fait, l'échantillon est déposé en fine couche sur le support de manière à limiter au maximum l'absorption du faisceau.

Le porte-échantillon se présente sous la forme d'une plaque d'aluminium très fine, perçée de quatre fenêtres : il est alors possible d'étudier simultanément quatre échantillons différents dans les mêmes conditions opératoires et d'obtenir les diagrammes de diffraction respectifs, disposés parallèlement sur un seul film, et ce en une seule expérimentation. Le porte-échantillon subit un mouvement de va et vient permettant ainsi de multiplier les orientations des microcristaux et donc le nombre de possibilités de diffraction des faisceaux X incidents.

La détection des rayons diffractés se fait par une méthode photographique déjà évoquée précédemment. En effet, le cliché de diffraction, après développement du film dans une chambre noire, est constituée d'une succession de raies parallèles, chaque raie correspondant à l'impression d'un rayon diffracté.

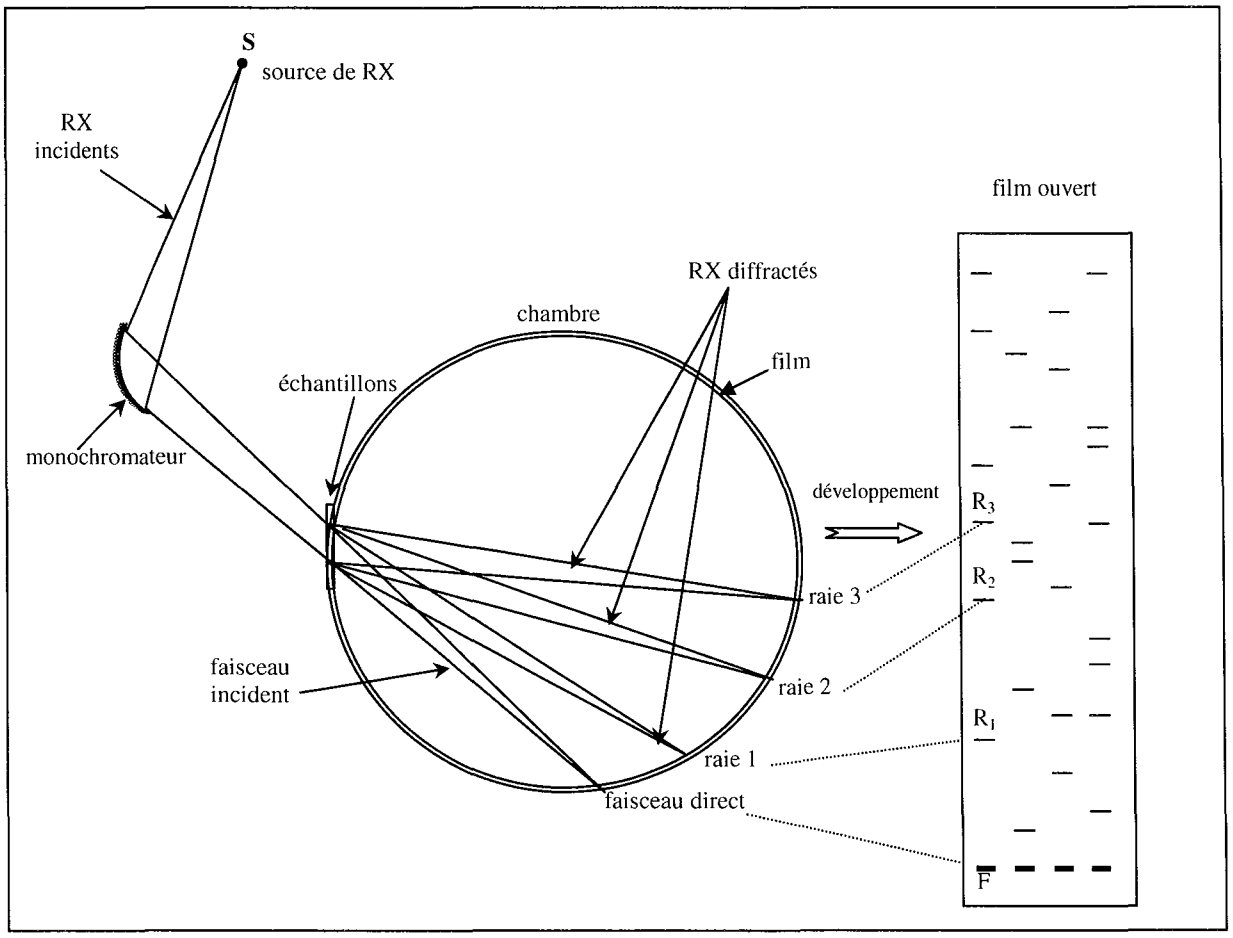


Figure 71 : Principe de la chambre Guinier De Wolff

- Exploitation des résultats

On repère sur ce film, disposé initialement sur le pourtour de la chambre cylindrique, l'impact du faisceau direct F (RX incidents) et l'impact de chaque faisceau diffracté (raies R_1, R_2,... , R_i), schématisés sur la figure 71. Les distances FR_i (en mm) mesurées sur le film sont alors directement reliées à l'angle de diffraction θ_i (en radian) par la relation suivante :

$FR_i = 4.\theta_i(rd).R$ avec R = rayon de la chambre

En transposant θ en degrés, on obtient : $\theta_i(°) = \theta_i(rd).\dfrac{360}{2.\pi} = \dfrac{FR_i.360}{8.\pi.R}$

Le rayon de la chambre étant choisi de telle sorte que sa circonférence soit égale à 360 mm ($R = 360/2\Pi$), on en déduit finalement :

$\theta_i\ (°) = FR_i\ (mm)\ /4$

Par mesure des distances entre chacune des raies et l'origine F, on peut donc aboutir à l'ensemble des angles de diffraction θ_i de la substance étudiée.

La chambre Guinier De Wolff présente plusieurs avantages qui lui confèrent une grande utilité en analyse qualitative par rayons X : d'une part, il est possible grâce à la conception de la plaque porte-échantillon de comparer directement, sur un même film, 4 clichés de diffraction; d'autre part, le mouvement de translation du porte-échantillon permet de multiplier les orientations des cristaux donc le nombre de plans en condition de diffraction et ainsi, in fine, le nombre de raies visualisables. Les raies sont alors beaucoup plus nombreuses que sur un diffractogramme classique d'où une meilleure caractérisation des principaux éléments structuraux.

Néanmoins, la diffusion importante du faisceau incident au voisinage de l'origine impressionne souvent fortement le film, générant ainsi un fond continu intense qui masque les raies aux petits angles.

6. Précision de la mesure des distances interréticulaires

La détermination précise des distances interréticulaires nécessite la minimisation des erreurs expérimentales lors de la détermination des positions des raies sur les clichés ou sur les diffractogrammes. L'origine de ces erreurs diffère suivant la technique employée.

Ainsi, pour le diffractomètre , ce sont principalement :

① le réglage du zéro du goniométre
② le décalage de la surface de l'échantillon par rapport à l'axe goniométrique, directement lié à l'épaisseur de l'échantillon
③ l'imprécision de lecture des positions de chaque raie sur le diffractogramme

Pour la chambre Guinier de Wolff, les erreurs se retrouvent au niveau de :

④ l'erreur sur le rayon du film
⑤ l'évolution de la longueur du film pendant son traitement
⑥ la largeur des raies
⑦ l'imprécision de lecture des distances de chaque raie sur les clichés

L'erreur ② sera négligée en choisissant une épaisseur d'échantillon aussi fine que possible (l'erreur sur θ étant de l'ordre de $s.\cos\theta / R$ avec s, le décalage et R, le rayon de la platine goniométrique).

L'erreur ⑥ sera minimisée en sélectionnant des grains de dimensions convenables, de l'ordre du micromètre, de manière à obtenir des raies assez fines mais non ponctuées.

Les autres erreurs expérimentales seront corrigées par l'utilisation d'un étalon interne dont les positions des raies de diffraction sont connues avec précision (l'or pour la chambre Guinier De Wolff et le cuivre pour le diffractomètre à compteur). Néanmoins, on ne pourra s'affranchir de l'imprécision de lecture sur les raies de diffraction de l'étalon. Cette erreur résiduelle est de 0,025° sur les diffractogrammes et de 0,0625° (= 0,25 mm) sur les clichés photographiques.

Annexes TE2 : CALORIMETRIE

Trois types de techniques calorimétriques ont été utilisées au cours de ce travail : la calorimétrie de mélange, en programmation discontinue de température et en programmation continue (ou linéaire) de température. Chacune de ces techniques est destinée à la mesure de données thermodynamiques spécifiques mais toutes trois reposent sur le même principe : la calorimétrie différentielle à flux thermique.

Ainsi, après quelques rappels sur les fondements et les expressions générales gouvernant la calorimétrie différentielle à flux, chaque technique expérimentale va être explicitée au niveau de l'appareillage, de l'étalonnage du calorimètre, du déroulement et de l'exploitation des mesures.

1. Généralités sur la calorimétrie

La calorimétrie est une technique destinée à mesurer la quantité d'énergie qu'un système donné échange avec l'extérieur lors d'une transformation. L'énergie échangée est de la chaleur dans le cas d'un calorimètre à flux ou peut être de nature différente comme de l'énergie électrique dans le cas du calorimètre adiabatique. La transformation mise en jeu est fonction de la technique calorimétrique employée : l'évolution vers l'équilibre d'un système hors équilibre dans la cas d'un calorimètre de mélange ou l'échange de matière avec l'extérieur dans la cas d'un calorimètre à flux de matière. La transformation peut être aussi le passage d'un état d'équilibre à un autre par changement des variables d'état du système (pression, température, avancement d'une réaction chimique ou d'une transformation du 1er ordre).

Nous travaillons dans ces dernières conditions, sur des solides à pression voisine de la pression atmosphérique de sorte que son influence pourra être négligée sur les résultats. En conséquence, les seules variables définissant notre système seront la température T (supposée uniforme dans tout le système) et l'avancement ξ de la transformation quand celle-ci a lieu (fusion, transformation allotropique, évolution vers l'équilibre...). De ce fait, tout se passe comme si nous opérions à pression constante si bien que la quantité de chaleur reçue par le système lors de la transformation est directement reliée à la variation d'enthalpie entre l'instant initial et l'instant final. Cette dernière, fonction des deux variables définies précédemment (T et ξ), s'écrit donc sous la forme :

$$dH = C_p.dT + Q_p.d\xi \qquad (1)$$

avec : C_p : capacité calorifique du système à pression constante
Q_p : chaleur latente de la transformation à pression constante
$d\xi$: variation d'avancement de la transformation

Ces techniques de calorimétrie nous permettent alors d'accéder directement aux grandeurs thermodynamiques suivantes :

- ⇨ des variations d'enthalpies en fonction de la température et par dérivation, des capacités calorifiques C_p
- ⇨ des enthalpies de transformation Q_p (fusion, transformation allotropique, mélange)
- ⇨ des températures de transformation

2. Principe et expressions de la calorimétrie à flux thermique

a. Le calorimètre Tian-Calvet

Tous les calorimètres utilisés au cours de cette étude dérivent du principe du calorimètre développé par Tian-Calvet. Celui-ci se compose d'une cellule de mesure entourée par des thermocouples, l'ensemble étant placé dans une enceinte calorimétrique bonne conductrice de la chaleur et donc de grande inertie thermique.

Lorsqu'un phénomène exothermique se produit au sein de la cellule de mesure, une fraction de la chaleur est absorbée par la cellule elle-même et une autre est dissipée sous forme de fuite, cependant la majeure partie de cette chaleur est aussitôt dispersée dans l'enceinte calorimétrique après passage au travers des thermocouples. La mesure porte alors essentiellement sur le flux de chaleur qui traverse la périphérie de la cellule et agit sur les thermocouples et la grandeur enregistrée est un débit thermique d'une quantité de chaleur par unité de temps ou **flux thermique ϕ**.

b. La calorimétrie à flux avec programmation de la température de l'enceinte

La cellule calorimétrique est l'élément central du calorimètre. A l'intérieur de celle-ci est disposé le creuset où se trouve l'échantillon à analyser. Nous l'utilisons en système fermé autorisant ainsi les échanges de chaleur avec le milieu extérieur (l'enceinte calorimétrique) mais interdisant les échanges de matière. La température T_c de cette cellule calorimétrique est supposée uniforme. Celle-ci est disposée au sein d'une enceinte maintenue également à la température uniforme T_e (à l'équilibre du calorimètre $T_c = T_e$).

Le principe du calorimètre à flux avec programmation de la température de l'enceinte est basé sur la mesure du flux thermique échangé entre la cellule et le bloc calorimétrique, lorsque la température T_e de l'enceinte varie. L'inertie de l'enceinte calorimétrique, beaucoup plus importante que celle de la cellule, a pour effet d'assurer une bonne conduction thermique entre ces deux éléments. Ainsi, lorsque la température de l'enceinte T_e est programmée, il se crée par conduction un flux thermique ϕ_e entre l'enceinte et la cellule due à la différence entre leurs températures respectives T_e et T_c.

Ce flux ϕ_e, défini par la loi de Fourier, s'écrit sous la forme :

$$\phi_e = K_c.(T_e - T_c) \qquad (2)$$

avec : ϕ_e : flux thermique échangé ($W.m^{-2}$)
K_c : coefficient de dissipation thermique ou conductance de la cellule ($W.K^{-1}.m^{-2}$)
T_e, T_c : température respectivement de l'enceinte et de la cellule (K)

Le flux thermique ϕ_e échangé entre la cellule et l'enceinte calorimétrique est mesuré par une **pile thermoélectrique** qui associe en série un nombre élevé de thermocouples pour permettre d'évaluer:

- de faibles gradients de température ($T_e - T_c$)
- le flux total ϕ_e échangé entre la cellule et l'enceinte calorimétrique à chaque instant.

La **tension électrique E** de la pile est proportionnelle au gradient de température entre l'enceinte et la cellule :

$$E = n\,\varepsilon\,(T_e - T_c) \qquad (3)$$

où : n : nombre de thermocouples constitutifs de la pile
ε : pouvoir ou sensibilité électrothermique d'un thermocouple ($V.K^{-1}$)
E : tension électrique de la pile (V)
T_e, T_c : température respectivement de l'enceinte et de la cellule (K)

En combinant les équations (2) et (3), on obtient :

$$E = n\,\varepsilon\,(T_e - T_c) = \frac{\phi_e}{K_c}\,n\,\varepsilon \qquad (4)$$

Du flux ϕ_e découle directement la quantité de chaleur dQ_e liée au passage de la chaleur depuis l'enceinte à la température T_e vers la cellule à la température T_c, à travers la pile de thermocouples, dans l'intervalle de temps dt. Celle-ci s'écrit alors sous la forme :

$$dQ_e = K_c\,(T_e - T_c)\,dt \qquad (5)$$

avec : K_c : coefficient de dissipation thermique ou conductance de la cellule ($W.K^{-1}.m^{-2}$)
T_e, T_c : température respectivement de l'enceinte et de la cellule (K)
dt : intervalle de temps (s)

Cette quantité de chaleur échangée dQ_e se décompose en une partie dQ_c absorbée par la cellule et une partie dQ_f dissipée sous forme de fuites dans le calorimètre. Nous pouvons alors écrire :

$$dQ_e = dQ_c + dQ_f \qquad (6)$$

Le terme dQ_f associé aux fuites est une fraction f de la quantité de chaleur totale dQ_e traversant le thermocouple soit : $dQ_f = f\,dQ_e$
L'expression de la quantité de chaleur dQ_c reçue par la cellule se déduit alors des relations (4), (5) et (6) définies précédemment et devient :

$$dQ_c = (1 - f)dQ_e = (1 - f)\,K_c\,(T_e - T_c)\,dt = (1 - f)\,K_c\,\frac{E}{n\varepsilon}\,dt \qquad (7)$$

En définissant la **sensibilité S** du calorimètre par : $\frac{1}{S} = (1 - f)\,\frac{K_c}{n\varepsilon}$, (8)

il vient : $$dQ_c = \frac{E}{S}\,dt \qquad (9)$$

Deux cas peuvent alors se présenter au sein de la cellule:

⇨ lorsqu'**aucun phénomène thermique** n'intervient dans la cellule, la quantité de chaleur dQ_c reçue par celle-ci fait varier sa température telle que :

$$dQ_c = \frac{E}{S}\,dt = Cp_c.dT_c \qquad (10)$$

avec : Cp_c : capacité calorifique de la cellule et de son contenu ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)
dT_c : variation de la température de la cellule (K)
S : sensibilité du calorimètre ($V.s.J^{-1}$)
E : tension électrique de la pile (V)

⇨ lorsqu'une **thermogénèse** a lieu au sein de la cellule, un terme supplémentaire de puissance thermique P_{th} liée à la transformation de l'échantillon intervient dans l'équation (10) qui devient alors :

$$dQ_c = \frac{E}{S}\,dt = Cp_c\,dT_c + P_{th}\,dt \qquad (11)$$

avec : Cp_c : capacité calorifique de la cellule et de son contenu ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)
dT_c : variation de la température de la cellule (K)
P_{th} : puissance thermique liée à la transformation au sein de la cellule (W)

Par intégration de l'expression (11), nous pouvons déterminer la quantité de chaleur totale Q_c reçue par la cellule entre les instants t_1 et t_2 :

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} \frac{E}{S}\,dt = \int_{t_1}^{t_2} Cp_c \frac{dT_c}{dt}\,dt + \int_{t_1}^{t_2} P_{th}\,dt \qquad (12)$$

Remarques : Dans le cas d'une transformation du 1er ordre, nous pouvons identifier le terme $P_{th}.dt$ au terme de chaleur latente $Q_p.d\xi$ de la relation (1). En réalité et plus spécifiquement dans notre étude, la transformation (transition allotropique ou fusion) ne se fait pas toujours rigoureusement à température constante et le terme P_{th} des relations (11) et (12) peut être considéré plutôt comme un terme de **capacité calorifique apparente** au cours de la transformation.

c. La calorimétrie différentielle à flux thermique

Le principe de cette technique consiste à mesurer la différence de flux thermiques échangés entre deux cellules et l'enceinte calorimétrique : ce dispositif a pour avantage d'éliminer l'effet des perturbations de la température de l'enceinte.

Pour nous ramener à l'appareil de mesure que nous utilisons, nous considérons le cas d'un calorimètre différentiel à flux thermique à cellules indépendantes. Ces deux cellules sont insérées dans le bloc calorimétrique, l'une servant de cellule de mesure et l'autre servant de cellule de référence. La température de l'enceinte est programmée suivant une loi de variation bien définie (méthode continue ou discontinue).

Expressions du calorimètre différentiel à flux thermique :

La cellule 1 est la cellule de mesure avec un creuset contenant l'échantillon et la cellule 2 est la cellule de référence contenant un creuset vide.

De la même façon qu'au paragraphe précédent, lorsque la température de l'enceinte est programmée, nous pouvons exprimer les quantités de chaleur respectives dQ_1 et dQ_2 reçues par les cellules 1 et 2 dans un intervalle de temps dt.

Cellule 1

La quantité de chaleur reçue par la cellule 1 s'écrit alors en appliquant les relations définies précédemment :

$$dQ_1 = (1 - f_1)\, K_{c1}\, (T_e - T_{c1})\, dt = (1 - f_1)\, K_{c1} \frac{E_1}{n\varepsilon}\, dt = \frac{E_1}{S_1}\, dt = Cp_{c1}\, dT_{c1} + P_{th1}\, dt \qquad (13)$$

Cellule 2

La quantité de chaleur reçue par la cellule 2 s'écrit de même :

$$dQ_2 = (1 - f_2)\, K_{c2}\, (T_e - T_{c2})\, dt = (1 - f_2)\, K_{c2} \frac{E_2}{n\varepsilon}\, dt = \frac{E_2}{S_2}\, dt = Cp_{c2}\, dT_{c2} \qquad (14)$$

Pour la cellule 2, le terme de puissance thermique n'existe pas car le creuset ne contient aucun échantillon susceptible de générer une thermogenèse.

En montant les deux piles **en opposition**, nous pouvons exprimer la différence de quantité de chaleur dQ mise en jeu entre les deux cellules, à partir des relations (13) et (14) :

$$dQ = dQ_1 - dQ_2 = \frac{E_1}{S_1} dt - \frac{E_2}{S_2} dt \qquad (15)$$

Si les deux cellules sont parfaitement identiques et symétriques et si nous considérons que les termes liés aux fuites f_1 et f_2 sont extrêmement faibles et quasiment équivalents : $S_1 = S_2 = S$,

il vient alors : $$dQ = dQ_1 - dQ_2 = \frac{\Delta E}{S} dt \quad \text{et} \quad \Delta E = E_1 - E_2 = n\,\varepsilon\,(T_{c1} - T_{c2}) \qquad (16)$$

avec : n : nombre de thermocouples de chacune des piles entourant les cellules
ε : sensibilité électrothermique ($V.K^{-1}$)

La grandeur ΔE représente la **force électromotrice** développée par les deux fluxmètres constitués par les deux piles thermoélectriques montées en opposition autour des deux cellules et disposées en étoile entre celles-ci et le bloc calorimétrique.

Nous avons ainsi : $$dQ = \frac{\Delta E}{S} dt = Cp_{c1}\, dT_{c1} + P_{th1}\, dt - Cp_{c2}\, dT_{c2} \qquad (17)$$

Par intégration de la relation (17), nous pouvons déterminer la différence de chaleur mise en jeu entre les deux cellules, entre les instants t_1 et t_2 :

$$Q = \frac{1}{S} \int_{t_1}^{t_2} \Delta E\, dt = \frac{A}{S} \qquad (18)$$

et $$Q = \int_{t_1}^{t_2} Cp_{c1} \frac{dT_{c1}}{dt} dt - \int_{t_1}^{t_2} Cp_{c2} \frac{dT_{c2}}{dt} dt + \int_{t_1}^{t_2} P_{th1}\, dt \qquad (19)$$

avec : ΔE : variation du signal calorimétrique entre les deux cellules et l'enceinte calorimétrique entre les instants t_1 et t_2 (V)
A : aire comprise entre la courbe enregistrée du signal calorimétrique ΔE et les axes des temps t_1 et t_2 (V.s)

Calorimètre réel

Le but de la calorimétrie est de pouvoir mesurer la quantité de chaleur mise en jeu par un échantillon et donc directement les propriétés thermodynamiques spécifiques qui lui sont associées comme les capacités calorifiques ou les variations d'enthalpie en fonction de la température.

La capacité calorifique de la cellule 1 dans la relation (19) se décompose alors en deux termes :

$$Cp_{c1} = Cp'_{c1} + Cp_E$$

avec : Cp_{c1} = capacité calorifique de la cellule 1 avec creuset et échantillon
Cp'_{c1} = capacité calorifique de la cellule 1 et du creuset vide
Cp_E = capacité calorifique de l'échantillon seul

La relation (19) se réécrit alors en deux parties :

$$Q_T = \underbrace{\left(\int_1^2 Cp'_{c1} \frac{dT_{c1}}{dt} dt - \int_1^2 Cp'_{c2} \frac{dT_{c2}}{dt} dt \right)}_{\text{Terme } Q_D \text{ relatif à la dissymétrie des 2 cellules et des 2 creusets}} + \underbrace{\left(\int_1^2 Cp_E \frac{dT_{c1}}{dt} dt + \int_1^2 P_{th1} dt \right)}_{\text{Terme } Q_E \text{ relatif à l'échantillon}} \quad (20)$$

La première partie Q_D est relative à la **dissymétrie des deux cellules** contenant les deux creusets vides car les capacités calorifiques Cp'_{c1} et Cp'_{c2} sont différentes dans la cas d'un calorimètre réel. Ce terme est estimé à l'aide d'une mesure à vide qui constitue le « blanc ».

La deuxième partie Q_E concerne la contribution de l'échantillon que nous voulons mesurer. Celle-ci se décompose également en deux termes :

- un terme caractéristique de la capacité calorifique de l'échantillon lorsqu'il ne se produit aucune transformation
- un terme relatif à la transformation au sein de la cellule où se trouve l'échantillon lorsque cette dernière a lieu.

Cette quantité de chaleur Q_E mise en jeu par l'échantillon ne peut être déterminée qu'après estimation de la contribution Q_D due à la dissymétrie des deux cellules et des deux creusets vides. Chaque expérience s'effectue donc en deux temps :

- une première mesure, le blanc, est réalisée avec les deux creusets vides afin d'obtenir la quantité de chaleur Q_D caractérisant la dissymétrie due à l'appareillage. Elle s'exprime par :

$$Q_D = \frac{1}{S} \int_1^2 \Delta E_D \, dt = \frac{A_D}{S} \quad (21)$$

avec : ΔE_D : variation du signal calorimétrique entre les deux cellules et l'enceinte calorimétrique entre les instants t_1 et t_2 (V)
A_D : aire comprise entre la courbe enregistrée du signal calorimétrique ΔE_D et les axes des temps t_1 et t_2 lors de l'expérience du blanc (V.s)

- une deuxième mesure est effectuée avec le même creuset vide dans la cellule de référence et avec le même creuset, contenant cette fois-ci l'échantillon à analyser, dans la cellule de mesure. Cet essai permet d'évaluer la quantité de chaleur totale Q_T définie par la relation (20), mise en jeu entre les deux cellules et l'enceinte entre les instants t_1 et t_2. Nous avons alors :

$$Q_T = \frac{1}{S}\int_{t_1}^{t_2} \Delta E_T \, dt = \frac{A_T}{S} \qquad (22)$$

avec : ΔE_T : variation du signal électrique entre les instants t_1 et t_2 (V)
A_T : aire comprise entre la courbe enregistrée du signal calorimétrique ΔE_T et les axes des temps t_1 et t_2 lors de l'expérience de la mesure avec l'échantillon (V.s)

En supposant que l'effet thermique dû à la dissymétrie des deux cellules et des deux creusets vides est le même pour les deux essais, nous obtenons par différence, la quantité de chaleur Q_E mise en jeu par l'échantillon. Cette quantité découle de la relation :

$$Q_E = Q_T - Q_D = \frac{1}{S}(A_T - A_D) = \frac{A_E}{S} \qquad (23)$$

avec : S : sensibilité du calorimètre ($V.s.J^{-1}$)
A_E : aire du signal calorimétrique, correspondant à la différence A_T et A_D, relative à l'échantillon seul entre les instants t_1 et t_2 (V.s)

La quantité de chaleur Q_E mise en jeu par l'échantillon est reliée à la **variation d'enthalpie** de celui-ci entre les températures T_1 et T_2 par la relation :

$$\boxed{\Delta H_{T_1}^{T_2} = Q_E \frac{M}{m} = H_{T_2}^{0} - H_{T_1}^{0}} \qquad (24)$$

où : m et M: respectivement la masse (g) et la masse molaire ($g.mol^{-1}$) de l'échantillon placé dans le creuset de mesure
$H_{T_1}^{0}$ et $H_{T_2}^{0}$: respectivement les variations d'enthalpies mesurées aux températures T_1 et T_2 référencées par rapport à la température du premier point de mesure ($J.mol^{-1}$)

Les différentes quantités mises en jeu sont illustrées sur la figure suivante :

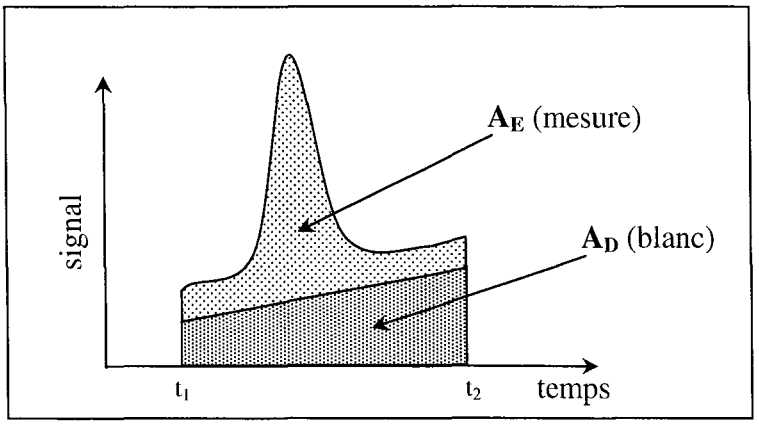


Figure 72 : Représentation des différents termes de la relation (20)

Nous avons procédé, au cours de ce travail, à des mesures calorimétriques en utilisant deux modes de programmation de la température en fonction du temps :

- une programmation **continue**
- une programmation **discontinue**, qui donne lieu à une succession de montées linéaires en température suivies de paliers isothermes

Tout essai effectué sur un échantillon en programmation continue ou discontinue de la température nécessite deux mesures successives :

- la mesure d'un « blanc », réalisée en introduisant un creuset vide dans chacune des cellules. Cet essai permet d'estimer la quantité de chaleur Q_D de la relation (20) relative à la dissymétrie des deux cellules et à la différence de capacité calorifique entre le creuset échantillon et le creuset de référence vides.
- la mesure avec l'échantillon dont découle directement la quantité de chaleur totale Q_T échangée entre les deux cellules et l'enceinte définie par la relation (20)

La différence entre ces deux mesures donne la quantité de chaleur Q_E engagée par l'échantillon.

3. Calorimétrie en programmation discontinue de température

Cette technique expérimentale est utilisée pour le suivi des **variations de capacités calorifiques** et **d'enthalpies** en fonction de la température ainsi que le calcul des **enthalpies de transition**. En effet, l'intégration du signal calorimétrique s'effectuant sur chaque saut avec retour du calorimètre à l'équilibre, les mesures calorimétriques en programmation discontinue sont très précises. Néanmoins, cette technique ne sera pas retenue pour la détermination des températures de transition car il n'y a pas possibilité de suivre la variation de la température en fonction du temps : on ne dispose, au niveau de l'exploitation des mesures, que des températures correspondant à chaque palier isotherme.

a. Appareillage et description du DSC 111

Les mesures enthalpimétriques ont été réalisées à l'aide d'un calorimètre à flux thermique Setaram DSC 111 de première génération en parcourant un domaine de température allant de la température ambiante à 400-450 K. Le calorimètre se compose essentiellement d'un capteur calorimétrique, d'un ensemble informatisé d'acquisition de données, d'un système de régulation et de programmation de la température et d'un dispositif de refroidissement ambiant et subambiant. Les composants du calorimètre sont :

- **le capteur calorimétrique**

Le capteur calorimétrique constitue le cœur du calorimètre (figure 73). A l'intérieur de l'enceinte se trouve le bloc thermostatique (2) de température programmable. L'enceinte extérieure (1) est maintenue à une température constante par une circulation d'eau (3), quelles que soient les conditions de fonctionnement du calorimètre. Cette circulation d'eau permanente sert également au refroidissement du calorimètre au terme de la manipulation. Une canalisation (4) pénètre à l'intérieur de l'enceinte dans un circuit imbriqué avec le bloc calorimétrique et permet le passage d'un gaz de refroidissement subambiant pour les expérimentations à basses températures ou d'un gaz inerte pour celles sous atmosphère inerte.

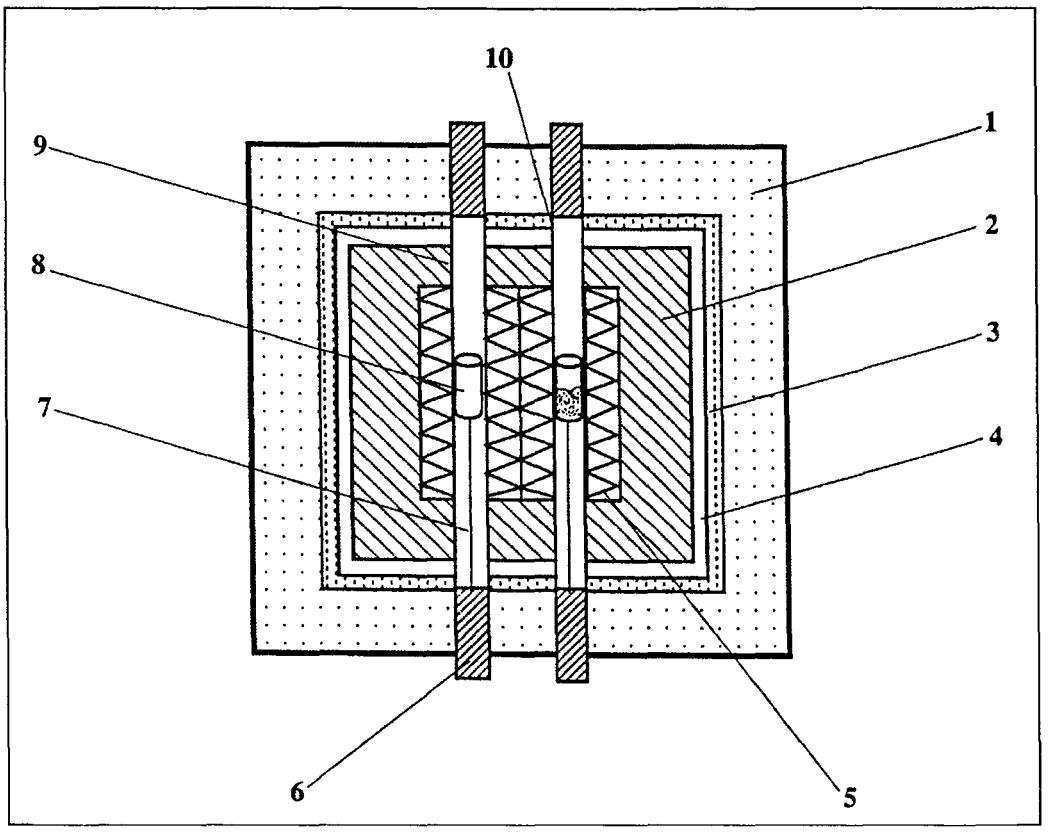


Figure 73 : Coupe transversale du capteur calorimétrique

1 – enceinte externe	6 – sas d'introduction du creuset
2 – bloc thermostatique	7 – tige en alumine
3 – circulation d'eau	8 – creuset en inox
4 – circulation de gaz	9 – cellule de référence
5 – thermocouples	10 – cellule de mesure

L'enceinte extérieure (1) et le bloc thermostatique (2) sont traversés de part en part, selon leur longueur, par deux tubes cylindriques en alumine frittée constituant les deux cellules calorimétriques (9) et (10). Les deux cellules présentent une section intérieure entièrement libre et de 7 mm de diamètre. Sur toute leur partie médiane, les deux cellules sont largement entourées par deux fluxmètres calorimétriques à thermocouples (5) montés en opposition et disposés en étoile dans deux cavités du bloc thermostatique entourant chacune des cellules. La partie utile de la zone sensible est de 10 à 12 mm de longueur et de 7 mm de diamètre : ce volume correspond aux dimensions maximales de l'échantillon à étudier.

Le capteur calorimétrique peut être maintenu en position horizontale ou verticale. Nous travaillons ici avec le capteur en position verticale pour deux raisons : afin d'assurer une bonne reproductibilité de la position du creuset échantillon entre le blanc et la mesure et afin de suivre les transformations de l'état solide à l'état liquide de nos produits.

Lorsque nous effectuons une mesure, nous utilisons deux creusets : l'un contenant l'échantillon et l'autre vide servant de référence. Les deux creusets sont introduits par le sas inférieur et maintenus dans les cellules par l'intermédiaire de deux tiges en alumine soutenues par les deux sas d'introduction des creusets. La dimension des deux tiges d'alumine est telle que le creuset se retrouve exactement dans la zone sensible de la cellule.

Les deux creusets en acier inoxydable (figure 74) sont chacun composés de :

- un corps usiné
- un bouchon tronconique qui s'appuie sur un épaulement du corps
- un joint métallique engagé entre le corps et le bouchon permettant l'isolement et l'étanchéité du creuset.

Le sertissage du creuset échantillon est effectué à l'aide d'une presse de table manuelle une fois le produit introduit dans le corps du creuset. Le volume utile des creusets après fermeture est de 150 mm^3.

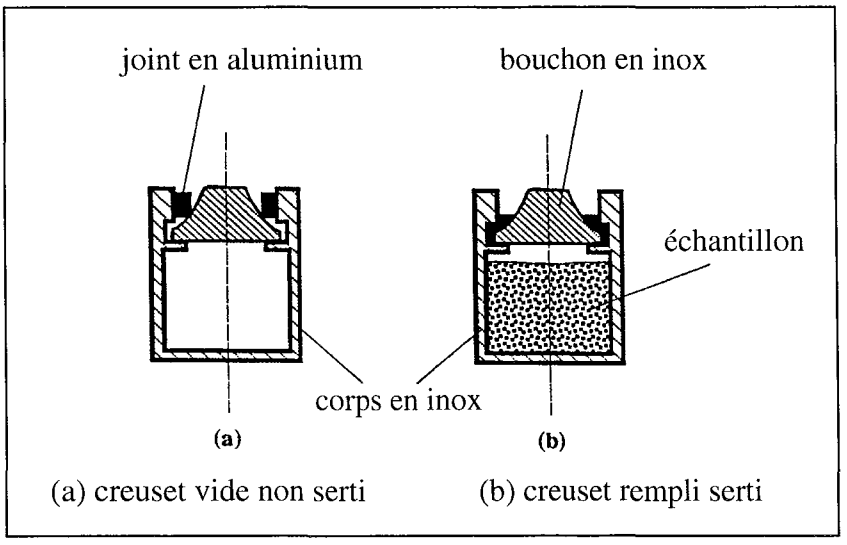


Figure 74 : Coupes transversales des creusets

- **le régulateur de température** à action « proportionnelle intégrale différentielle »

- **le programmateur de température**

Le programmateur à fonctionnement numérique autorise un choix étendu de cycles thermiques : montée continue de la température, descente continue, palier, montée discontinue avec palier. La vitesse minimale est de 1°/ H et la vitesse maximale est de 30°/ min. Dans le dispositif conçu au laboratoire, le calorimètre est asservi par un micro-ordinateur et la programmation en température est gérée automatiquement par l'ordinateur via une interface électronique.

- **l'amplificateur de mesure du signal calorimétrique**

L'amplificateur permet le choix de la sensibilité de mesure (de 25µV à 100mV pour une sortie de 1V) et le réglage du zéro du signal calorimétrique. Il reçoit du programmateur des impulsions de marquage de température qui sont ajoutées au signal calorimétrique de façon à graduer en température la courbe enregistrée.

- **le multimètre**

Le multimètre utilisé est un multimètre électronique numérique Keithley qui convertit le signal analogique provenant du calorimètre en un signal numérique.

- **Le micro-ordinateur**

L'ordinateur permet la lecture du signal calorimétrique sur le multimètre toutes les 0,75 secondes, la commande automatique de la programmation du calorimètre et l'exploitation des données thermodynamiques.

Le calorimètre peut également, si besoin, être connecté à un dispositif de refroidissement qui rend possible les mesures en dessous de la température de l'eau par une circulation continue d'air froid (azote ou air liquide).

b. Déroulement et exploitation des mesures

Les mesures de variation d'enthalpie et de capacités calorifiques en fonction de la température sont obtenues à l'aide d'une programmation discontinue de température consistant en des sauts successifs de températures définis chacun par une montée linéaire suivie d'un palier isotherme. A chaque saut correspond une variation du signal calorimétrique différentiel et une différence de chaleur dQ échangée entre l'enceinte et les deux cellules, obtenue par intégration numérique du signal par la **méthode des trapèzes**.

La figure 75 présente les profils du signal calorimétrique et de la température en fonction du temps obtenus au cours d'une mesure calorimétrique différentielle discontinue.

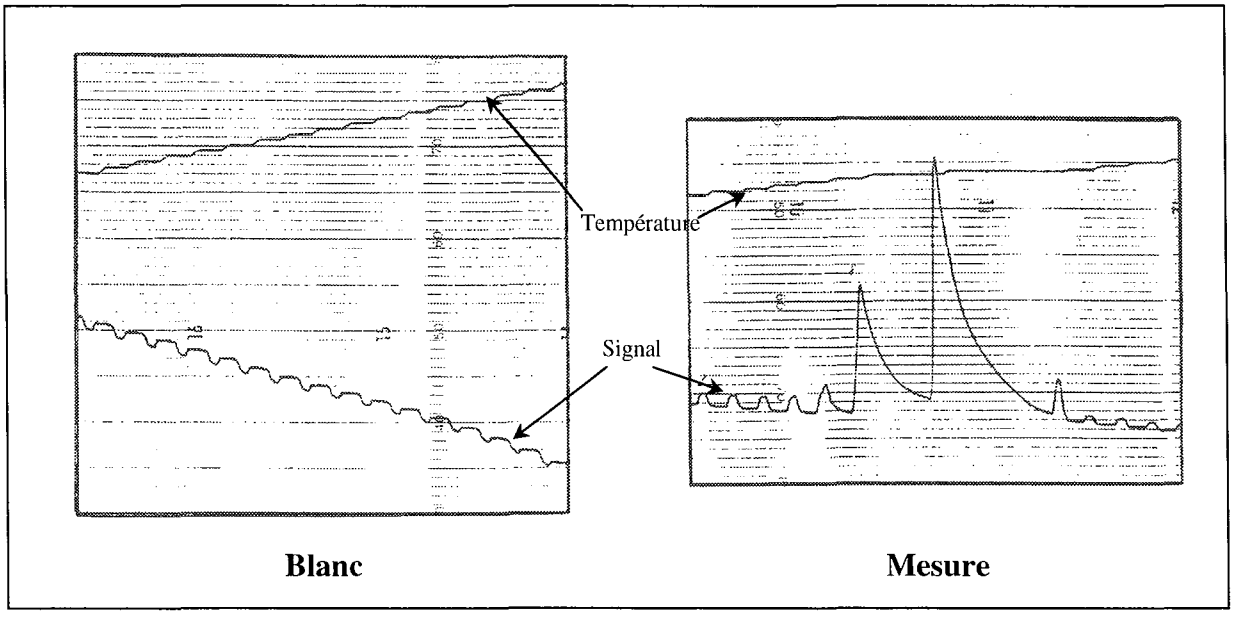


Figure 75 : Profils du signal et de la température d'une mesure en programmation discontinue

- **Mesure du blanc**

Comme nous l'avons déjà évoqué, la mesure du blanc permet de déterminer le terme Q_D. Nous programmons la manipulation à l'aide d'un logiciel où :

– le temps de montée $\mathbf{t_m}$ est de **200** secondes
– le temps de palier isotherme $\mathbf{t_p}$ est de **400** secondes

} temps préprogrammé par le constructeur

Ainsi l'aire A_D du pic est calculée sur la période $t_m + t_p$ de 600 secondes en utilisant la méthode des trapèzes avec un pas de 0,75 secondes. Ensuite, la ligne de base ΔE_i précédant le nouveau pic est acquise en effectuant un temps t_a de lecture du signal pendant 30 secondes avant la nouvelle montée en température. La figure 76 illustre le mode d'intégration du signal calorimétrique sur un saut de température.

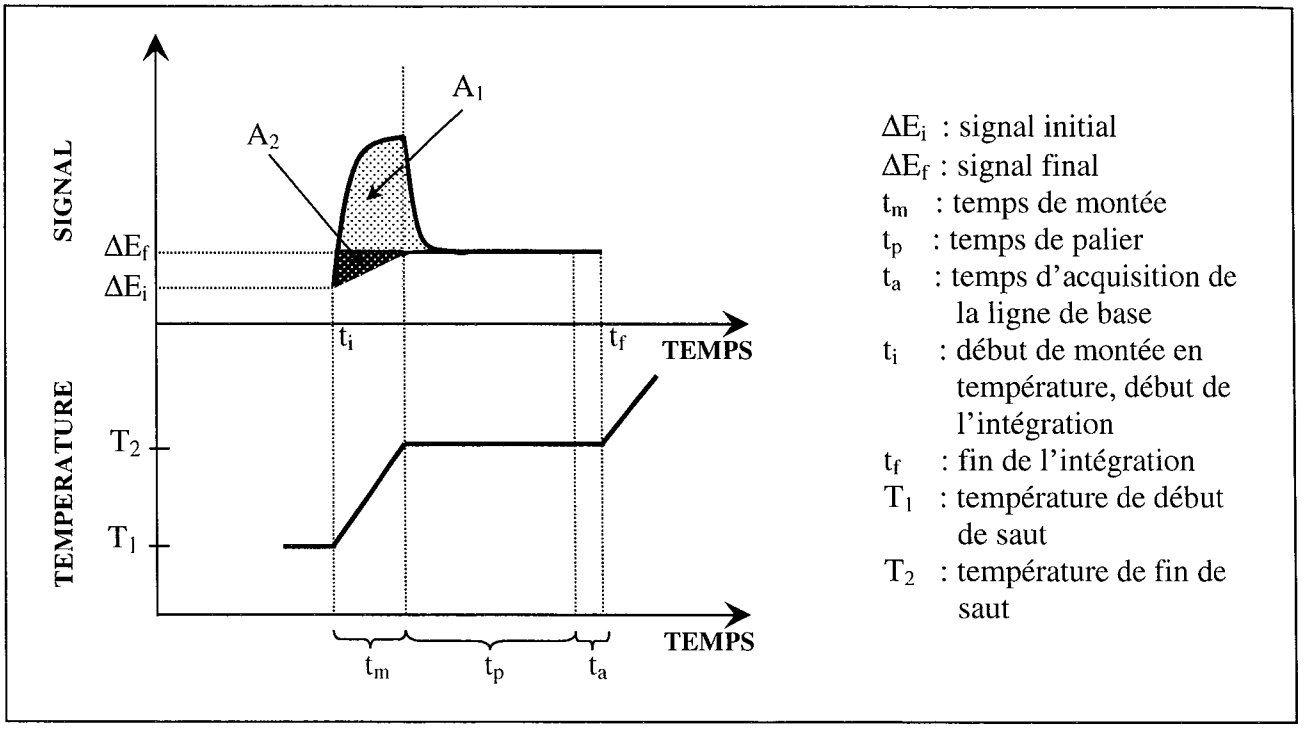


Figure 76 : Intégration du signal calorimétrique sur un saut en température

Nous avons alors :

$$A_1 = \int_{t_i}^{t_f} (\Delta E - \Delta E_f).dt \quad \text{et} \quad A_2 = (\Delta E_f - \Delta E_i).t_m$$

Ainsi, l'aire A_D du pic est obtenue par :

$$A_D = A_1 + A_2 = \int_{t_i}^{t_f} (\Delta E - \Delta E_f).dt + (\Delta E_f - \Delta E_i).t_m \quad \text{et} \quad Q_D = \frac{A_D}{S}$$

avec S, la sensibilité du calorimètre

Les paramètres nécessaires pour la programmation de la manipulation d'un blanc ou d'une mesure sont : les températures initiales et finales, le saut de température, la vitesse de chauffe (directement liée au saut de température, le temps de montée étant fixé à 200 secondes par le constructeur), la masse et la masse molaire (équivalentes à 1 pour un blanc), le nom du fichier, les coefficients d'étalonnage.

Un fichier de données est généré en fin de mesure. Celui-ci contient en particulier les paramètres de la mesure, les valeurs des températures initiales et moyennes pour chaque saut et les quantités de chaleur Q_D correspondantes cumulées d'un saut à l'autre.

- **Mesure avec l'échantillon**

Les échantillons que nous étudions présentent des transformations dont la durée d'équilibre excède souvent 630 secondes. Le logiciel que nous utilisons pour le pilotage du calorimètre et l'acquisition des données impose alors un **test de retour à l'équilibre** du calorimètre et l'acquisition d'une nouvelle ligne de base pour le saut suivant n'est autorisée qu'une fois le retour à l'équilibre atteint. Les paliers isothermes sont maintenant de durée variable, le temps de montée en température étant toujours fixé à 200 secondes.

Au cours des mesures, il est apparu que le signal peut être stabilisé sans être redescendu tout à fait à la ligne de base au cours d'une transformation; dans ce cas, il est nécessaire d'effectuer une correction, par la méthode des trapèzes, des valeurs de la ligne de base en extrapolant cette dernière à partir des lignes de base encadrant la transformation. Cette correction peut se faire manuellement lors du traitement des données ou être géré par l'ordinateur en fin d'acquisition des données.

- **Traitement des données**

Le fichier de données généré au terme de la mesure comporte alors : les paramètres de la manipulation, les températures initiales et moyennes de chaque saut, la durée du palier isotherme, les valeurs des lignes de base successives, les quantités de chaleur Q_E relatives à chaque saut et cumulées en fonction de la température et finalement les capacités calorifiques Cp_E pour chaque saut. Un programme de traitement des données soustrait, pour chaque montée en température, la quantité de chaleur Q_D mesurée lors du blanc à celle obtenue lors de la mesure avec l'échantillon Q_T et calcule ensuite les variations d'enthalpie correspondantes ramenées à une mole d'échantillon.

Nous rappelons que : $Q_E = Q_T - Q_D$ et $\Delta H_{T_1}^{T_2} = Q_E \frac{M}{m} = H_{T_2}^0 - H_{T_1}^0$

où : m et M: respectivement la masse (g) et la masse molaire ($g.mol^{-1}$) de l'échantillon placé dans le creuset de mesure

$H_{T_1}^0$ et $H_{T_2}^0$: respectivement les variations d'enthalpies mesurées aux températures T_1 et T_2 référencées par rapport à la température du premier point de mesure ($J.mol^{-1}$)

Q_E : quantité de chaleur mise en jeu par l'échantillon

Le programme calcule également la capacité calorifique moyenne de l'échantillon pour chaque saut de température. Ces valeurs n'ont de sens qu'en dehors des points de transformation :

$$\overline{C}_P = \frac{H_{T_2}^0 - H_{T_1}^0}{T_1 - T_2} \qquad \text{à} \quad \frac{T_1 + T_2}{2}$$

4. Calorimétrie en programmation continue et linéaire de température

Ce mode de programmation est utilisé essentiellement pour faire des analyses thermiques différentielles qui permettent l'observation des différents pics liés aux transformations lors d'un chauffage ou d'un refroidissement et la détermination des températures de chaque transformation (la température étant maintenant suivie en continu contrairement à la technique décrite

précédemment). Cette méthode est peu précise pour la détermination des variations de capacités calorifiques car, du fait de la dérive progressive de la ligne de base, on ne peut obtenir que des capacités calorifiques apparentes.

a. Appareillage et description du DSC 111

Le calorimètre utilisé est un microcalorimètre DSC111 de marque Setaram. Le bloc calorimétrique est identique à celui décrit précédemment (figure 73). C'est le système de régulation, de programmation et d'amplification qui diffèrent dans ce cas. En effet, la pièce maîtresse de l'installation est le contrôleur CS32 qui gère désormais :

- la programmation et la régulation du four
- l'amplification des signaux analogiques
- l'acquisition et la digitalisation des différents signaux
- le transfert des signaux digitalisés vers un calculateur via une interface.

L'installation comporte également un micro-ordinateur qui transmet les paramètres de la mesure au contrôleur, récupère les données de celui-ci et permet leur traitement. Le chauffage et le refroidissement subambiant sont assurés par un système de modules à effet Peltier. Le logiciel autorise un choix étendu de cycles thermiques par programmation en séquences : montée continue de la température, descente continue, palier isotherme, montée discontinue avec palier.

Les cellules de mesure et de référence, en acier inoxydable, sont composées de deux parties : un bouchon vient se visser sur le corps de la cellule, l'étanchéité de l'ensemble étant assurée par un joint en élastomère.

b. Déroulement et exploitation des mesures

Pour la réalisation d'une manipulation, il est alors nécessaire de définir les paramètres inhérents à l'échantillon (masse, masse molaire, nom du fichier) et pour chaque séquence :

- la température initiale et finale
- les vitesses de chauffage ou de refroidissement
- les durées des paliers isothermes précédant et succédant à toute montée ou descente en température.

Un logiciel couplé au calorimètre permet :

- la lecture et l'écriture des paramètres expérimentaux de la manipulation
- l'acquisition des données brutes notamment le signal calorimétrique et la température en fonction du temps.

Le fichier de données généré en fin de manipulation contient tous les paramètres de mesure ainsi que les fichiers temps, température et signal dont le nombre de points dépend de la fréquence d'acquisition.

La figure 77 illustre le profil du signal calorimétrique en fonction de la température, au cours d'une analyse calorimétrique différentielle continue.

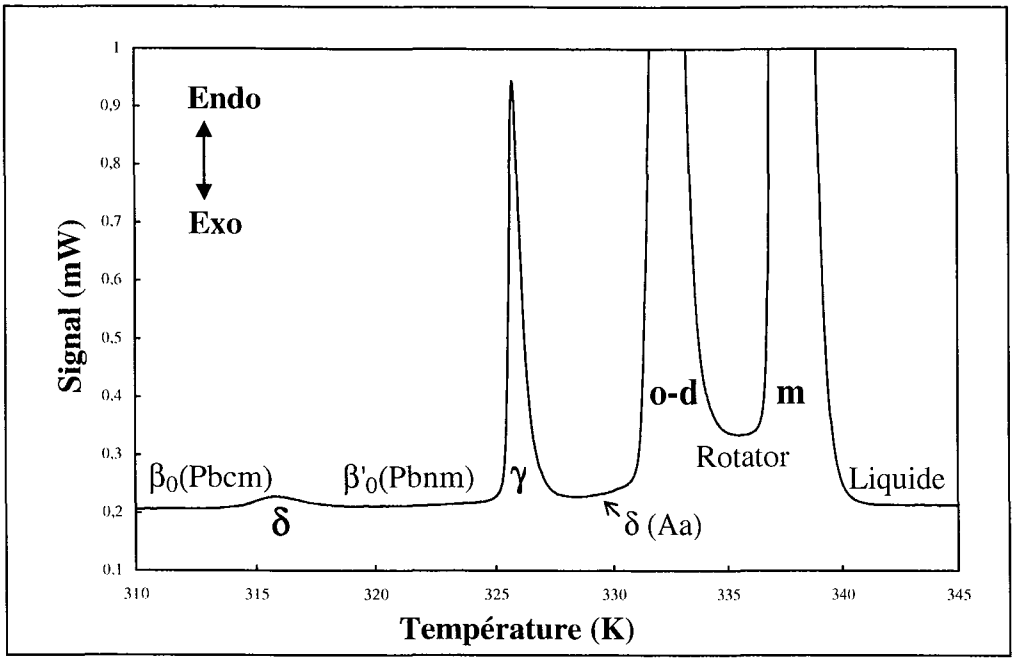


Figure 77 : Profil du signal calorimétrique lors d'une mesure en programmation continue

5. Etalonnage et détermination des coefficients de sensibilité des deux calorimètres

La sensibilité ou coefficient d'étalonnage S de chacun des calorimètres est fonction de la température et permet de relier les quantités de chaleur mises en jeu au signal calorimétrique. Un étalonnage effectué en fonction de la température aboutit à sa détermination : soit par effet Joule, soit en utilisant une substance de référence aux propriétés thermodynamiques parfaitement connues. Ce polynôme est du quatrième degré en fonction de la température comme l'indique le constructeur :

$$S\ (\mu V/mW) = A_0 + A_1T + A_2T^2 + A_3T^3 + A_4T^4$$

a. Etalonnage du microcalorimètre DSC 111 utilisé en programmation continue de la température

- Détermination des coefficients du polynôme de sensibilité

L'étalonnage du microcalorimètre DSC111 a été réalisé par le constructeur par la méthode de l'effet Joule. La sensibilité S est obtenue par la relation suivante : $\int_1^2 P_e.dt = \frac{1}{S} \int_1^2 \Delta E\, dt.$

En mesurant la puissance électrique connue de l'effet Joule et le signal calorimétrique, on en déduit directement S. Les coefficients fournis par la société Setaram sont les suivants :

A_0	= + 9,9066 E+01
A_1	= + 3,5021 E-01
A_2	= – 1,0319 E-03
A_3	= – 1,6267 E-05
A_4	= + 2,8773 E-08

- Détermination des coefficients du polynôme de la correction en température

La conception du capteur calorimétrique ne permet pas de mesurer la température au sein même de l'échantillon or, du fait de l'inertie thermique de l'enceinte calorimétrique et du bloc thermostatique programmable, la température de la cellule est souvent « en retard » par rapport à celle du four. Pour palier à ce décalage de température, il est alors nécessaire d'effectuer une correction sur les températures mesurées en additionnant un terme correctif afin d'obtenir les températures réelles.

Le terme correctif est un polynôme fonction de la température et de la vitesse de chauffe :

$$\Delta T = \underbrace{B_0 + B_1 T}_{\substack{\text{origine thermique} \\ = \text{inertie du calorimètre}}} + \underbrace{B_2 R + B_3 R^2}_{\text{origine cinétique}} \qquad \text{et} \qquad T_{\text{réelle}} = T_{\text{mesurée}} + \Delta T$$

Les coefficients du polynôme fournis par le constructeur sont les suivants :

B_0	$= -0{,}322037$
B_1	$= -2{,}319\ E\text{-}02$
B_2	$= +2{,}5183$
B_3	$= 0$

b. Etalonnage du calorimètre en programmation discontinue de température

L'étalonnage de ce calorimètre est réalisé en utilisant comme substance de référence de l'alumine étalon du « National Bureau of Standard » dont l'évolution des propriétés thermodynamiques (enthalpies et capacités calorifiques) en fonction de la température a été largement étudiée par Ditmars (Ditmars (1982)). Le protocole opératoire est le suivant : la mesure est réalisée en programmation discontinue de température en fonction du temps, sur une plage de température allant de 293,4 K à 422,5 K avec des sauts de température de 1 K, en introduisant l'alumine massive dans des creusets en acier inoxydable sertis. Trois mesures de reproductibilité, en introduisant successivement trois masses d'alumine différentes, ont été mises en œuvre afin de garantir la fiabilité des résultats enregistrés et la précision d'ajustement du polynôme de sensibilité. Les valeurs de la sensibilité en fonction de la température sont obtenues en divisant l'aire du signal calorimétrique enregistré sur un saut de température par la variation d'enthalpie correspondante de l'alumine issue des tables N.B.S (Ditmars (1982)).

Les variations de la sensibilité expérimentale en fonction de la température, superposées à celles calculées après optimisation du polynôme de sensibilité, sont représentées sur la figure 78.

Les différents coefficients du polynôme de sensibilité S, d'ordre 4 en fonction de la température, obtenus par une régression polynomiale des valeurs expérimentales en utilisant la méthode des moindres carrés, sont :

A_0	$= +1{,}53319\ E\text{-}03$
A_1	$= +4{,}55697\ E\text{-}02$
A_2	$= -1{,}05447\ E\text{-}04$
A_3	$= +1{,}09639\ E\text{-}07$
A_4	$= -3{,}43927\ E\text{-}11$

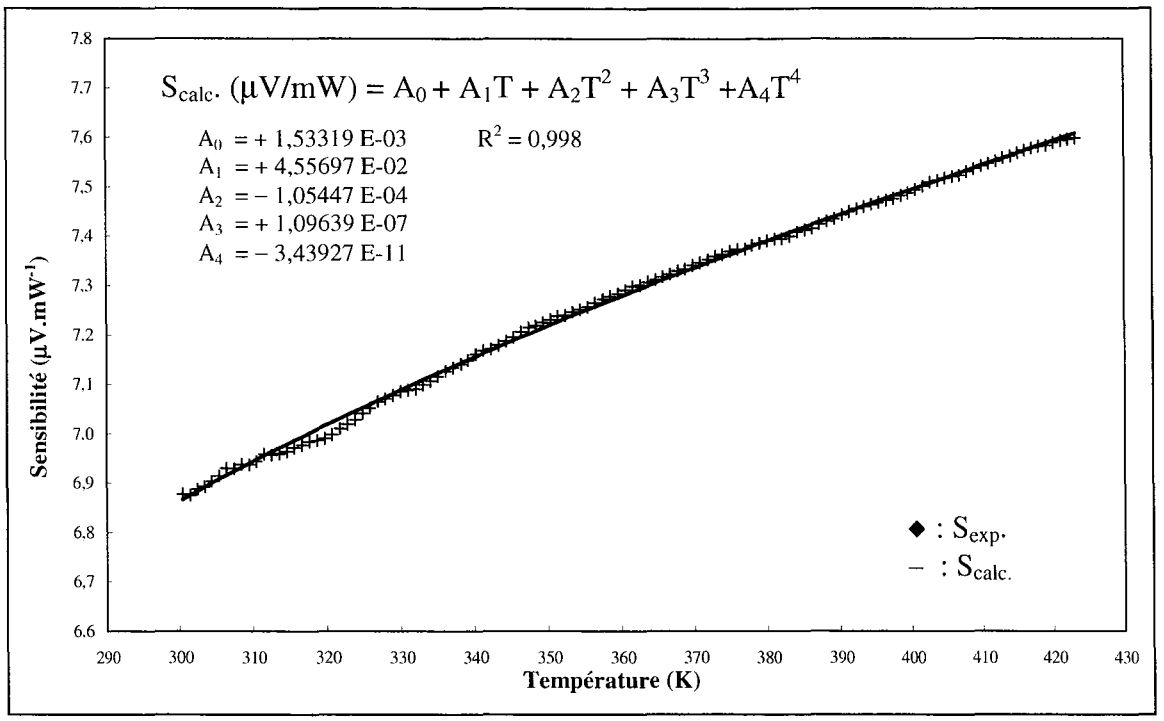


Figure 78 : Courbes de sensibilité expérimentale et calculée en fonction de la température

Remarques : Dans ce cas il n'y a pas de correction en température car, au cours de chaque palier isotherme, la température de la cellule rejoint celle du four et l'ensemble retrouve son état d'équilibre avant toute nouvelle montée en température.

Annexes TE3 : CALORIMETRIE DE MELANGE

1. Principe de la mesure

Les mesures des enthalpies de réaction ou de mélange ont été réalisées à l'aide d'un calorimètre différentiel à flux thermique de type C80d conçu par la société Setaram. Son fonctionnement dérive du principe du calorimètre développé par Tian-Calvet et est similaire à ceux des deux calorimètres utilisés lors des mesures en programmation continue et discontinue de température en fonction du temps, détaillés au cours de l'annexe TE2 précédente. Ainsi, l'enthalpie de mélange, qui se définit comme étant la différence de quantité de chaleur échangée entre les deux cellules (mesure et référence) et l'enceinte calorimétrique au cours du mélange de deux constituants, découle des relations décrites précédemment et s'écrit alors :

$$H^E = \frac{1}{S}\int_{t_1}^{t_2} \Delta E.dt = \int_{t_1}^{t_2} P_{th}.dt = \frac{A}{S}$$

avec : H^E : enthalpie de la réaction de mélange ($J.mol^{-1}$)
ΔE : variation du signal calorimétrique entre les deux cellules et l'enceinte calorimétrique entre les instants t_1 et t_2 (V)
S : sensibilité du calorimètre ($V.s.J^{-1}$)
dt : intervalle de temps (s)
P_{th} : puissance thermique liée à la transformation au sein de la cellule de mesure (W)
A : aire comprise entre la courbe enregistrée du signal calorimétrique ΔE et les axes des temps t_1 et t_2 (V.s)

Dans le cas de la calorimétrie de mélange, l'obtention des enthalpies de mélange s'effectue désormais en une seule expérimentation par introduction des réactifs appropriés dans les cellules de mesure et de référence et la mesure du blanc, relatif à la réponse de l'appareillage et des deux cellules vides, n'est désormais plus nécessaire. En effet, toutes les mesures d'enthalpies de mélange entreprises dans le cadre de cette étude ont été réalisées en régime isotherme ($dT/dt = 0$) et en tant que tel, le terme Q_D défini dans la relation (20) de l'annexe TE2, caractéristique de la dissymétrie des deux cellules et obtenu au cours d'une mesure à vide, s'annule. De même, il ne persiste dans le terme Q_E associé à la réponse de l'échantillon que l'effet de puissance thermique généré par la thermogenèse et la transformation subies par l'échantillon au cours de la réaction de mélange.

Ainsi, les mesures des enthalpies de mélange se déduisent directement de l'intégration du signal calorimétrique et correspondent à l'aire comprise entre la courbe enregistrée du signal calorimétrique ΔE et les axes des temps t_1 et t_2 (t_1 et t_2: bornes de l'intégration) lors de l'expérimentation. Le changement de la ligne de base du signal et la dérive du signal peuvent être négligés en régime isotherme et pour un calorimètre bien équilibré (construction et remplissage des cellules globalement symétriques).

2. Dispositif expérimental et appareillage du calorimètre de mélange

- **Enceinte calorimétrique**

Le calorimètre C80d de Setaram se présente sous la forme d'un cylindre vertical surmontant un socle rectangulaire (figure 79). Le cœur de l'appareil comprend le bloc calorimétrique (3) jouant le rôle de thermostat, à l'intérieur duquel se trouvent deux fluxmètres symétriques (1) et (2) entourant chacune des cellules expérimentales et une sonde à résistance (4) mesurant la température du bloc. C'est dans ce bloc que viennent se placer les cellules dans des puits cylindriques (8) verticaux débouchant à la partie supérieure du calorimètre. Les deux fluxmètres, montés électriquement en opposition, sont constitués de thermocouples connectés en série. Un élément chauffant périphérique (5) et une gaine (6), dans laquelle peut circuler de l'air de refroidissement pulsé par un ventilateur, entourent le bloc thermostaté . Un calorifuge de forme cylindrique (7) vient se positionner autour de la gaine de circulation d'air. En bas de la paroi externe de ce calorifuge, se trouvent des ouïes par lesquelles s'échappe l'air de ventilation. Sur la partie supérieure du bloc calorimétrique, sont fixés deux canons (11) qui constituent une prolongation thermostatée de la zone utile occupée par les cellules. Ces derniers servent de garde thermique et définissent une zone de préchauffage lors de l'introduction des cellules. L'ensemble est fermé par un couvercle (9).

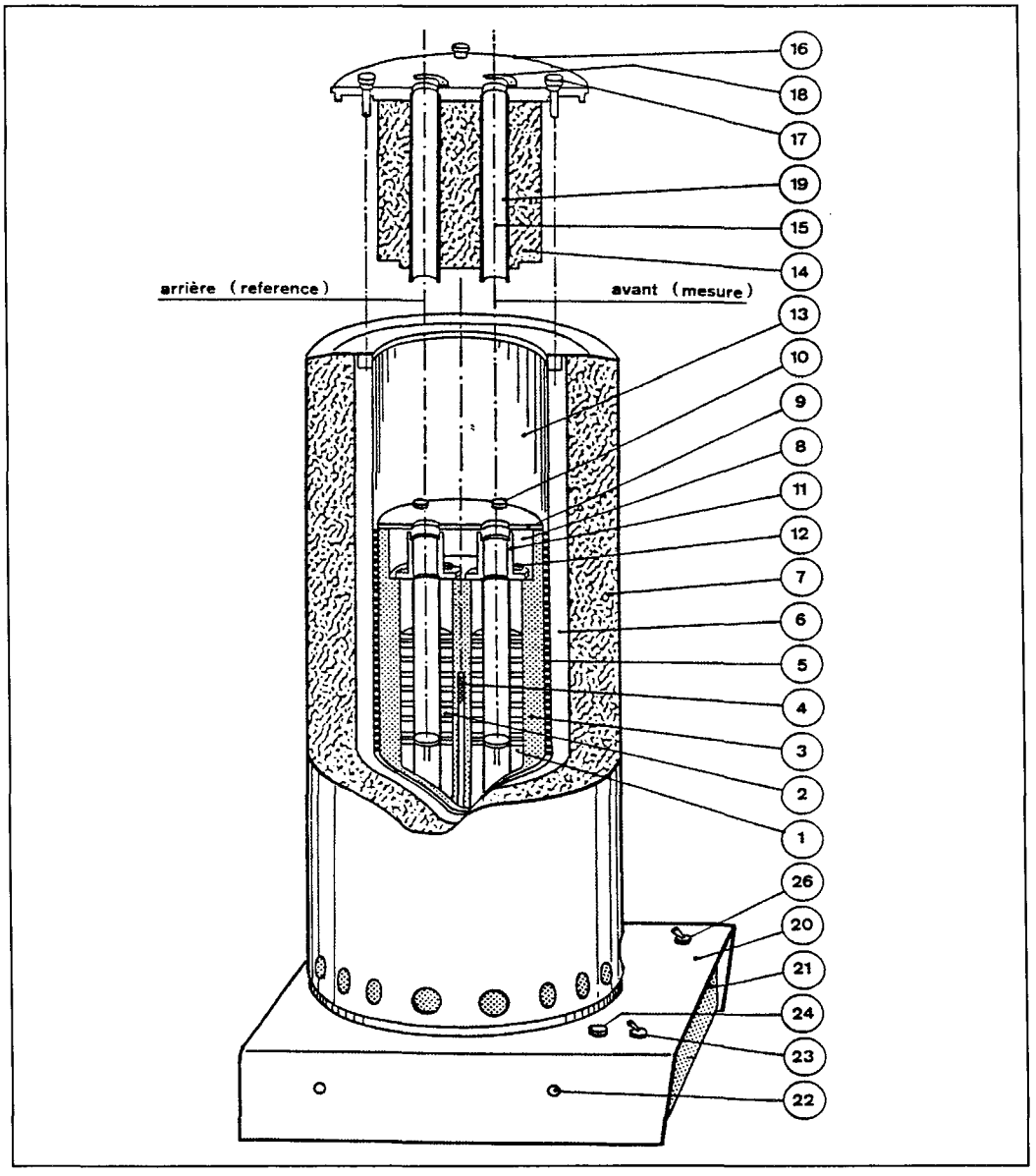


Figure 79 : Vue interne du calorimètre C80d

Un bouchon calorifuge (14) surmonté d'un flasque (16) vient s'emboîter dans la gaine cylindrique afin d'isoler thermiquement le bloc calorimétrique. Ce bouchon est fixé sur le calorimètre grâce à quatre vis (17). Deux puits cylindriques (19) obturés par deux arrêtoirs mobiles (18) et remplis par des bouchons allongés, relient directement le flasque aux canons du bloc calorimétrique. Le socle inférieur comprend un interrupteur (23) commandant le ventilateur situé sous le socle. L'enceinte calorimétrique est fixée au dispositif de retournement par l'intermédiaire de quatre trous (22) percés dans les flancs du socle.

- **Dispositif de retournement**

Il est constitué (figure 80) d'un bâti fixe (30) sur lequel vient prendre appui, par l'intermédiaire d'un axe tubulaire (32), un berceau mobile (31) dont la partie inférieure en forme de fourche s'engage dans le socle du calorimètre auquel elle est fixée par des vis (22). Des roulements (33) permettent à l'axe tubulaire (32) de tourner dans le bâti, lequel soudé à la partie supérieure du berceau (31), l'entraîne dans son mouvement de rotation. Un taquet (35) limite l'amplitude de rotation à un peu plus d'un demi-tour.

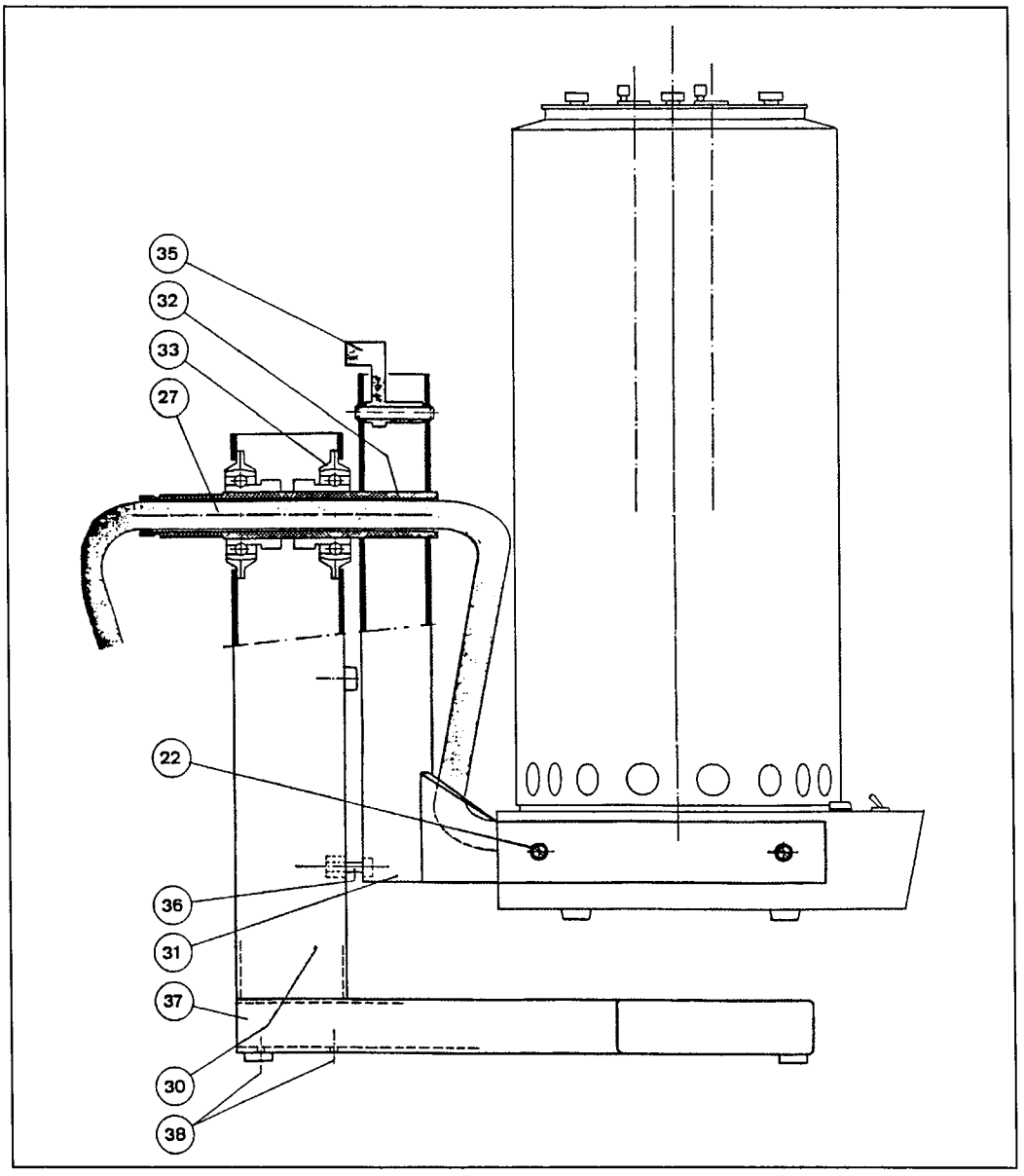


Figure 80 : Dispositif de retournement du calorimètre C80d

- **Cellules calorimétriques**

Les cellules utilisées sont spécifiques au mélange par retournement et s'appliquent aux mélanges de deux liquides (mélange, dilution, réaction chimique, ...) ou à la mise en présence d'un solide et d'un liquide (mouillage, dissolution, ...).

La cellule, réalisée en acier inoxydable et compatible avec la plupart des réactifs, se présente (figure 81) sous la forme d'un corps cylindrique (51) comportant une partie médiane (45) limitée par deux sièges pour joints et deux extrémités filetées. Le corps est symétrique et peut être utilisé indifféremment dans un sens ou dans l'autre. Cette partie médiane reçoit l'un des réactifs (réactif supérieur), en l'occurrence le solvant dans notre série d'expérimentations. Un obturateur supérieur (46) vient serrer un joint en élastomère (44) sur le siège supérieur du corps. La tige de maintient (48), solidaire d'un bouchon fileté (52), permet, une fois vissée au corps, le blocage et l'étanchéité de toute la partie supérieure de la cellule à l'aide d'une tige transversante (53). Un récipient (42) appuyé sur le siège inférieur avec interposition d'un deuxième joint (43) ferme le bas de la cellule. Il est serré par un bouchon inférieur (39) vissé et manœuvrable comme le bouchon supérieur par une tige transversante (41). Ce récipient reçoit le deuxième réactif (réactif inférieur). Un clapet (40) posé sur le récipient inférieur (42) sépare les deux compartiments (45) et (50) contenant chacun un réactif. Ce clapet est surmonté d'un petite quantité de mercure (miroir de mercure) assurant l'étanchéité des deux systèmes au repos du calorimètre. Lors du retournement, le clapet tombe, autorisant ainsi le mélange des deux réactifs. Le mercure et le clapet jouent alors le rôle d'agitateur entretenu par le mouvement d'oscillation du calorimètre.

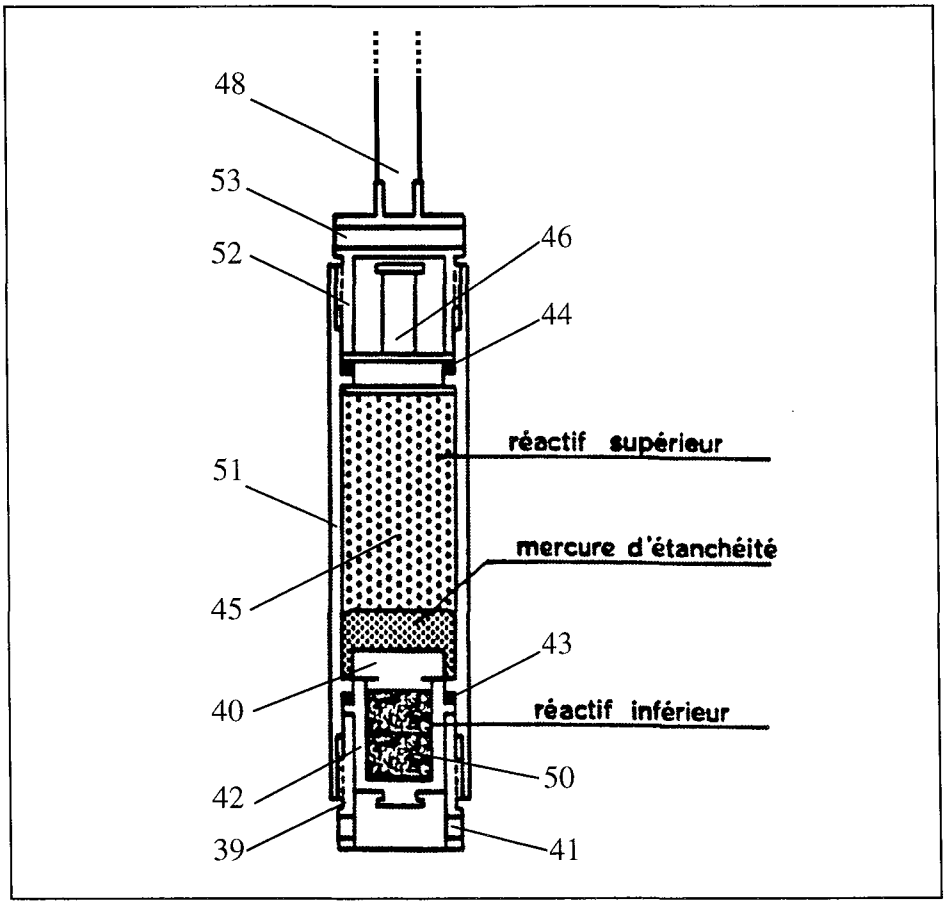


Figure 81 : Cellules calorimétriques utilisées dans la calorimétrie de mélange

Le calorimètre C80 est symétrique avec deux fluxmètres montés électriquement en opposition de façon à annuler l'effet des dérives résiduelles de la température du bloc calorimétrique et des perturbations parasites externes. Cette compensation n'est vraiment efficace que si les deux cellules expérimentales sont parfaitement symétriques. Ce montage symétrique est obtenu en équilibrant du mieux possible les masses de réactifs, de solvant et de mercure dans chacune des cellules expérimentales. La cellule de référence contient des corps non réactifs de même nature que ceux présents dans la cellule de mesure : on utilise alors, le plus souvent, comme échantillon de « référence », le constituant majoritaire de la cellule de mesure en l'occurrence le solvant dans notre cas.

Lorsque les cellules sont introduites dans le calorimètre, on observe généralement un flux important provenant de l'écart initial de température entre les cellules et le bloc et il est conseillé, pour des mesures précises, d'attendre la stabilisation totale du bloc calorimétrique avant d'entreprendre toute expérience calorimétrique. Le flux généré lors de l'introduction des cellules dans le bloc est la combinaison de deux phénomènes : l'équilibre des cellules avec le bloc calorimétrique dont le flux décroît avec la constante de temps propre des cellules et la régulation du bloc à sa température initiale, température perturbée par la quantité de chaleur absorbée.

- **Couplage informatique**

Le calorimètre est couplé avec un ordinateur muni d'un logiciel permettant l'acquisition et le traitement des données. Ce dernier stocke dans un fichier la température du bloc calorimétrique et le flux thermique différentiel discrétisés dans le temps. La fréquence d'acquisition des données est calculée à partir de la durée totale d'expérimentation programmée sur une base d'un maximum de 5000 points. Il est possible de programmer plusieurs modes de variations de la température en fonction du temps sous forme de montées, de paliers isothermes ou de cycles successifs. La vitesse de montée en température s'échelonne entre 0,1 et 2°C/min et entre 0,1 et 9,9°C/H. Le refroidissement s'effectue par ventilation interne d'air ambiant. Un ensemble de programmation-régulation de température permet de contrôler les fluctuations de température en utilisant comme capteur une sonde à résistance de platine placée à la périphérie du bloc calorimétrique La température maximale du four est de 300°C mais il est impératif de ne pas dépasser 220°C, température limitée par le tenue des joints, si l'on utilise des joints en PTFE (Téflon).

3. Exploitation des résultats

Une fois l'expérimentation et l'acquisition effectuées, trois fichiers de données sont mémorisés : l'un rassemble les paramètres expérimentaux de mesure et les deux autres représentent l'évolution de la température et du signal électrique en fonction du temps avec une prise de mesure fonction de la fréquence d'acquisition de la manipulation. Le programme fourni par Setaram permet d'intégrer directement le signal correspondant au flux thermique différentiel, en laissant le libre choix des bornes et des lignes de base d'intégration à l'utilisateur. Par intégration de l'effet thermique généré par la mise en commun des réactifs lors du retournement du calorimètre, on obtient directement l'enthalpie de mélange des deux réactifs en J/g ou en J/mol.

4. Etalonnage

De la qualité de l'étalonnage, dépend la précision et la validité des résultats. Le procédé utilisé est une méthode de substitution, la réponse du calorimètre est comparée à une valeur connue de l'effet thermique produit dans ce dernier. Les deux techniques de détermination des coefficients d'étalonnage ou de la sensibilité S sont l'étalonnage électrique par effet Joule et l'emploi de substances de référence, toutes deux on été amplement décrites au cours de l'annexe précédente relative à la calorimétrie.

L'étalonnage du calorimètre C80d a été effectué par le constructeur grâce à la méthode de l'effet Joule. La sensibilité S du calorimètre ou coefficient d'étalonnage s'exprime, en fonction de la température, par la relation polynomiale :

$$S\ (\mu V/mW) = A_0 + A_1T + A_2T^2 + A_3T^3 + A_4T^4$$

avec les coefficients d'étalonnage suivants :

A_0	= + 3,10867 E+01
A_1	= + 1,75482 E-02
A_2	= – 3,66225 E-04
A_3	= + 1,15962 E-06
A_4	= – 1,46655 E-09

Remarques : Toutes les mesures expérimentales de cette étude étant réalisées en régime isotherme, à une température proche de l'ambiante (23°C), aucun étalonnage en température n'a été nécessaire et les coefficients B_0, B_1, B_2, et B_3 de la correction en température ont été pris comme des valeurs nulles.

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Jean-Pierre GROLIER, Professeur, Université Blaise Pascal, Aubières

Monsieur Jean-Luc DARIDON, Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame BRIARD Anne-Julie

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

«Caractérisations thermodynamique et structurale de mélanges multiparaffiniques synthétiques et réels. Aspects de leur cristallisation».

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **«GENIE DES PROCEDES»**

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

Fait à Vandoeuvre le, 5 décembre 2002

Le Président de l'I.N.P.L.,

L. SCHUFFENECKER

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

CARACTERISATIONS THERMODYNAMIQUE ET STRUCTURALE DE MELANGES MULTIPARAFFINIQUES SYNTHETIQUES ET REELS – ASPECTS DE LEUR CRISTALLISATION

La présence des n-alcanes dans les effluents pétroliers pose un problème pour l'industrie pétrolière, car ils cristallisent, lors d'un abaissement de température, en formant des dépôts solides paraffiniques. La modélisation thermodynamique de la formation de ces dépôts solides repose sur l'écriture des conditions d'équilibre solide/liquide et la performance prédictive de ce modèle dépend du choix, pour chaque phase, de la meilleure représentation possible. Afin de définir le comportement des phases solides paraffiniques, cette étude s'est donc focalisée sur la caractérisation des propriétés structurales et thermodynamiques d'un grand nombre de mélanges synthétiques et réels, de distribution identique à celle des fractions paraffiniques rencontrées, soit dans les bruts pétroliers et les gazoles, soit dans les cires pétrolières et les paraffines.

Dans un premier temps, l'étude de la cristallisation de mélanges n-aires synthétiques, de distribution exponentielle décroissante, a permis de cerner les processus de cristallisation et de mettre en évidence l'influence de paramètres tels que la température, le nombre de n-alcanes et la composition de la distribution sur le nombre de solutions solides cristallines formées.

Dans un second temps, l'étude calorimétrique systématique de n-alcanes purs a abouti à l'établissement d'expressions analytiques simples pour représenter l'ensemble des grandeurs de changement de phase et des capacités calorifiques en phases solide et liquide en fonction de la longueur de chaîne du n-alcane considéré, expressions qui permettent de mettre en évidence des grandeurs d'excès pour les mélanges étudiés. Pour tous les mélanges complexes, on peut conclure que la phase solide ordonnée présente une forte non idéalité, qui dépend des paramètres de la distribution paraffinique (fraction en non n-alcanes, nombre de n-alcanes, allure de la loi de distribution,...), et la phase liquide, un comportement athermique.

Finalement, grâce aux mesures des enthalpies de formation des phases solides des mélanges multiparaffiniques, nous avons testé les aptitudes prédictives du modèle Uniquac adapté, dans la restitution des grandeurs d'excès des phases solides.

THERMODYNAMIC AND STRUCTURAL CHARACTERIZATIONS, CRYSTALLIZATION STUDY OF MULTICOMPONENT PARAFFINIC SYSTEMS

The crystallization of normal paraffin hydrocarbons in middle distillate fuels and petroleum cuts has been shown to be at the origin of real problems for refiners and diesel-fuel consumers in very cold regions. Thermodynamic calculations of paraffinic crude oil crystallization are based on equations of solid/liquid equilibria and their capacity to fit and predict experimental data depend on the choice of the best model for each phase. To understand the behaviour of these solid deposits, the aim of this study is to determine and to compare the structural and thermodynamic properties of a great number of synthetic mixtures and waxes, whose n-alkane molar concentration distributions are similar to that observed in crude and diesel oils or in petroleum waxes.

First, the crystallization study of synthetic mixtures, with decreasing distribution of alkanes (as in paraffinic crude oil) allows to define crystallization process and to underline the influence of parameters, like temperature, length and composition of the distribution, on the number of crystallized solid solutions.

Secondly, n-alkanes calorimetric studies lead to the determination of simple analytical expressions to represent thermodynamic properties (temperatures and enthalpies of phase change, heat capacities of solid and liquid phases) as a function of carbon atom number. These relations allow to bring out the existence of excess properties for paraffinic mixtures. For all synthetic mixtures and waxes studied, the ordered solid phase shows a great deviation to ideality, and the liquid phase, an athermal behaviour.

Finally, the measurement of solid solutions formation enthalpies of multicomponent paraffinic systems permit to test the predictive capacity of the Uniquac model, for the restitution of solid phases excess properties.

Mots-clés : pétrole, n-alcanes, solutions solides multiparaffiniques, cristallisation, analyses calorimétriques et par diffraction des rayons X, enthalpies, capacités calorifiques, modélisation